

JULIO CÉZAR BALARINI

**ESTUDO CINÉTICO DO USTULADO DE ZINCO DA
VOTORANTIM METAIS: MECANISMO NÃO CATALÍTICO
ASSOCIADO À CARACTERIZAÇÃO E À DETERMINAÇÃO
DE TEMPOS DE RESIDÊNCIA**

Tese de Doutorado 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
Outubro / 2009

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

**ESTUDO CINÉTICO DO USTULADO DE ZINCO DA
VOTORANTIM METAIS: MECANISMO NÃO CATALÍTICO
ASSOCIADO À CARACTERIZAÇÃO E À DETERMINAÇÃO
DE TEMPOS DE RESIDÊNCIA**

Autor: Julio César Balarini

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

Tese de Doutorado apresentado ao Programa de
Pós-Graduação em Engenharia Química como parte dos
Requisitos exigidos para a obtenção do título de
DOUTOR EM ENGENHARIA QUÍMICA

Belo Horizonte

Outubro / 2009



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

**“Estudo cinético do ustulado de zinco da Votorantim Metais:
mecanismo não catalítico associado à caracterização e à
determinação de tempos de residência.”**

Julio César Balarini

Tese submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como parte dos requisitos à obtenção do título de **DOUTOR EM ENGENHARIA QUÍMICA**.

1ª TESE APROVADA EM 06 DE NOVEMBRO DE 2009 POR:

.....
Dr. Adelson Dias de Souza
VOTORANTIM METAIS ZINCO

.....
Dr. Marcelo de Matos
DE MATOS CONSULTORIA EM TECNOLOGIAS MINERAL E METALÚRGICA LTDA.

.....
Dr. Roberto Mattioli Silva
TECPLAN CONSULTORIA E PLANEJAMENTO LTDA.

.....
Profa. Maria Elisa Scarpelli Ribeiro e Silva
Dr^a. - DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA/UFMG

.....
Prof^a. Adriane Salum
Orientadora - Dr^a. - DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA/UFMG

À minha família, onde está a minha origem e essência,
e especialmente a Adriane Salum, porque sua presença
se faz notar em cada linha deste trabalho.

“A fala pertence ao tempo; o silêncio, à eternidade”

-Thomas Carlyle-

AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria de agradecer a Deus. Sua onipresença nos faz lembrar que todos somos um.

Minha gratidão especial à professora Adriane Salum, que é meu exemplo de profissional na área educacional e à amiga Adriane Salum, que, pela sua inestimável presença, somente trouxe acréscimos em minha vida.

Ao Departamento de Engenharia Química da UFMG por contribuir pela minha formação profissional.

À Votorantim Metais Zinco, Unidade de Três Marias, por gentilmente colaborar com informações e materiais imprescindíveis para a execução deste trabalho.

À minha amiga Maria José Dias, que durante todo o desenvolvimento deste estudo foi um elo de extrema importância entre empresa e universidade e pelo seu incessante apoio.

Aos Professores Roberto Fernando de Souza Freitas, Maria Elisa Scarpelli Ribeiro e Silva, Tânia Lúcia Santos Miranda, Ricardo Geraldo de Sousa e Cibele Konzen pelo incalculável incentivo e carinho. Saibam que, mesmo indiretamente, suas presenças também estão contidas neste trabalho.

A Ludmila de Oliveira Polli, a Vera Dimar e a Roberto Couceiro Lois pelo importante auxílio e companhia, sem os quais não seria possível a realização dos ensaios experimentais.

Ao Laboratório de Análises Químicas do Departamento de Engenharia Química que, sob a chefia da Profa. Maria Elisa Scarpelli Ribeiro e Silva, sempre estiveram prontos no atendimento ao aluno e na realização das análises químicas.

À minha família, pelo apoio incansável e por me oferecer a liberdade necessária para minhas escolhas.

À minha amiga Helen Christine de Oliveira Curtes que, durante todo o meu doutorado, não poupou esforços em me enviar palavras de carinho e incentivo e de me oferecer seus sentimentos mais elevados.

E finalmente àqueles colegas e amigos que, embora não foram citados, possuem uma valiosa participação.

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi o estudo da lixiviação sulfúrica de concentrado ustulado de zinco, proveniente da Votorantim Metais – Zinco, que envolveu três grandes etapas: uma caracterização completa da matéria-prima antes e após a ustulação, determinação da cinética de lixiviação do concentrado ustulado em meio sulfúrico e o uso do balanço populacional em conjunto com a determinação de tempos de residência como ferramentas de análise do comportamento da extração de zinco em reatores reais. Na etapa de caracterização, a análise de MEV/EDS, em conjunto com a técnica de difração de raios-X, permitiram identificar a presença significativa de esfalerita (ZnS) remanescente e a presença da ferrita de zinco (ZnFe_2O_4) nas amostras de concentrado ustulado, indicando possíveis problemas relativos ao processo de ustulação. As análises das micrografias das seções polidas do concentrado ustulado corroboram o mecanismo de oxidação da esfalerita contendo ferro – (Zn,Fe)S proposto pelos pesquisadores Graydon e Kirk (1988), que é constituído por uma etapa de difusão do ferro para a superfície das partículas, por uma etapa de oxidação simultânea dos sulfetos de zinco e de ferro e por uma etapa de separação das fases ZnO e ZnFe_2O_4 . Os resultados do estudo cinético revelaram que, mesmo em condições muito brandas de lixiviação ($C_{\text{ácido}} = 4 \text{ g.L}^{-1}$ e $T = 30^\circ\text{C}$), a conversão das partículas de concentrado ustulado atinge seu valor máximo nos primeiros cinco minutos de reação, indicando elevada taxa de extração de zinco. A modelagem cinética dos dados das curvas de conversão em função do tempo, utilizando os modelos do Núcleo em Diminuição e de Conversão Progressiva, mostra que, matematicamente, tanto a difusão na camada de cinzas quanto a reação química são etapas que descrevem esses ensaios de lixiviação. Porém, a análise física do processo aponta que a etapa de reação química é a mais adequada para descrever a lixiviação em questão, uma vez que não há a formação de camada de produtos inertes devido à redução do tamanho das partículas em função do tempo (Modelo do Núcleo em Diminuição). Os parâmetros termodinâmicos e cinéticos que representam a lixiviação do concentrado ustulado em meio sulfúrico possuem valores estimados da ordem de: $13,45 \text{ kJ.mol}^{-1}$ para a energia de ativação, $11,07 \text{ kJ.mol}^{-1}$ e $-256,20 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ para a entalpia e entropia aparentes, respectivamente, e $3,00 \times 10^{-2} \text{ cm.s}^{-1}$ para a velocidade da reação química. O concentrado ustulado,

analisado pela ótica de sistemas multiparticulados, é descrito pelo modelo de distribuição granulométrica RRB (Rosin-Rammler-Bennet). Os resultados dessa descrição em conjunto com o equacionamento do balanço populacional e a determinação de tempos de residência mostram que o tempo adimensional para se atingir a conversão máxima das partículas é igual a 6 e que, baseado nesse tempo, são necessários três reatores contínuos de mistura (CSTR) para se atingir o mesmo nível de conversão de um reator de fluxo pistonado.

ABSTRACT

The objective of this work was the study of the sulphuric leaching of roasted zinc concentrate, from Votorantim Metais - Zinco, that involved three great stages: a complete characterization of the raw material before and after the roasting step, leaching kinetic determination of the roasted concentrate in sulphuric acid and the use of the population balance description with the residence time distribution as analysis tools of the behaviour of zinc extraction in real reactors. In the characterization stage, the SEM/EDS analysis, with the X-ray diffraction technique, allowed to identify significant presence of remaining sphalerite (ZnS) and the presence of the zinc ferrite (ZnFe_2O_4) in the roasted concentrate samples, indicating possible problems in the roasting process. The micrographs analyses of the polishing sections of the roasted concentrate corroborate the oxidation mechanism of the iron bearing sphalerite - (Zn, Fe)S proposed by Graydon and Kirk (1988), which is constituted by a stage of iron diffusion into the particles surface, by a stage of simultaneous oxidation of zinc and iron sulphides and by a separation stage of ZnO from ZnFe_2O_4 . The results of the kinetic study had revealed that, even in mild leaching conditions ($C_{\text{acid}} = 4 \text{ g.L}^{-1}$ and $T = 30^\circ\text{C}$), the particles conversion of the roasted concentrate reaches its maximum value among the first five minutes of reaction, indicating a high zinc extraction rate. The kinetic modelling of the of the conversion curves data, using the Shrinking Core and Progressive Conversion models, shows mathematically that both the diffusion in the product layer and the chemical reaction are stages that describe the leaching assays. However, the physical analysis of the process points that the stage of chemical reaction describes better the leaching in question, because does not have the formation of an inert layer of products due to reduction of the particles size in function of time (Shrinking Core Model). The thermodynamic and kinetic parameters that represent the leaching of the roasted concentrate in sulphuric acid have values of the order of: $13,45 \text{ kJ.mol}^{-1}$ for the activation energy, $11,07 \text{ kJ.mol}^{-1}$ e $-256,20 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ for the apparent enthalpy and entropy, respectively, and $3,00 \times 10^{-2} \text{ cm.s}^{-1}$ for the chemical reaction constant rate. The roasted concentrate is described by RRB model (Rosin-Rammler-Bennet) of size distribution. The results of this description with the population balance equations and with the residence time distribution show that the adimensional time to reach the maximum conversion of particles is equal the 6 and based in this time three continuous

reactors of mixture (CSTR) are necessary to reach the same level of conversion of a plug flow reactor.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. ZINCO	5
2.1. USOS	6
2.2. VALOR ECONÔMICO DO ZINCO.....	8
2.3. PRODUÇÃO E DEMANDA MUNDIAIS	8
2.4. ZINCO – VISÃO NACIONAL	10
2.4.1. Reservas	10
2.4.2. Produção de concentrado.....	11
2.5. ZINCO – EXPORTAÇÕES E IMPORTAÇÕES.....	11
2.6. DADOS TÉCNICOS DO ZINCO.....	12
3. PROCESSO DE LIXIVIAÇÃO DE ZINCO	13
3.1. CONCEITOS BÁSICOS	13
3.2. PRODUÇÃO DE ZINCO METÁLICO	19
3.2.1. Processo da jarosita.....	21
3.2.2. Processo da goetita	22
3.2.3. Processo da hematita	23
3.2.4. Circuito silicatado	26
3.2.5. Circuito sulfetado	26
3.2.6. Lixiviação neutra.....	26
3.2.7. Lixiviação ácida.....	27
3.2.8. Precipitação do sulfato básico de ferro (processo da jarosita).....	27
3.2.9. Purificação	28
3.2.10. Eletrólise.....	29
3.2.11. Fundição de zinco.....	29
4. CARACTERIZAÇÃO DE CONCENTRADOS SULFETADOS E USTULADOS DE ZINCO.....	30
4.1. INTRODUÇÃO	30
4.2. METODOLOGIA EXPERIMENTAL	32
4.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	34
4.3.1. Análise química do concentrado de zinco.....	34
4.3.2. Distribuição granulométrica.....	38
4.3.3. Análise do concentrado de zinco antes e após a ustulação.....	38
4.3.4. Análise do concentrado ustulado após a digestão com diferentes ácidos.....	49
4.3.5. Caracterização Morfológica.....	56
4.3.6. Adsorção gasosa de N ₂ – Teoria BET.....	62
4.4. CONCLUSÕES	73

5. REAÇÕES HETEROGÊNEAS ENTRE SÓLIDO/FLUIDO NÃO - CATALÍTICAS	75
5.1. SELEÇÃO DE UM MODELO	77
5.2. MODELO DE NÚCLEO NÃO REAGIDO PARA PARTÍCULAS ESFÉRICAS DE TAMANHO CONSTANTE (MODELO DO NÚCLEO EM DIMINUIÇÃO OU MODELO TOPOQUÍMICO).....	78
5.2.1. Controle da difusão através da camada de fluido	80
5.2.2. Controle de difusão através da camada de cinza	81
5.2.3. Reação química como estágio controlador.....	82
5.3. MODELO DAS PARTÍCULAS ESFÉRICAS QUE DIMINUEM DE TAMANHO (MODELO HOMOGÊNEO OU MODELO DA CONVERSÃO PROGRESSIVA)	83
5.3.1. Reação química como estágio controlador.....	84
5.3.2. Difusão através da camada fluida como estágio controlador	85
5.4. COMBINAÇÃO DAS RESISTÊNCIAS	86
5.5. AVALIAÇÃO DO ESTÁGIO CONTROLADOR DA VELOCIDADE.....	87
5.5.1. Ilustração da avaliação dos mecanismos de reação sólido-fluido.....	88
5.6. TRABALHO EXPERIMENTAL.....	90
5.6.1. Definição das variáveis operacionais para a determinação do mecanismo de reação de lixiviação	90
5.6.2. Níveis operacionais	93
5.7. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	95
5.7.1. Adequação do concentrado ustulado de zinco	96
5.7.2. Preparo da solução lixiviante.....	96
5.7.3. Montagem e execução do ensaio cinético de lixiviação.....	97
5.7.4. Cálculo do percentual de extração	100
5.7.5. Modelagem cinética	102
5.8. RESULTADOS E DISCUSSÃO	103
5.8.1. Ensaio preliminar de lixiviação.....	104
5.8.2. Efeito da velocidade de agitação	110
5.8.3. Efeito da temperatura	114
5.8.4. Efeito da granulometria.....	129
5.8.5. Efeito da concentração do ácido.....	135
5.9. CONCLUSÕES	141
6. SISTEMAS MULTIPARTICULADOS.....	142
6.1. PROCESSOS QUÍMICOS MULTIPARTICULADOS	142
6.1.1. Distribuição Granulométrica.....	143
6.1.2. Distribuição de Tempos de Residência (DTR)	146
6.2. BALANÇO POPULACIONAL.....	159
6.2.1. Formulação matemática.....	160
6.2.2. Balanço populacional aplicado à lixiviação	163
6.3. METODOLOGIA	172
6.3.1. Ensaio de peneiramento a úmido	172

6.3.2.	<i>Simulação dos dados de conversão para sistemas em batelada</i>	173
6.3.3.	<i>Simulação dos dados de conversão para sistemas contínuos</i>	174
6.4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	176
6.4.1.	<i>Determinação da distribuição granulométrica</i>	176
6.4.2.	<i>Balanço populacional para ensaios em batelada</i>	182
6.4.3.	<i>Balanço populacional em sistemas contínuos</i>	191
6.5.	CONCLUSÕES	197
7.	CONSIDERAÇÕES FINAIS	198
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	200
	ANEXO A1. ADSORÇÃO GASOSA EM SÓLIDOS	210
	ANEXO A2. REATOR DE VIDRO ISOTÉRMICO (DIMENSÕES)	217
	ANEXO A3. PROJETO DO ADAPTADOR REATOR/IMPELIDOR DE TEFLON	219
	ANEXO A4. CURVAS CINÉTICAS	221
	ANEXO A5. DEDUÇÃO DO EQUACIONAMENTO DO BALANÇO POPULACIONAL A PARTIR DO MODELO RRB	250
	ANEXO A6. RESOLUÇÃO DO BALANÇO POPULACIONAL NO SOFTWARE MATHCAD (VERSÃO 11.0a)	254
	ANEXO A7. INTERFACE DO PROGRAMA RTD (VERSÃO 3.14.0.0)	257

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Número de minas de zinco por continente.....	8
Figura 2.2 – Produção de concentrados de zinco (milhares de toneladas) por continente (2005).	9
Figura 2.3 – Produção de zinco metálico por continente (2005).....	9
Figura 2.4 – Produção de demanda de zinco (milhares de toneladas) no mundo entre 1970 e 2009 (dados de 2009 referem-se ao acumulado até o mês de julho).....	10
Figura 3.1 – Domínios da estabilidade termodinâmica da água a 1 atm.	15
Figura 3.2 – Diagrama de Pourbaix para o sistema zinco-água a 25°C (considerando a forma ϵ -Zn(OH) ₂).....	16
Figura 3.3 – Diagrama de Pourbaix do ferro em meio aquoso.....	18
Figura 3.4 - Alternativas para o tratamento da solução lixiviada.....	19
Figura 3.5 – Fluxograma Simplificado da Planta de Três Marias/MG.	25
Figura 4.1 – Distribuição de alguns elementos em diferentes frações granulométricas: (a) Zn, (b) Fe, Pb e Cu.	37
Figura 4.2 – Difractogramas das amostras de minério: (a) S1; (b) S1 (ampliada);.....	41
Figura 4.5 - Difractograma do concentrado ustulado de zinco lixiviado com H ₂ SO ₄	50
Figura 4.6 - Micrografia do concentrado ustulado de zinco lixiviado com H ₂ SO ₄ : (a) CaSO ₄ , (b) BaSO ₄ , (c) PbSO ₄ (partículas brancas) e (d) enxofre elementar.....	51
Figura 4.7 - Difractograma do concentrado ustulado de zinco lixiviado com HCl concentrado (tempo = 1h, fração = -43 μ m +37 μ m, temperatura = ponto de ebulição)	52
Figura 4.8 - Micrografia do produto da lixiviação do concentrado ustulado em HCl concentrado (-43 μ m +37 μ m): (a) ZnS (branco) aderido à partícula de enxofre; (b) aglomerado poroso contendo 66,4% m/m de Si, 11,5% Mg, 15,1% Cd e 7,0% Zn.	53
Figura 4.9 - Difractograma do concentrado ustulado de zinco lixiviado com HNO ₃ concentrado (tempo = 1h, -43 μ m +37 μ m, temperatura = ponto de ebulição).	55
Figura 4.10 - Micrografias do concentrado ustulado de zinco lixiviado com HNO ₃ concentrado (-43 μ m +37 μ m): (a) grão poroso de hematita rodeado por partículas contendo traços de Al, Pb e Ca; (b) detalhe de uma partícula contendo traços de Sn (branco).	55
Figura 4.12 - Micrografias de seção transversal de concentrados ustulados (-150# +200#) (a) ampliação $\times 35$ (b) $\times 150$	57
Figura 4.13 - Comparação das imagens de MEV de uma seção transversal (-150# +200#). (a) Imagem por elétrons secundários e (b) Imagem por elétrons retroespalhados.....	58
Figura 4.14 - Três partículas de concentrado ustulado antes da moagem: clara, intermediária e escura. (a) partículas íntegras e (b) seção transversal.....	58
Figura 4.15 - Fotomicrografias por elétrons secundários da superfície da partícula clara em diferentes aumentos. (a) $\times 100$, (b) $\times 1.000$ e (c) $\times 3.500$	60
Figura 4.16 - Representações cristalinas. (a) Sistema Isométrico – Classe Hexatetraédrica (ZnS) e (b) Sistema Hexagonal – Classe Piramidal-Dihexagonal (ZnO)..	61
Figura 4.17 - Fotomicrografias por elétrons secundários da superfície da partícula intermediária em diferentes aumentos. (a) $\times 35$, (b) $\times 350$ e (c) $\times 1.000$	62
Figura 4.18 - Fotomicrografias por elétrons secundários da superfície da partícula escura em diferentes aumentos. (a) $\times 35$, (b) $\times 350$, (c) $\times 1.000$ e (d) $\times 2.000$	63

Figura 4.19 - Micrografia de partículas de concentrado ustulado com tamanhos menores do que $37\mu\text{m}$ ($< 400\#$).....	63
Figura 4.20 - Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio em amostras de concentrado ustulado nas faixas granulométricas (a) -65# +100#, (b) -100# +150#, (c) -150# +200#, (d)-200# +270#, (e) -270# +325# e (f)-325# +400#.....	65
Figura 4.21 - Classificação dos cinco tipos de isotermas de acordo com BDDT (Brunauer, Deming, Deming e Teller). W , massa de gás adsorvida; P , pressão de equilíbrio do adsorvato (gás); P_0 pressão de vapor de equilíbrio de saturação do adsorvato; P/P_0 pressão relativa. A condensação ocorre em $P/P_0 \geq 1$	66
Figura 4.22 - Distribuição da área superficial específica das amostras de concentrado ustulado em função da faixa granulométrica.	67
Figura 4.23 - Dados de adsorção gasosa por nitrogênio, pertencentes à amostra de concentrado ustulado de fração granulométrica -270# +325#, linearizados pela teoria BET.....	69
Figura 4.24 - Regiões linearizadas pela teoria BET da amostra ustulada -270# +325#. (a) 1ª Região com faixa $0,05 \leq P/P_0 \leq 0,15$, (b) 2ª Região com faixa $0,15 \leq P/P_0 \leq 0,35$	69
Figura 4.25 - Nova distribuição da área superficial específica das amostras de concentrado ustulado em função da faixa granulométrica.	71
Figura 5.1 - Estágios da reação não-catalítica entre reagentes fluido (A) e sólido, gerando um produto (B).	78
Figura 5.2 - Representação do modelo do núcleo em diminuição de uma partícula sólida reagindo com um fluido.....	79
Figura 5.3 - Representação do Modelo do Núcleo em Diminuição	79
Figura 5.4 – Representação de uma partícula reagindo segundo o Modelo do Núcleo em Diminuição, supondo a difusão através da camada limite como a etapa controladora.....	80
Figura 5.5 - Representação de uma partícula reagindo segundo o Modelo do Núcleo em Diminuição, supondo a difusão através da camada de cinzas como a etapa controladora. 82	
Figura 5.6 - Representação de uma partícula reagindo segundo o Modelo do Núcleo em Diminuição, supondo a etapa de reação química como controladora.....	83
Figura 5.7 - Representação do modelo da partícula em diminuição (modelo homogêneo).	84
Figura 5.8 - Progresso da reação de uma simples partícula esférica em um meio fluido.....	88
Figura 5.10 – Teste para o modelo do núcleo em diminuição com a reação química como a etapa controladora. (a) equação do modelo em concordância com os dados experimentais; (b) equação apresentando falta de ajuste.....	103
Figura 5.11 – Testes preliminares de lixiviação do concentrado ustulado de zinco ($C_{\text{ácido}} = 20 \text{ g.L}^{-1}$, $T = 30^\circ\text{C}$ e $V_{\text{agitação}} = 840 \text{ rpm}$).....	106
Figura 5.12 – Teste preliminar de lixiviação com barras de erro.....	108
Figura 5.13 – Relação entre a taxa de extração e a velocidade de agitação ilustrando a eliminação da variável agitação em altas velocidades.....	111
Figura 5.14 – Efeito da velocidade de agitação (a) sem barra de erros e (b) com barra de erros. (Granulometria = -100# +150#, $T = 30^\circ\text{C}$ e $C = 4 \text{ g/L}$).....	112
Figura 5.15 - Efeito da temperatura nos ensaios de lixiviação (a) sem barra de erros e (b) com barra de erros. (Granulometria = -60# +100#, $C = 4 \text{ g/L}$ e $V_{\text{agitação}} = 840 \text{ rpm}$)	115
Figura 5.16 – Ensaio de lixiviação da curva de 30°C para tempos superiores a 10 min. Os valores próximos aos dados experimentais são os respectivos valores de conversão.	116

(Granulometria = -60# +100#, C = 4 g/L e $V_{\text{agitação}} = 840$ rpm)	116
Figura 5.17 – Ajuste dos Modelos de Núcleo em Diminuição aos dados experimentais da curva de 30°C. (Granulometria = -60# +100#, C = 4 g/L e $V_{\text{agitação}} = 840$ rpm).....	118
Figura 5.18 – Ajuste dos Modelos de Conversão Progressiva aos dados experimentais da curva de 30°C. (Granulometria = -60# +100#, C = 4 g/L e $V_{\text{agitação}} = 840$ rpm).....	119
Figura 5.19 – Mudança de variável (Modelo do Núcleo em Diminuição) (Temperatura = 30°C, Granulometria = -60# +100#, C = 4 g/L e $V_{\text{agitação}} = 840$ rpm).....	122
Figura 5.20 – Mudança de variável (Modelo de Conversão Progressiva) (Temperatura = 30°C, Granulometria = -60# +100#, C = 4 g/L e $V_{\text{agitação}} = 840$ rpm).....	123
Figura 5.21 – Curvas de linearização para o Modelo do Núcleo em Diminuição – Efeito da Temperatura: (a) Difusão na camada de produto e (b) Reação química.	124
Figura 5.22 – Curvas de Arrhenius para as etapas de difusão na camada de produtos e reação química.	125
Figura 5.23 – Curvas da Teoria do Estado de Transição para as etapas de difusão na camada de produtos e reação química.	128
Figura 5.23 - Efeito da temperatura nos ensaios de lixiviação (a) sem barra de erros e (b) com barra de erros. (T = 30°C, C = 6 g/L e $V_{\text{agitação}} = 840$ rpm).....	130
Figura 5.24 – Curvas de linearização para o Modelo do Núcleo em Diminuição – Efeito da Granulometria: (a) Difusão na camada de produto e (b) Reação química.....	131
Figura 5.25 – Relação entre o tempo para conversão máxima e o raio. (a) Relação linear e (b) Relação quadrática.....	132
Figura 5.26 – Linearização para a determinação do expoente do raio.	133
Figura 5.27 - Efeito da temperatura nos ensaios de lixiviação (a) sem barra de erros e (b) com barra de erros. (T = 30°C, Granulometria = --100# +150# e $V_{\text{agitação}} = 840$ rpm).....	136
Figura 5.28 – Curvas de linearização para o Modelo do Núcleo em Diminuição (reação química) – Efeito da Concentração.....	137
Figura 5.29 – Curva do tempo máximo de conversão das partículas em função do recíproco da concentração hidrogeniônica. A linha tracejada representa regressão linear que passa na origem, enquanto a linha contínua representa a regressão linear sem restrição.	139
Figura 5.30 – Curva $\ln(\tau) \times \ln([H^+])$ para a determinação da ordem de reação.	140
Figura 6.1 - Exemplo de uma série de peneiras padronizadas para peneiramento	144
Figura 6.2 – Representação de uma malha de 5 mesh (5#).	145
Figura 6.3 - Distribuições de tempos de residência teóricos para reatores de mistura perfeita (CSTR) em série. (a) Distribuição cumulativa complementar - $F^*(\theta)$ e (b) Função intensidade - $\lambda(\theta)$	155
Figura 6.4 - Distribuição teórica de tempos de residência ressaltando o efeito de estagnação: (a) Distribuição cumulativa complementar - $F^*(\theta)$; (b) - Função intensidade - $\lambda(\theta)$	156
Figura 6.5 – Representação matemática do balanço populacional.....	160
Figura 6.6 - Distribuição granulométrica do concentrado ustulado de zinco. a) Fração mássica retida em cada peneira. b) Fração mássica cumulativa passante na peneira com abertura $D_{\#}$ ($X(D < D_{\#})$).	177
Figura 6.7 – Linearização da distribuição granulométrica do concentrado ustulado de zinco segundo os modelos GGS, RRB e Sigmóide.....	179

Figura 6.8 – Ajuste dos dados experimentais de distribuição cumulativa aos modelos GGS, RRB e Sigmóide	179
Figura 6.9 – Ajuste dos dados experimentais ao modelo Log-Normal.	180
Figura 6.10 – Efeito da razão sólido-líquido na concentração do agente lixiviante (a) e na conversão (b). ($D_{63,2} = 42,06 \mu\text{m}$, $C_{A0} = 1 \text{ mol.L}^{-1}$)	186
Figura 6.11 – Efeito do tamanho da partícula na conversão. Os valores de $D_{62,3}$ iguais a 10, 50, 100 e 200, do modelo RRB, correspondem aos valores de tamanho médio (μ) de 10,5 μm , 52,3 μm , 104,6 μm e 209,2 μm , respectivamente. ($CV = 1,1$, $C_{A0} = 1 \text{ mol.L}^{-1}$).	188
Figura 6.12 – Efeito do coeficiente de variação da distribuição granulométrica (CV) na conversão ($\mu = 44,0 \mu\text{m}$, $C_{A0} = 1 \text{ mol.L}^{-1}$).....	188
Figura 6.13 – Distribuição do tamanho de partículas do concentrado ustulado de zinco, para diferentes tempos adimensionais de reação (θ), segundo o modelo RRB.	190
Figura 6.14 – Curva de conversão em batelada lixiviação do concentrado ustulado de zinco, em meio sulfúrico, em função do tempo adimensional. (Distribuição RRB com parâmetro $m = 0,91$).....	191
Figura 6.15 – Função distribuição de tempos de residência para reatores de mistura perfeita (CSTR) ($\tau = \theta = 6$).	193
Figura 6.16 – Funções DTR para um sistema de 03 reatores CSTR em série com diferentes razões entre o volume desviado (volume do <i>bypass</i>) e o volume do reator. ($\tau = 6$).....	194
Figura 6.17 – Funções DTR para um sistema de 03 reatores CSTR em série com diferentes razões entre o volume morto e o volume do reator. ($\tau = 6$).....	195

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Principais minerais de zinco.....	6
Tabela 2.2 – Utilidades do zinco.....	7
Tabela 3.1 - Processos para a eliminação de ferro da solução de sulfato de zinco.	21
Tabela 4.1 – Composição química dos concentrados de zinco.	34
Tabela 4.2 – Análise química por fluorescência de raios-X das amostras minerais.	36
Tabela 4.3 – Composição do concentrado ustulado em diferentes tamanhos.	36
Tabela 4.4 – Distribuição de tamanho de particulado dos concentrados de zinco.	38
Tabela 4.5 – Dados de área superficial das amostras de concentrado ustulado utilizando a teoria BET de adsorção.....	67
Tabela 4.6 - Dados da linearização das regiões $0,05 \leq P/P_0 \leq 0,15$ e $0,15 \leq P/P_0 \leq 0,35$	70
Tabela 4.7 - Área superficial do concentrado ustulado e dos concentrados sulfetados e calcinado de silicato de zinco em diferentes frações granulométricas.....	72
Tabela 5.1 - Evidências que são mais consistentes com cada um dos três mecanismos mais comuns de lixiviação.	89
Tabela 5.2 - Variáveis operacionais que contribuem para a identificação de cada um dos mecanismos.	93
Tabela 5.3 - Variáveis envolvidas nos ensaios de lixiviação e seus níveis.	95
Tabela 5.4 – Linearização dos principais modelos teóricos da cinética heterogênea não-catalítica.....	104
Tabela 5.5 – Alguns valores da Distribuição t para $\alpha = 0,05$	108
Tabela 5.6 – Níveis operacionais das variáveis concentração e tempo.	110
Tabela 5.7 – Teste t Emparelhado para a comparação entre curvas de lixiviação em função da velocidade de agitação ($\alpha = 0,05$ e $H_0: \mu_D = 0$).....	114
Tabela 5.8 – Dados das inclinações e de tempos de conversão máxima de partícula para a curva de 30°C.	120
Tabela 5.9 – Novos valores das inclinações e de tempos de conversão máxima de partícula para a curva de 30°C.....	122
Tabela 5.10 – Dados da curva de Arrhenius para as etapas de difusão e reação química.....	125
Tabela 5.11 – Parâmetros de Arrhenius.	126
Tabela 5.12 – Valores de entalpia e entropia de ativação.	128
Tabela 5.12 – Valores das inclinações e de tempos de conversão máxima de partícula para as curvas de extração em função da granulometria.....	131
Tabela 5.13 – Relação entre os valores de τ e raio da partícula.....	132

Tabela 5.14 – Dados da modelagem das curvas de extração para o efeito da concentração do agente lixiviante.....	138
Tabela 6.1 – Modelos utilizados na determinação da distribuição granulométrica.....	147
Tabela 6.2: Parâmetros K e β em função da etapa controladora do processo.....	166
Tabela 6.3: Números adimensionais para o balanço populacional de um sistema em batelada.	167
Tabela 6.4 – Níveis operacionais para a simulação da conversão em sistemas em batelada. ...	174
Tabela 6.5 – Níveis operacionais para a simulação de sistemas contínuos.....	175
Tabela 6.6 – Quadro de linearização dos principais modelos de distribuição granulométrica.	178
Tabela 6.7 – Soma das diferenças quadráticas dos modelos de distribuição granulométrica e os dados experimentais.	181
Tabela 6.8 – Parâmetros estatísticos do concentrado ustulado de zinco (pós-moinho) segundo o modelo RRB.	182
Tabela 6.9 – Parâmetros utilizados no equacionamento do balanço populacional.	184
Tabela 6.10 – Valores de conversão média para reatores em batelada e reatores de mistura perfeita (CSTR) com tempo adimensional e espacial iguais a $\theta = \tau^* = 6$	193
Tabela 6.9 – Valores de tempo médio de residência e conversão média para uma cascata de 03 reatores CSTR em série com desvio (<i>bypass</i>).	195
Tabela 6.12 – Valores de tempo médio de residência e conversão média para uma cascata de 03 reatores CSTR em série com zonas mortas.	196

1. INTRODUÇÃO

O zinco é o 27º elemento mais comum na crosta terrestre. Ele é encontrado na natureza principalmente sob a forma de sulfetos, associados a minerais sulfetados de chumbo (galena -PbS), cobre (calcopirita – CuFeS₂), prata (argentita - AgS) e ferro (pirita – FeS₂). O minério sulfetado de zinco está sujeito a grandes transformações na sua camada mais externa (zona de oxidação), formando óxidos, carbonatos e silicatos. No Brasil, as ocorrências predominantes de zinco são dos minerais hemimorfita (2ZnO.SiO₂.H₂O), calamina (smithsonita - ZnCO₃ - associada a silicatos, especialmente à hemimorfita), willemita (Zn₂SiO₄) e esfalerita (ZnS).

A Votorantim Metais Zinco é responsável por toda a produção nacional de zinco (minérios e concentrados), sendo líder mundial na produção de zinco a partir de minério silicatado. Estão sob seu controle as seguintes unidades: no Brasil, 2 unidades de mineração e beneficiamento (Vazante/MG – maior jazida brasileira de minério silicatado - e Paracatu/MG – minério sulfetado na Mina de Morro Agudo) e 2 unidades metalúrgicas (Três Marias/MG e Juiz de Fora/MG); no Peru, uma metalúrgica (Cajamarquilla - Refinaria de Zinc Cajamarquilla) e participação acionária em uma mineradora (Companhia Mineradora Milpo); na China, uma metalúrgica (Changshu); nos Estados Unidos, 4 metalúrgicas (Houston, Clarksville, Millington e Coldwater). Quinto maior produtor mundial, a Votorantim Metais Zinco possui atualmente uma capacidade de produção de 525 mil toneladas anuais. Na unidade de Três Marias, pioneira no processo eletrolítico para metalurgia do zinco no Brasil, o tratamento do minério de zinco para obtenção do zinco metálico é feito de forma integrada, na mesma planta, a partir tanto dos minérios silicatados quanto dos sulfetados.

O zinco é um metal de larga aplicação pela sua propriedade anticorrosiva sendo utilizado na construção civil, na indústria automobilística, na confecção de eletrodomésticos e na galvanização como revestimento protetor de aços e estrutura, folhas, chapas, tubos, fios e outros.

As primeiras aplicações dos minérios de zinco ocorreram no século XIII, na Pérsia. Os persas utilizavam esses minérios para a manufatura do óxido de zinco que era utilizado na cura das enfermidades dos olhos. A partir dessa data até a Primeira Guerra Mundial, a produção do zinco metálico teve como principal rota a pirometalúrgica. Nesta, o sulfeto de zinco era oxidado e, então, reduzido por carbono a zinco metálico. A rota pirometalúrgica não era uma rota fácil porque a temperatura de

redução era maior que o ponto de ebulição do metal e, por isso, vapores metálicos tinham que ser coletados e condensados rapidamente para evitar a oxidação (Habashi, 1993). Na década de 80, a rota hidrometalúrgica foi desenvolvida e o processo passou a consistir de uma etapa de ustulação do concentrado sulfetado de zinco obtido por flotação, seguida por uma lixiviação e eletrólise para o refino do metal. Essa nova metodologia é até hoje a mais utilizada na fabricação do zinco metálico e seus compostos.

A ustulação é um processo de transformação de sulfetos em óxidos, que ocorre em fornos (ustuladores), operando a temperaturas muito elevadas, em geral variando de 900 a 960°C, em que ar e oxigênio são injetados para promover a oxidação de sulfetos.

No tratamento de concentrados sulfetados de zinco, a ustulação é uma operação fundamental para a rota hidrometalúrgica de obtenção desse metal. Sulfetos, em geral, são de difícil solubilização, o que já não ocorre com os óxidos, que são facilmente extraíveis com ácidos.

Muitos dos problemas associados à lixiviação ustulado de zinco podem ser decorrentes de uma ustulação ineficiente, de forma que, antes de se iniciar a lixiviação, uma caracterização minuciosa dos concentrados sulfetado e ustulado de zinco é imprescindível para se determinar com precisão as espécies presentes e tornar possível uma abordagem adequada para maximizar os resultados obtidos na etapa de lixiviação. Esse conhecimento prévio do material a ser solubilizado pode evitar vários problemas na lixiviação, mas não é garantia de uma operação bem sucedida. A caracterização pode também revelar indícios do comportamento das curvas cinéticas de extração, sendo uma ferramenta fundamental no julgamento da adequação do modelo cinético aos dados experimentais.

A lixiviação consiste na solubilização de espécies de interesse com um solvente líquido, no caso em questão, zinco com ácido sulfúrico. Na extração dessas espécies, componentes indesejáveis são também extraídos, o que requer um controle rigoroso do processo. Uma análise minuciosa do comportamento e da influência de parâmetros operacionais como temperatura, granulometria, intensidade de agitação, tempo de reação, concentração dos reagentes, potencial eletroquímico, dentre outros, no processo de lixiviação, efetuada por meio de um estudo cinético da reação entre as partículas sólidas (minério/concentrado) e a solução lixiviante facilitaria o controle do processo global.

Como a lixiviação é normalmente realizada em vários reatores de mistura dispostos em série, para que a extração metálica ocorra de forma eficiente, deve-se, também, determinar o tempo ótimo que as partículas sólidas devem permanecer em contato com o lixiviante. A essa abordagem denomina-se Distribuição de Tempos de Residência (DTR), sendo este também um método de controle do processo. Sua capacidade de detectar alterações na hidrodinâmica da suspensão dentro dos reatores, identificando problemas como desvios (“bypass”) e zonas mortas, a torna uma ferramenta de prevenção contra possíveis falhas que modificam o resultado final.

Com a união dos dados da cinética de lixiviação com os da determinação de tempos de residência, torna-se possível acompanhar, por meio de modelos, a evolução da conversão das partículas de minério ao longo do processo. Esses dados servem de base para a proposição de melhorias no processo assim como para o projeto e para a manutenção da planta hidrometalúrgica, que resultam em um aumento da produção com redução de custos.

Poucos são os estudos cinéticos de lixiviação que partem do concentrado e vão até o acompanhamento das partículas nos reatores. Tem-se que os estudos cinéticos de lixiviação de minérios de zinco descritos na literatura abordam, em sua maioria, concentrados sulfetados de zinco (esfalerita - ZnS) e silicatados (willemita - Zn_2SiO_4) (Corriou *et al.*, 1988, Veerban *et al.*, 1986 e Abdel-Aal, 2000; Silva *et al.*, 2007), mas não concentrados ustulados e não discutem a determinação do tempo de residência em plantas hidrometalúrgicas de extração de zinco. Normalmente, a determinação do número de reatores de lixiviação em uma indústria acaba sendo empírico e o não conhecimento de toda a cadeia citada impossibilita um controle pleno do processo. A prática atual na maioria das indústrias é a detecção de um dado problema e uma ação corretiva aleatória ou empírica, portanto não direcionada. Nesse sentido, pretende-se, com o presente trabalho, contribuir para o estado da arte, com a adoção de uma abordagem metodológica ainda escassa e não implementada, aplicada a um sistema pouco estudado.

Em face do exposto, o objetivo global deste trabalho foi um estudo completo da lixiviação sulfúrica do concentrado ustulado de zinco da Votorantim Metais Zinco da Unidade de Três Marias (MG). Para tal, os três grandes objetivos foram: a caracterização do concentrado sulfetado e do concentrado ustulado de zinco; a determinação da cinética de lixiviação sulfúrica do material ustulado; e o uso do balanço populacional em conjunto com a determinação de tempos de residência como

ferramentas de análise do comportamento da extração de zinco em reatores reais de mistura em cascata, semelhantes aos utilizados na planta hidrometalúrgica da unidade de Três Marias (MG) da Votorantim Metais Zinco.

As técnicas utilizadas para a caracterização das partículas de ustulado de zinco foram: microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplada a um equipamento de análise de dispersão de energia (EDS), difração e fluorescência de raios-X, espectrofotometria de absorção atômica e método BET para a determinação da área superficial das partículas. Por meio dessas técnicas, foram analisadas a morfologia e a composição química do minério.

Para a determinação da cinética de lixiviação, foram propostos ensaios descontínuos que envolveram as seguintes variáveis: intensidade de agitação, temperatura, granulometria do sólido, concentração do ácido, para diferentes tempos de reação. De posse desses dados, o próximo objetivo foi a verificação da adequação dos modelos cinéticos de núcleo em diminuição e conversão progressiva ao sistema em estudo, estabelecendo a etapa controladora da lixiviação e o equacionamento da conversão das partículas de minério em função do tempo. Por último, foi desenvolvido o equacionamento do balanço populacional para que, em conjunto com as curvas teóricas de distribuição de tempos de residência de reatores de mistura, pudesse ser feita uma análise do comportamento das curvas de lixiviação em função das seguintes variáveis: concentração do ácido, razão sólido-líquido, tamanho da partícula, coeficiente de variação da distribuição granulométrica, número de reatores de mistura em série, razão entre volume desviado (*bypass*)/volume do reator e razão entre volume morto/volume do reator.

O trabalho realizado é aqui apresentado em 8 capítulos. No capítulo 1, é feita uma breve introdução, ressaltando-se a sua relevância e os objetivos propostos. No capítulo 2, são discutidos os principais aspectos desse metal e sua inserção na economia mundial, nacional e estadual. O capítulo 3 trata dos conceitos fundamentais relativos à lixiviação, com enfoque especial no zinco, além de uma breve apresentação do circuito de produção desse metal na Votorantim Metais Zinco – Unidade de Três Marias (MG). O estudo da caracterização, da cinética de lixiviação e o balanço populacional aliado à determinação de tempos de residência são apresentados, respectivamente, nos capítulos 4, 5 e 6. No capítulo 7, são apresentadas as considerações finais sobre o trabalho realizado e no capítulo 8, as referências bibliográficas consultadas ao longo de todo o desenvolvimento do projeto em questão.

2. ZINCO

O zinco, metal de cor branco-azulada, de forma cristalina hexagonal compacta, é o 27º elemento mais comum na crosta terrestre. Ele possui a capacidade de ser reciclado indefinidamente sem perdas em suas propriedades físicas e químicas. Esse metal é relativamente abundante no mundo.

Reservas de zinco são determinadas pela geologia e interações com a economia, tecnologia e política. O termo “reservas” denota somente aquelas que têm sido mapeadas e medidas atualmente e aquelas que podem ser exploradas usando a tecnologia corrente. Aproximadamente 70% do zinco produzido no mundo é originário 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. Hoje, mais de 80% do zinco disponível para a reciclagem é realmente reciclado (IZA, 2005).

O zinco é encontrado na natureza principalmente sob a forma de sulfetos, associados a minerais sulfetados de chumbo, cobre, prata e ferro (em geral, galena, calcopirita, argentita e pirita, respectivamente). O minério sulfetado de zinco está sujeito a grandes transformações na sua camada mais externa, denominada zona de oxidação, formando óxidos, carbonatos e silicatos. As mineralizações ocorrem principalmente nas rochas calcárias que são as hospedeiras usuais de zinco (DNPM, 2000). São conhecidos aproximadamente 55 minerais de zinco, sendo as principais formações apresentadas na Tabela 2.1.

No Brasil, as ocorrências predominantes de zinco são dos minerais hemimorfita ($2 \text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), calamina (smithsonita - ZnCO_3 - associada a silicatos, especialmente à hemimorfita), willemita (Zn_2SiO_4) e esfalerita (ZnS).

O principal processo de produção de zinco é o eletrolítico que consiste na dissolução, em ácido sulfúrico, do óxido, após a ustulação do sulfeto, seguido de um processo de eletrólise, na qual o eletrólito, rico em zinco, entra em células eletrolíticas com anodos de ligas de zinco e catodos de alumínio. O zinco se deposita nos catodos de alumínio, sendo periodicamente retirado para posterior fusão e transformação em placas.

Tabela 2.1 – Principais minerais de zinco.

Mineral	Composição
Esfalerita ou blenda	ZnS
Hemimorfita	2 ZnO.SiO ₂ .H ₂ O
Smithsonita	ZnCO ₃
Calamina	Associação da smithsonita a silicatos, especialmente à hemimorfita
Hidrozincoita	2 ZnO ₃ .3Zn(OH) ₂
Zincita	ZnO
Willemita	Zn ₂ SiO ₄
Wurtzita	(Zn, Fe)S
Franklinita	(Zn, Mn)Fe ₂ O ₄

2.1. Usos

Pela sua propriedade anticorrosiva, o zinco tem larga aplicação na construção civil, na indústria automobilística e de eletrodomésticos, destacando-se o seu uso na galvanização como revestimento protetor de aços e estrutura, folhas, chapas, tubos e fios por meio da imersão ou eletrodeposição. As ligas para fundição (Zamac – zinco/alumínio/magnésio/cobre) são utilizadas em peças fundidas, eletrodomésticos, indústria de material bélico e automobilístico. Latão e bronze (ligas de cobre/zinco com teores de zinco entre 5,0 e 40 %) são usados em acessórios elétricos e outras aplicações. Os laminados têm como principal campo de aplicação as pilhas e baterias. O óxido e pó de zinco são usados em produtos químicos e farmacêuticos, cosméticos, borrachas, explosivos, tintas e papel. O zinco é também utilizado como anodo para proteção catódica do aço ou ferro.

Na Tabela 2.2, são apresentados alguns dos usos tradicionais e inovadores do zinco.

Tabela 2.2 – Utilidades do zinco.

Área	Aplicação
Alimentos/Nutrição	Em fertilizantes, para suprir a deficiência de zinco no solo e aumentar o rendimento das plantações; em suplementos, para a alimentação animal, visando à melhoria de sua saúde e desempenho; em suplementos alimentícios, para a saúde humana.
Construção Civil	Em telhados e coberturas industriais; em construções comerciais e residenciais; nas tubulações de águas pluviais, de aquecimento, de ventilação e de condicionamento de ar.
Segurança	Para aumentar a durabilidade e integridade da infra-estrutura do metal contra a corrosão; diminuir a degradação de pneus veiculares pelos raios ultravioletas.
Baterias	Em computadores portáteis e em telefones celulares.
Proteção Espacial	Os compostos de zinco são usados para proteção da superfície externa dos satélites e veículos espaciais contra extremos de frio/quente.
Varistores	Compostos de zinco são usados em sistemas elétricos para proteção de circuitos contra falhas de energia e raios.
Cabos Submersos	Revestimentos de zinco são usados para proteção de cabos marinhos.

2.2. Valor Econômico do Zinco

O zinco e os produtos que o contêm contribuem em torno de US\$ 40 bilhões para a economia global a cada ano (IZA, 2005). Dada à vasta variedade de indústrias que exploram as propriedades únicas do zinco, não é surpreendente que esse metal apresente uma importância significativa na economia, conforme atestado pelos dados apresentados a seguir:

- a mineração, fundição e refino do zinco contribuem com aproximadamente US\$ 18,5 bilhões para a economia mundial;
- o concentrado de minério de zinco, cuja produção é de aproximadamente 7,5 milhões de toneladas anuais, tem um valor de mercado em torno de US\$ 7,6 bilhões;
- o valor mundial de mercado para o zinco destinado à galvanização está avaliado em US\$ 3,5 bilhões anuais, aproximadamente. A contribuição total da indústria de galvanização para a economia global está em torno de US\$ 7,5 bilhões ao ano;
- o valor de mercado para o óxido de zinco em suas principais aplicações está estimado em aproximadamente US\$ 1 bilhão anual.

2.3. Produção e Demanda Mundiais

Dados referentes à produção e demanda de zinco em nível mundial estão apresentados nas Figuras 2.1 a 2.3.

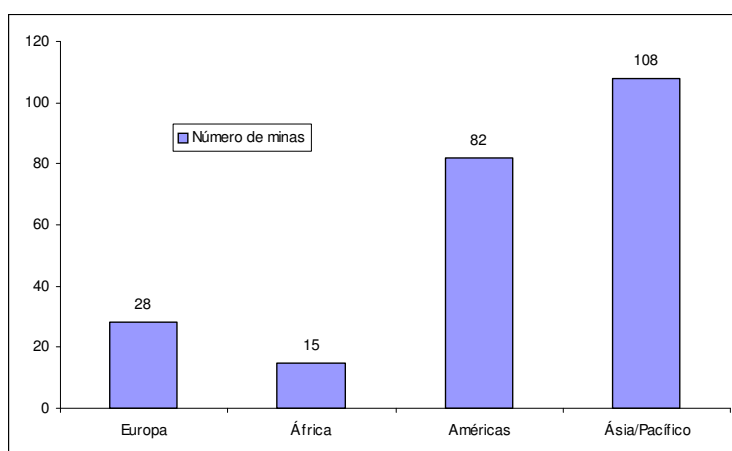


Figura 2.1 – Número de minas de zinco por continente.

Fonte: Brook Hunt (2002).

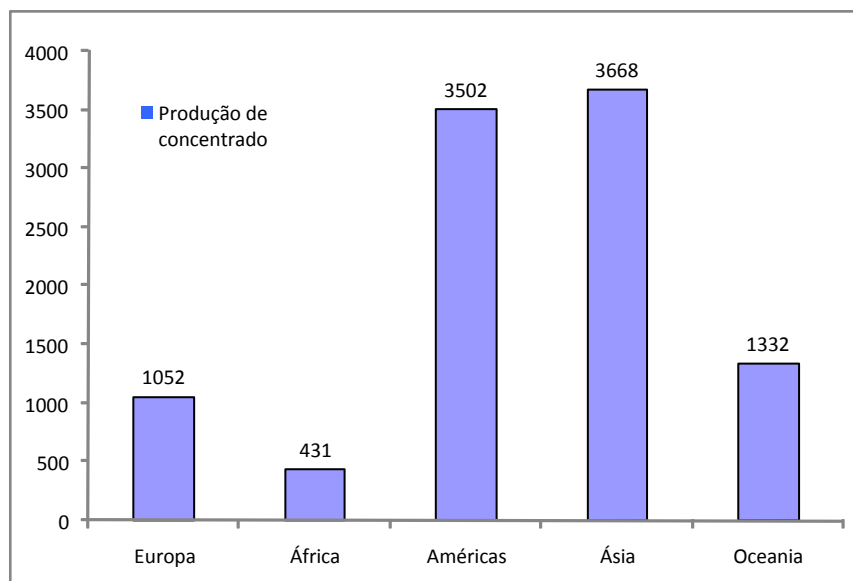


Figura 2.2 – Produção de concentrados de zinco (milhares de toneladas) por continente (2005).

Fonte: International Lead Zinc Study Group – ILZSG (2009).

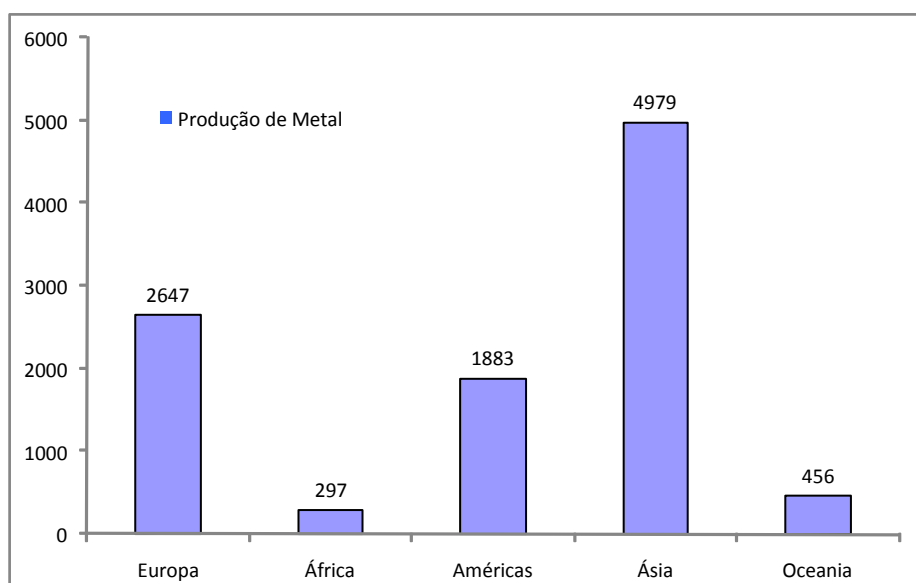


Figura 2.3 – Produção de zinco metálico (milhares de toneladas) por continente (2005).

Fonte: International Lead Zinc Study Group - ILZSG (2009).

O zinco vem ganhando um destaque cada vez maior na economia mundial. O interesse por esse metal cresce a cada ano, o que leva a um aumento na sua produção e demanda. Na Figura 2.4, é apresentada a evolução da produção e da demanda de zinco no mundo.

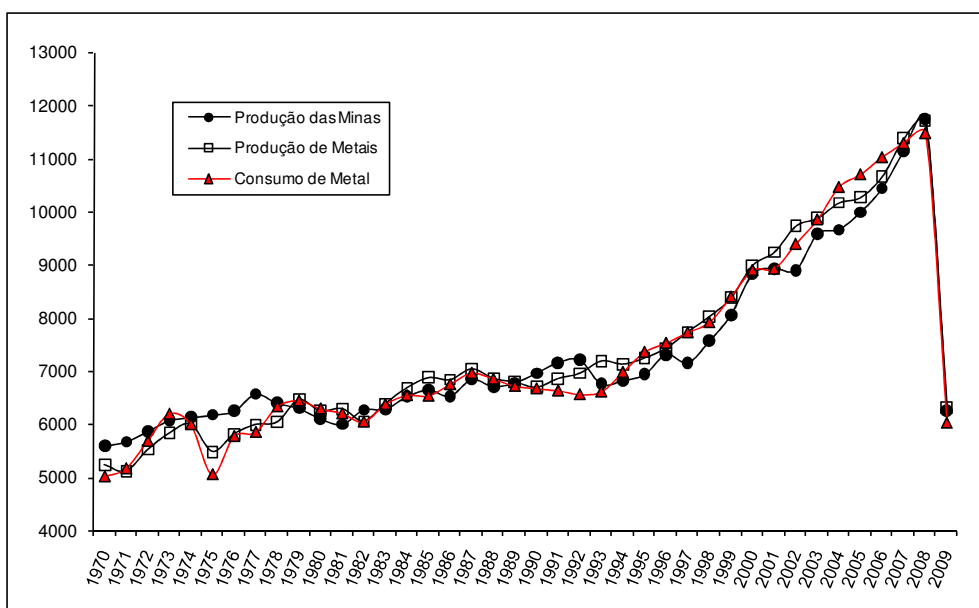


Figura 2.4 – Produção e demanda de zinco (milhares de toneladas) no mundo entre 1970 e 2009
 (dados de 2009 referem-se ao acumulado até o mês de julho).
 Fonte: International Lead Zinc Study Group – ILZSG (2009).

2.4. Zinco – Visão Nacional

2.4.1. Reservas

Em 2005, as reservas brasileiras de minério de zinco oficialmente aprovadas foram da ordem de 38,8 milhões de toneladas, contendo, aproximadamente, 10 milhões de toneladas de zinco (53% de reservas medidas, 12% indicadas e 35% inferidas) (DNPM, 2009). Quanto à distribuição geográfica, 82,5% estão localizadas em Minas Gerais (municípios de Vazante e Paracatu, ambos na região noroeste do estado), 9,0% no estado do Rio Grande do Sul (município de São Sepé), 3,3% no Pará (município de Marabá), 2,1% no estado da Bahia (município de Boquira) e 3,1% no Mato Grosso (município de Rio Branco). Em Minas Gerais, 61% das reservas estão localizadas no município de Vazante e 39% no município de Paracatu. O minério existente nos depósitos de Vazante é do tipo oxidado, constituído de willemita e calamina, com um teor médio de 19,36% de zinco. O minério de Paracatu é do tipo sulfetado, esfalerita, com um teor médio de 4,85% de zinco.

2.4.2. Produção de concentrado

A produção brasileira média de concentrado de zinco em 2005 foi de 168.724 t em metal contido (DNPM, 2009). Em 1984, após a privatização, a Votorantim Metais tornou-se acionária da Mineração Morro Agudo S/A, localizada em Paracatu (MG), juntamente com as empresas Ingá (Masa) e Paraibuna de Metais. Em 1988, a Votorantim Metais assumiu o controle total da Mineração Morro Agudo S/A, passando a ser a única produtora de minério de zinco e de concentrado desse metal no país, produzindo anualmente 525 mil toneladas desse metal (Votorantim, 2009).

2.5. Zinco – Exportações e Importações

As exportações de zinco resumem-se praticamente ao metal primário. A queda de 25,1% verificada em 2007, frente ao mesmo período de 2006, foi fortemente influenciada pela queda do volume exportado do zinco refinado (31,6%). Os preços por sua vez tiveram crescimento de 9,1%. Quanto ao mercado de destino, tem-se que as vendas externas foram absorvidas, principalmente pela Argentina, 32,8%; Bélgica, 21,4%; Itália, 18,8% e Nigéria, 6,3%. Em 2007, foram destinadas ao Peru (1.111 t) e à China (295 t), concentrados de zinco, correspondendo a US\$ 4,0 milhões (DNPM, 2009).

Os fluxos da conta comercial do zinco (minérios e seus concentrados e metal primário) tiveram trajetórias distintas em 2007, quando comparados a 2006. Enquanto as importações registraram alta de 18,4%, as exportações tiveram retração de 25,1%, o que determinou um déficit de US\$ 212,9 milhões, 114,5% a mais que no ano anterior. Na mesma base de comparação, as compras de zinco refinado se destacaram com alta de 43,1%, influenciadas pelo aumento da quantidade (20,9%) e preços (18,6%). Essas importações foram provenientes notadamente do Peru (49,9%) e Argentina (45,1%). O crescimento menos acentuado nas importações de minérios de zinco (9,0%), oriundas basicamente do Peru (98,2%), foi comandado pelo aumento dos preços (27,6%), o que contrastou com o desempenho negativo da quantidade importada (14,7%) (DNPM, 2009).

2.6. Dados Técnicos do Zinco

As propriedades do elemento zinco são (Porter, 1991):

- **Número atômico** – 30
- **Massa atômica** – 65,37 kg/kgmol
- **Densidade (25°C)** – 7.140 kg/m³
- **Ponto de fusão** – 419,5°C (692,7 K)
- **Ponto de ebulição (760 mmHg)** – 907°C (1180 K)
- **Módulo de elasticidade** – 7.10⁴ MN/m²
- **Calor específico (20°C)** – 0,382 kJ/kg.K
- **Calor latente de fusão (419,5°C)** – 100,9 kJ/kg
- **Calor latente de vaporização (906°C)** – 1,782 MJ/kg
- **Capacidade calorífica específica**
 - *sólido* $C_p = 22,40 + 10,5 \cdot 10^{-2} \cdot 1/T$ J/mol.K (T = 298 a 692,7 K)
 - *líquido* $C_p = 31,40$ J/mol.K
 - *gás* $C_p = 20,80$ J/mol.K
- **Coefficiente linear de expansão térmica (policristalino 20 - 250°C)** – 39,7µm/m.K
- **Coefficiente volumétrico de expansão térmica (20 - 400°C)** – 0,89.10⁻⁶ K⁻¹
- **Condutividade térmica: sólido (18°C)** – 113 W/m.K
- **Resistividade elétrica (policristalino a 20°C)** – 5,9 Ω.m
- **Potencial de eletrodo padrão (em relação ao eletrodo de H₂)** – -0,762 V

3. PROCESSO DE LIXIVIAÇÃO DE ZINCO

O presente trabalho visa a um estudo do processo de lixiviação sulfúrica do concentrado ustulado da Votorantim Metais/Zinco - Unidade Três Marias (VMZ-UTM). Sendo assim, serão discutidos alguns aspectos da operação de lixiviação, em especial da lixiviação de zinco em meio sulfúrico, seguidos do processo de produção de zinco na Votorantim Metais Zinco - Unidade Três Marias, objeto deste trabalho.

Lixiviação é o primeiro pré-requisito de qualquer processo hidrometalúrgico, sendo o termo aplicado ao processo de recuperação de uma espécie metálica presente em um dado minério por meio de um solvente seletivo. O processo consiste na transferência de massa entre as fases sólida e líquida, com extração do(s) componente(s) solúvel(is) no solvente. Em geral, a lixiviação é utilizada somente quando métodos já estabelecidos como concentração por gravidade, flotação e fundição não são adequadas ou suficientes ao material que se deseja processar (Gupta & Mukherjee, 1990).

A lixiviação pode ser conduzida em diferentes condições. Ela pode ocorrer em soluções tanto ácidas quanto básicas, sob condições oxidantes, neutras e redutoras, atmosférica ou sob pressão. Utilizando condições apropriadas, pode ser possível dissolver certos compostos metálicos presentes no material de alimentação e também manter alguns materiais inalterados ou convertê-los em espécies sólidas insolúveis, que irão compor os resíduos de lixiviação.

3.1. Conceitos Básicos

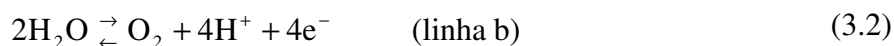
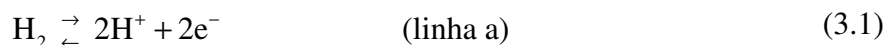
Uma ferramenta de considerável utilidade na hidrometalurgia é o diagrama Eh-pH ou diagrama de Pourbaix. Ele possibilita o conhecimento do comportamento termodinâmico de um sistema aquoso, determinado pelo pH e potencial eletroquímico (Eh) juntamente com as concentrações ou atividades das espécies dissolvidas. Em outras palavras, por esse diagrama, é possível, para uma dada temperatura e força iônica do meio, a identificação das espécies estáveis solúveis e insolúveis em meio aquoso, para valores de pH e Eh fixados.

O pH da solução determina o caráter ácido-base do sistema e é o principal parâmetro que controla a solubilidade das espécies metálicas oxidadas ou hidrolisadas.

Um grande número de processos hidrometalúrgicos é estritamente dependente do controle do pH. O potencial de oxidação ou potencial eletroquímico (Eh) em sistemas aquosos indica as valências ou estados de oxidação do metal e espécies ligantes e, conseqüentemente, se as espécies são solúveis ou não. Todos os metais e ligas e a maior parte dos metais sulfetados devem ser oxidados para que se tornem solúveis e, por isso, muitos processos de lixiviação requerem a adição de um agente oxidante (Gupta & Mukherjee, 1990).

A maioria dos diagramas Eh - pH é construída para a temperatura de 25°C e pressão de 1 atm. Para variações de temperatura entre 15 e 35 °C, não há variações significativas nos diagramas. Quando a pressão parcial dos gases reagentes for baixa, um aumento de pressão de dezenas de atmosferas pode ser ignorado (Pourbaix, 1974).

Nos diagramas Eh - pH, existem duas linhas paralelas, **a** e **b**, mostradas na Figura 3.1, que representam, respectivamente, as condições de equilíbrio da redução da água (ou dos íons H⁺) a hidrogênio gasoso (Equação 3.1) e a oxidação da água a oxigênio gasoso (Equação 3.2) quando a pressão parcial do hidrogênio ou oxigênio é 1atm a 25°C.



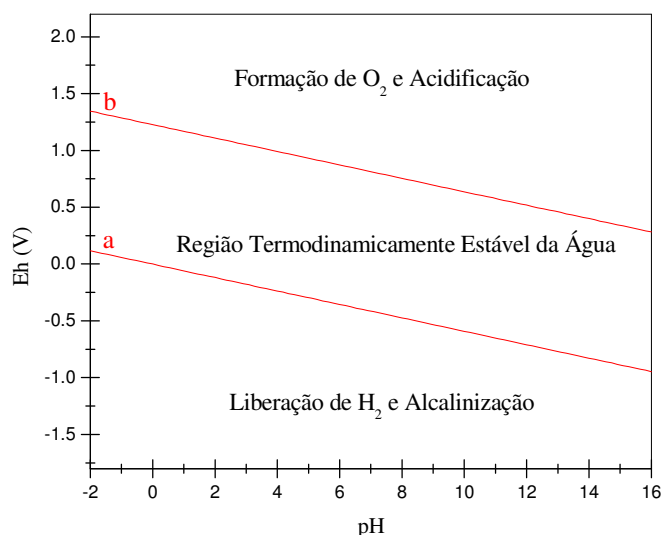
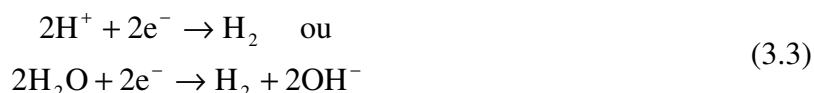


Figura 3.1 – Domínios da estabilidade termodinâmica da água a 1 atm.

Na região abaixo da linha **a**, a pressão de equilíbrio do hidrogênio é superior a 1 atm e, por isso, a água sob pressão atmosférica tende a ser reduzida com a formação de hidrogênio, tornando-se alcalina (Equação 3.3).



Na região acima da linha **b**, a pressão de equilíbrio do oxigênio é superior a 1 atm e, por isso, a água sob pressão atmosférica tende a ser oxidada com a formação de oxigênio, tornando-se ácida (Equação 3.4).



Entre as duas linhas **a** e **b**, as pressões de equilíbrio do hidrogênio e oxigênio estão ambas abaixo de 1 atm. A região entre essas duas linhas é o domínio da estabilidade termodinâmica da água na pressão de 1 atm. Por esse motivo, corresponde a região de ocorrência dos processos de lixiviação.

O diagrama da Figura 3.1 não é válido somente para a água pura, mas também pode ser uma primeira aproximação para a água presente em soluções aquosas diluídas (Pourbaix, 1974).

O diagrama Eh-pH, para o sistema zinco-água, a uma temperatura de 25°C e 1 atm de pressão, é apresentado na Figura 3.2 (Pourbaix, 1974). O zinco, na forma de

óxido bivalente hidratado, encontra-se sob várias formas, como $Zn(OH)_2$ amorfo, α - $Zn(OH)_2$, β - $Zn(OH)_2$, γ - $Zn(OH)_2$ e ε - $Zn(OH)_2$. Dentre essas, as formas mais e menos solúveis, respectivamente, são $Zn(OH)_2$ amorfo e ε - $Zn(OH)_2$, sendo, a última, a única forma de hidróxido considerada no diagrama da Figura 3.2.

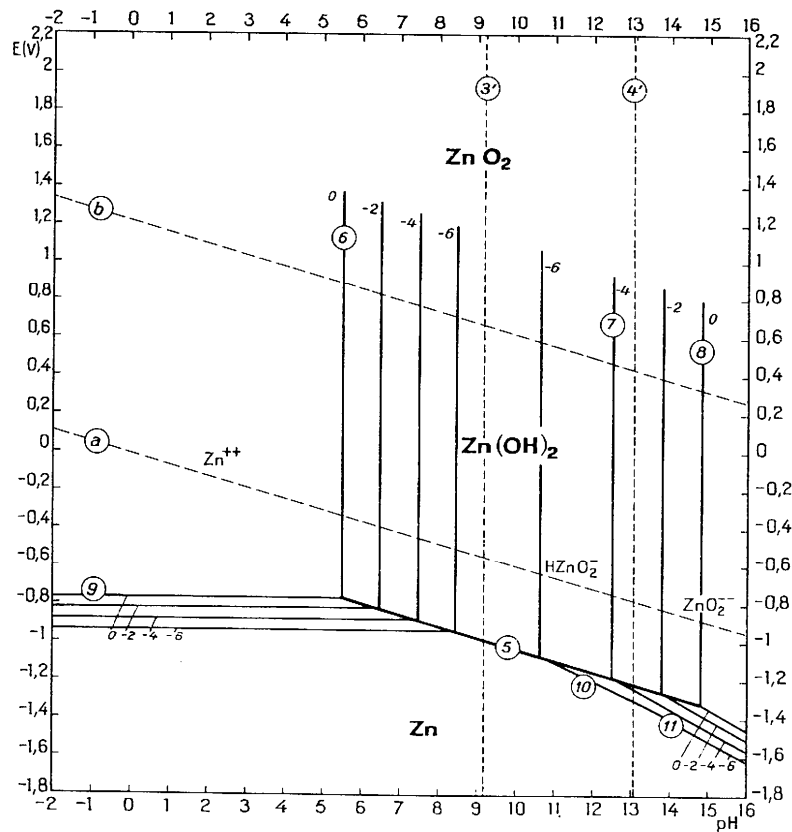


Figura 3.2 – Diagrama de Pourbaix para o sistema zinco-água a 25°C (ε - $Zn(OH)_2$).

Fonte: Pourbaix, 1974.

Cabe ressaltar que o diagrama apresentado (Fig. 3.2) representa somente o sistema zinco-água. Se esse metal estiver complexado com outras substâncias, formando espécies solúveis ou compostos insolúveis, outros diagramas devem ser construídos incluindo essas espécies. O zinco forma complexos com aminas, cianeto, tiocianato, oxalato e cloretos (Pourbaix, 1974).

O zinco metálico não possui domínio de estabilidade em comum com a água (região entre as linhas **a** e **b**). Por esse motivo, ele dificilmente é encontrado na natureza sob a forma metálica, com raras exceções em certas rochas. Sua presença em água e em soluções aquosas é termodinamicamente instável, com tendência à dissolução,

formando gás hidrogênio em meios ácidos, neutros e alcalinos. Essa dissolução torna-se lenta para o zinco puro em presença de ácido sulfúrico, devido à alta sobretensão de hidrogênio do zinco (Pourbaix, 1974).

Considerando o elevado sobrepotencial de hidrogênio do zinco, é possível preparar zinco metálico pela redução de soluções aquosas de sais de zinco. Essa redução é realizada industrialmente por meio de eletrólise de soluções ácidas, como no caso da planta da Votorantim Metais Zinco, ou de soluções alcalinas.

Para análise da lixiviação de zinco, é importante que se conheça, também, o diagrama de ferro, pois este é um dos principais contaminantes do concentrado de zinco e, por isso, os diagramas de zinco e ferro devem ser analisados conjuntamente. Na realidade, conforme já dito, todas as espécies presentes no meio devem ser avaliadas e esse é um complicador na construção do diagrama para a lixiviação de um dado sistema, porque, na maioria das vezes, não se tem conhecimento de todas as espécies presentes. Na Figura 3.3, é mostrado o diagrama Eh x pH para o ferro.

Um exemplo da importância desse diagrama é a adição de um agente oxidante, a pirolusita (MnO_2), na lixiviação de zinco. Conforme pode ser visto na Figura 3.3, em valores de pH mais ácidos e dentro da região de estabilidade da água, o aumento do potencial eletroquímico leva à oxidação dos íons Fe^{2+} para Fe^{3+} . Pode ser ainda observado, pela Figura 3.2, que, nessa mesma região, a espécie de zinco estável em solução é o Zn^{2+} .

Com relação à cinética de lixiviação, tem-se que a taxa depende de alguns fatores como (Habashi, 1993):

Tamanho da partícula – a taxa aumenta com a diminuição do tamanho das partículas dos sólidos. Quanto mais cominuído o material, menor o tamanho das partículas, maior o grau de liberação e maior a área superficial por unidade de massa. No entanto, a moagem não é somente um item oneroso, mas também pode causar problemas de filtração. Partículas extremamente finas, muitas vezes, dificultam a separação sólido-líquido;

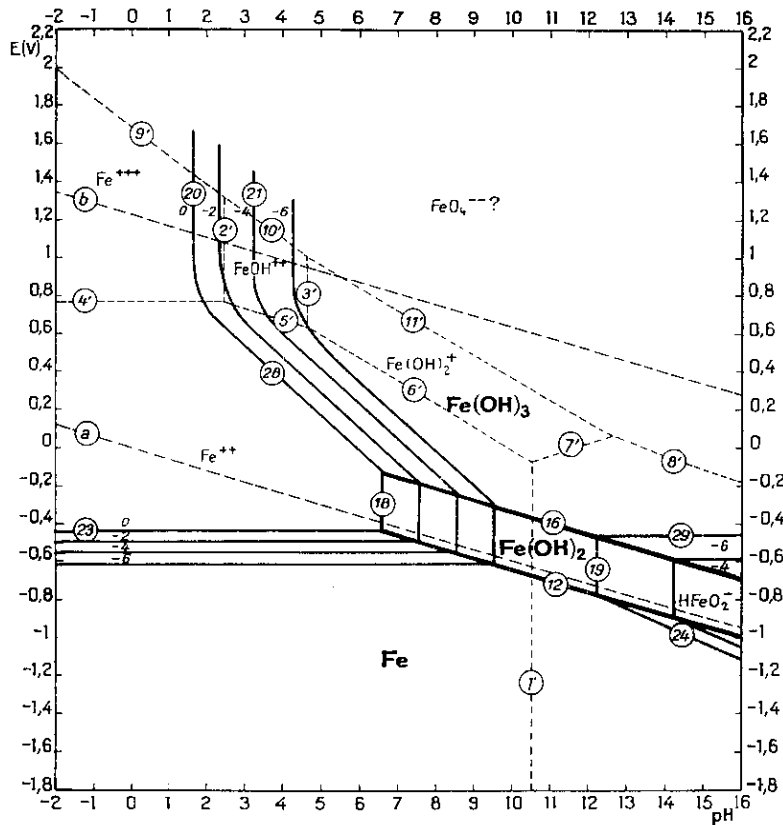


Figura 3.3 – Diagrama de Pourbaix do ferro em meio aquoso.

Fonte: Pourbaix, 1974.

Concentração do agente lixiviante – um aumento da concentração do agente lixiviante aumenta a taxa de lixiviação. Mas isso pode também causar a dissolução de minerais indesejáveis levando ao aumento de impurezas na solução e, conseqüentemente, do consumo de agente lixiviante;

Agitação – o aumento da agitação proporciona a diminuição da espessura da camada limite que envolve a partícula, podendo, na maioria dos casos, aumentar a taxa de lixiviação;

Densidade da polpa – a taxa de lixiviação aumenta com o decréscimo da densidade da polpa (concentração de sólidos por quantidade de agente lixiviante). No entanto, baixas densidades levam à obtenção de soluções diluídas que tornam a recuperação mais difícil. Polpas com alta densidade resultam em soluções concentradas, mas por outro lado, provocam uma elevada erosão do equipamento como bombas, agitadores, etc.;

Temperatura – a taxa de lixiviação, em geral, aumenta, consideravelmente, com a temperatura, se a etapa controladora do processo for a reação química. No entanto, altas

temperaturas podem resultar na dissolução de outros minerais, causando aumento do consumo de reagente e de impurezas na solução.

As curvas cinéticas obtidas em laboratório podem ser usadas para determinar a força da solução lixiviante, o tempo de contato necessário para se obter a extração, a granulometria da alimentação, o consumo de agente lixiviante e outras informações pertinentes.

O fluxo final do processo hidrometalúrgico termina com as operações unitárias de recuperação do metal e compostos, que devem ser tratados por algum processo de separação. Os processos hidrometalúrgicos podem produzir tanto uma corrente diluída quanto um licor concentrado (Gupta & Mukherjee, 1990). Vários métodos para o tratamento das correntes líquidas e licores concentrados são ilustrados na Figura 3.4.

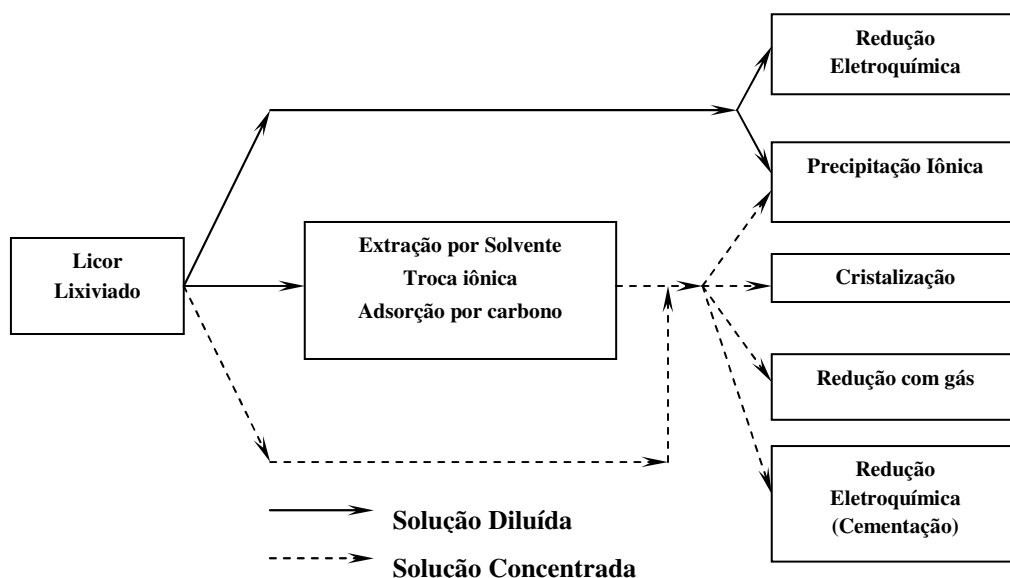


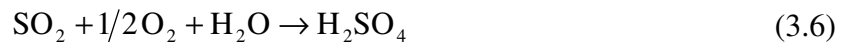
Figura 3.4 - Alternativas para o tratamento da solução lixiviada.

3.2. Produção de Zinco Metálico

Em um fluxograma industrial para a produção de zinco metálico, a esfalerita concentrada é ustulada, lixiviada com H_2SO_4 e submetida à eletrólise. O calcinado obtido pela ustulação em alta temperatura contém predominantemente óxido de zinco, e ainda sulfato de zinco e ferrita de zinco. O sulfato de zinco é solúvel em água e o óxido de zinco se dissolve quando o calcinado é sujeito à lixiviação com ácido sulfúrico diluído em torno de $50^\circ C$ e $60^\circ C$, segundo a reação 3.5 (Gupta & Mukherjee, 1990):



O H_2SO_4 é obtido, em um processo de lixiviação neutra de zinco, por meio da oxidação do SO_2 , produzido na ustulação do concentrado sulfetado, a SO_3 , com o catalisador V_2O_5 a 400°C . O SO_3 é absorvido em H_2SO_4 a 96% para que se possa aumentar sua concentração a 98%. Água não pode ser utilizada no lugar da solução de H_2SO_4 a 96% porque a reação é extremamente exotérmica e ela poderia evaporar. O dióxido de enxofre e o ar devem ser isentos de poeira, secos e pré-aquecidos antes de entrarem na câmara catalítica (Habashi, 1993). O ácido pode, também, ser gerado, durante a eletrorrecuperação do zinco a partir da solução purificada de sulfato de zinco e, também, pela oxidação aquosa de dióxido de enxofre:



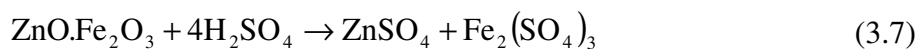
Nesse caso, a reação é lenta, embora seja catalisada pelos íons Fe^{2+} e Mn^{2+} , e além do mais, o ácido produzido não ultrapassa 40%.

A lixiviação do calcinado de zinco com ácido sulfúrico é um processo simples, mas um bom controle é necessário porque junto com o zinco, uma grande quantidade de impurezas, como ferro, arsênio, antimônio, cobre, cádmio, cobalto, estanho, sílica, alumina, etc., entram na solução. A remoção dessas impurezas do licor lixiviado, tanto durante a etapa de lixiviação quanto na etapa de separação, é essencial antes que estas sejam submetidas à eletrólise (Gupta & Mukherjee, 1990).

O método hidrometalúrgico da extração de zinco apresenta alguns problemas. Um deles é a formação de ferrita durante a ustulação. A ferrita retém em torno de 10% do zinco originalmente presente no concentrado, não se dissolve em ácido diluído e, na etapa de separação sólido-líquido sai juntamente com os resíduos. A recuperação de zinco nesses resíduos pode ser alcançada com a lixiviação com H_2SO_4 quente, mas com tais condições uma porção substancial de ferro também se dissolve. O segundo problema é a quantidade de H_2SO_4 produzido, que, em geral, é muito maior que o consumido no processo.

Para os resíduos que contêm a ferrita, processos de lixiviação com ácido quente têm sido desenvolvidos, seguidos por uma precipitação de ferro em uma forma

crystalina fácil de ser filtrada e lavada (Gupta & Mukherjee, 1990). A reação entre a ferrita de zinco e o ácido sulfúrico quente é:



Na Tabela 3.1, estão apresentados os principais processos de tratamento utilizados para a remoção de ferro em solução.

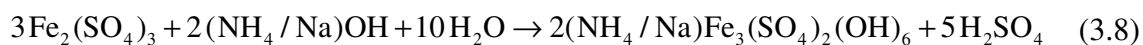
Tabela 3.1 - Processos para a eliminação de ferro da solução de sulfato de zinco.

	Jarosita M[Fe₃(SO₄)₂(OH)₆]	Goetita FeOOH	Hematita Fe₂O₃
Origem	Noruega, Austrália e Espanha	Bélgica	Japão
Cor	Amarela	Vermelha	Vermelha
Fração (massa/massa concentrado)	0,40	0,25	0,18
Composição %			
Fe	25-28	40-45	58-60
Zn	4-6	5-8	0,5-1
S	10-12	2,5-5	3

Fonte: Habashi, 1993.

3.2.1. Processo da jarosita

O processo da jarosita basicamente consiste na precipitação de ferro na forma de $(\text{NH}_4/\text{Na})\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ a partir de uma solução ácida ($\text{pH} < 1,5$), a temperatura de 90 a 100°C, na presença de cátions como NH_4^+ ou Na^+ . Depois que a jarosita é precipitada, o conteúdo de ferro na solução é tipicamente reduzido a $1-5\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ (Gupta & Mukherjee, 1990). As seguintes reações representam as reações de precipitação:



A produção de ácido sulfúrico livre, como mostrado na reação, indica que a solução deve ser neutralizada à medida que a reação progride.

O processo da jarosita possui algumas desvantagens que são: custo de reagentes; grande volume de resíduo; necessidade de lavagens para a remoção de todos os metais nocivos ao meio-ambiente e estocagem sob condições controladas para evitar decomposição. Essas desvantagens podem, no entanto, ser controladas por uma decomposição térmica/hidrotérmica de jarosita para hematita para a produção de ferro e sulfato de sódio/amônio para reciclo na etapa de precipitação da jarosita (Allen *et al.*, 1970).

3.2.2. Processo da goetita

A goetita (FeO.OH) precipita em pH 2-3,5 e em uma temperatura de 70 a 90°C, de acordo com a seguinte reação:



No processo EZ, a concentração de Fe³⁺ na solução é mantida em não mais que 1g.L⁻¹ pela adição de soluções de íon férrico ao vaso de precipitação a uma taxa na qual o íon férrico solúvel não exceda seu limite. No processo “Vieille Montagne” (VM), o licor lixiviante deve ter ferro no estado ferroso e este deve ser oxidado com ar a uma taxa controlada (Gupta & Mukherjee, 1990). A redução do ferro e a formação da goetita ocorrem pela seguinte equação:



Uma maior remoção de ferro pode ser obtida pelo processo VM, mas os níveis de impurezas são os mesmos para ambos os métodos.

Algumas vantagens do processo da goetita são: aplicabilidade para qualquer licor lixiviante ácido, superioridade com relação à remoção de ferro, funcionamento sem a adição de sais de metais alcalinos. Algumas desvantagens recaem na grande

necessidade de neutralizantes e a presença de quantidades consideráveis de cátions e ânions nos precipitados, o que reduz seu valor como subproduto.

3.2.3. Processo da hematita

No processo da hematita, o íon ferro é removido sob a forma de Fe_2O_3 precipitado. Nesse processo, a solução gerada depois da lixiviação ácida a quente dos resíduos de ferrita é primeiramente tratada com H_2S para separar cobre e então neutralizada com calcário para produzir CaSO_4 . A solução remanescente, depois da separação do CaSO_4 , contém Zn, Cd e íons ferrosos. Ferro é removido da solução como hematita pelo aquecimento a 200°C em autoclaves na presença de O_2 , necessário para converter Fe^{3+} para Fe_2O_3 (Gupta & Mukherjee, 1990), segundo a seguinte reação:



Em qualquer processo da hematita, o óxido de ferro é um produto útil como uma fonte de qualidade de ferro.

No processo hidrometalúrgico para a extração de Zn, os licores lixiviantes contêm impurezas como Cu, Cd, Co, Ni, Sb etc. A remoção dessas impurezas da solução de sulfato é necessária antes da eletrólise porque as mesmas interferem no processo de eletrorecuperação e contaminam o produto. Essa remoção é normalmente feita por meio da cementação com zinco metálico de acordo com a seguinte reação:



Nessa equação, Me pode ser Cu, Co, Ni e Cd. A cementação, nesse caso, não age somente como um processo de purificação, mas também como um método de recuperação de metais como Cu e Cd, que estão normalmente presentes em quantidades significativas ($\text{Cu} \sim 0,3\text{g.L}^{-1}$ e $\text{Cd} \sim 0,6\text{g.L}^{-1}$). A remoção dos últimos traços de cobre requer um pequeno excesso de zinco, mas a remoção de cádmio requer um grande excesso de zinco e longa agitação. A cementação é conduzida em um único estágio ou mais, dependendo do grau de pureza desejado para o eletrólito de zinco. No primeiro estágio de purificação, pó de zinco precipita todo o cobre na solução junto com a maior

parte do cádmio e outras impurezas. O segundo estágio completa a remoção do cádmio (Gupta & Mukherjee, 1990).

No processo de cementação, uma pequena quantidade de ativadores eletrolíticos como sulfato de cobre, arsênico e tartarato de antimônio são freqüentemente adicionados para remover impurezas que são difíceis de precipitar. Dependendo do ativador adicionado, a cementação é chamada tanto de “Arsênica” ou “Vieille Montagne” (VM). No processo arsênico, Cu, Co, Ni, As e Sb são precipitados a um pH 4 e alta temperatura (90°C) durante o primeiro estágio, pela adição de pó de zinco e trióxido de arsênio. Cádmio e tálio são separados, no segundo estágio, em pH 3 e temperatura de 70 a 80°C, pelo zinco, usando sulfato de cobre como ativador. No processo VM, Cu, Cd e parte do Ni precipitam durante o primeiro estágio a baixas temperaturas. No segundo estágio, Co e Ni remanescentes precipitam em alta temperatura (90°C) pela adição de pó de zinco, assim como pequenas quantidades de trióxido de antimônio/tartarato de antimônio e sulfato de cobre. A principal desvantagem da purificação arsênica é a sua toxicidade. A purificação por antimônio, por outro lado, é menos tóxica e não requer adição e subsequente remoção dos íons de cobre, reduzindo o consumo de pó de zinco (Gupta & Mukherjee, 1990).

O processo de metalurgia do zinco oriundo da Votorantim Metais/Zinco - Unidade Três Marias, objeto deste trabalho, conforme já mencionado, segue a rota ustulação-lixiviação-eletrólise e pode ser separado em dois circuitos: o silicatado e o sulfetado, representados no fluxograma apresentado na Figura 3.5.

3.2.4. Circuito silicatado

A matéria-prima utilizada no circuito silicatado é proveniente da mina de Vazante (MG) e foi previamente concentrado via flotação e enviado à Unidade de Três Marias. Nessa unidade, o concentrado silicatado é moído e enviado para uma etapa de tratamento onde o zinco é separado dos íons de cálcio e magnésio. Em seguida, a suspensão é filtrada e a torta formada é descarregada e processada nos tanques de lixiviação de minério silicatado. Nessa etapa, a torta gerada recebe a adição de solução lixiviante, promovendo a extração de zinco a partir desse tipo de concentrado. A suspensão ácida é, então, bombeada para um decantador e, neste ponto, o licor formado se integra à Lixiviação Neutra.

3.2.5. Circuito sulfetado

Diferentemente do circuito silicatado, a matéria-prima utilizada no circuito sulfetado possui duas origens distintas: uma estrangeira e outra nacional (Mina de Morro Agudo em Paracatu – MG). Os concentrados sulfetados são processados em ustulador de leito fluidizado tipo “Lurgi” (temperatura entre 900 e 950°C), gerando uma corrente de gás SO₂, que é encaminhada para a planta de ácido sulfúrico. Na ustulação, todos os complexos de sulfeto são transformados em óxidos, que seguem para as etapas de extração do zinco. Nessas, os óxidos são solubilizados com ácido sulfúrico e com a solução exaurida, que retorna das células eletrolíticas. A lixiviação é realizada em duas etapas, uma neutra e outra ácida a quente, sendo todo o zinco solubilizado juntamente com a maior parte das impurezas. O ferro é retirado da solução por meio da precipitação de sulfato básico de ferro (jarosita). Essas etapas são descritas a seguir.

3.2.6. Lixiviação neutra

Quando o concentrado de zinco é submetido à ustulação, parte do ferro combina-se com o zinco e oxigênio, formando as ferritas de zinco, que não são atacadas nas condições dessa etapa, incorporando-se ao resíduo denominado “Polpa da Lixiviação Neutra”. Esse resíduo gerado, além de ferritas, contém excesso de ustulado usado no

ajuste do pH final, bem como parte do ferro precipitado como hidróxido férrico e outras impurezas.

A suspensão gerada é decantada após adição de floculante, sendo que o *overflow* é bombeado para a etapa de Purificação e o *underflow* é bombeado para a etapa de Lixiviação Ácida.

3.2.7. Lixiviação ácida

Nesta etapa do processo, o *underflow* da Lixiviação Neutra (polpa de lixiviação neutra) é submetido a uma lixiviação ácida a quente para recuperação do zinco. Nesse estágio, todo o ferro também é dissolvido. A polpa é enviada para um decantador após a adição de floculante.

Parte do *overflow* retorna para a Lixiviação Neutra com o objetivo de adicionar ferro à suspensão para a retirada de impurezas. A parte excedente do *overflow*, juntamente com o *underflow*, é enviada para a etapa de precipitação de ferro.

3.2.8. Precipitação do sulfato básico de ferro (processo da jarosita)

O ferro solubilizado na etapa anterior é eliminado do circuito por precipitação em meio ácido, na forma de jarosita, à temperatura de 90°C e em acidez de 10 a 20g.L⁻¹ de acidez livre.

O reator de precipitação do ferro recebe o *underflow* e o *overflow* provenientes da Lixiviação Ácida, sulfato de amônio (ou outro reagente alcalino), cal e a lama de pH 7 do setor de recuperação de zinco.

A suspensão formada é filtrada, sendo o filtrado enviado para a Lixiviação Neutra. A torta da precipitação do ferro descarregada é repolpada com água e novamente filtrada. O sólido é disposto no dique de segurança e o filtrado é retornado ao processo de produção.

3.2.9. Purificação

Descobreamento

O *overflow* da Lixiviação Neutra é bombeado para o setor de descobreamento, onde é feita a remoção do cobre (com a adição de pó de zinco) em uma quantidade que ainda deixa em solução o cobre necessário para catalisar a purificação subsequente. Após a adição de zinco em pó, a suspensão é enviada para um decantador, sendo o *overflow* enviado para a primeira purificação (retirada de cobalto e níquel), e o *underflow* filtrado. O filtrado é incorporado à corrente enviada à primeira purificação e o cimento enviado ao setor de recuperação de cobre.

Primeira Purificação

Na primeira purificação, 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.

Segunda Purificação

Nesta etapa, ocorre a retirada do cádmio da solução. A purificação é 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.

Recuperação de cimentos

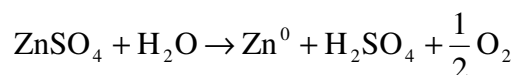
As tortas provenientes da primeira e segunda purificações são repolpadas com as águas das lavagens dos filtros da purificação. Essa polpa recebe solução exaurida, tartarato de antimônio e potássio, sulfato de cobre e pó de zinco, sendo posteriormente aquecida. Essa suspensão é filtrada e o filtrado é incorporado ao circuito pelo decantador do setor de lixiviação de minério silicatado. A torta constitui um resíduo de cobre, cobalto, cádmio e níquel, sendo este estocado em pátio.

A solução purificada entra no circuito convencional de produção de zinco metálico eletrolítico.

3.2.10. Eletrólise

A recuperação de zinco pela eletrólise é consequência da aplicação de corrente elétrica por meio de eletrodos insolúveis, causando uma decomposição do eletrólito sulfato de zinco e a deposição de zinco metálico no catodo. O oxigênio desprende-se no anodo e o ácido sulfúrico é formado pela combinação de íons sulfato e hidrogênio.

Para a produção de catodo de zinco, aplica-se corrente elétrica por meio de catodos de alumínio com contato de cobre, ocorrendo o depósito de zinco metálico no catodo, conforme a equação:



Na eletrólise, a solução de alimentação é preparada a partir da solução neutra concentrada, solução fria e solução exaurida. Essa solução é bombeada para as células eletrolíticas, ocorrendo o processo de produção de zinco metálico. O bombeamento e a preparação da solução de alimentação são feitos em circuito contínuo.

Parte da solução de retorno das células, chamada solução exaurida, é enviada para o processo de lixiviação. O restante da solução é bombeado para as torres de resfriamento, com o objetivo de controlar a temperatura da solução circulante na sala.

3.2.11. Fundição de zinco

Os catodos de zinco são içados e descascados e enviados para o setor de fundição onde são fundidos em fornos de indução usando como fundente o cloreto de amônio. O zinco líquido é moldado como lingote padronizado.

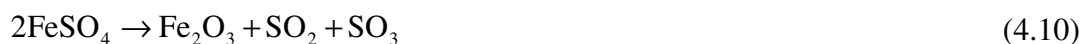
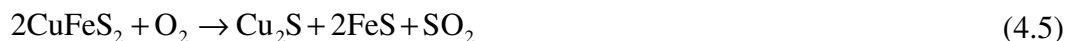
4. CARACTERIZAÇÃO DE CONCENTRADOS SULFETADOS E USTULADOS DE ZINCO

4.1. Introdução

A principal fonte mineral para a produção de zinco é a esfalerita, um mineral sulfetado de zinco (ZnS), presente em uma variedade de depósitos sulfetados (Peng *et al.*, 2005). Ele é encontrado, na natureza, de forma amplamente distribuída, em geral associado a outros minerais como galena (PbS), pirita (FeS₂) e/ou pirrotita (Fe_{1-x}S – hexagonal, Fe₇S₈ – monoclínica), podendo também estar acompanhado de um ou mais sulfetos de cobre ou cobre/ferro (calcopirita (CuFeS₂) ou outros) (Lusk e Calder, 2004). É, também, comum a ocorrência de zinco como uma solução sólida de sulfetos de zinco e ferro ((Zn,Fe)S) – marmatita.

Atualmente, mais de 80% da produção mundial de zinco é realizada a partir de concentrados sulfetados, utilizando o processo de ustulação/lixiviação/eletrolise (Corriou *et al.*, 1988; Elgersma *et al.*, 1993; Chen e Dutrizac, 2004; Harmer *et al.*, 2007). Na etapa de ustulação, o enxofre do ZnS ou do ((Zn,Fe)S) é convertido a dióxido de enxofre (SO₂) e, subseqüentemente, a ácido sulfúrico (H₂SO₄), em uma unidade de recuperação. ZnS é convertido a ZnO, porém, uma fração significativa reage com as impurezas de ferro formando uma estrutura estável na forma de um espinélio, semelhante à franklinita (ferrita de zinco – ZnFe₂O₄) (Chen e Dutrizac, 2004; Xia e Pickles, 1999; Graydon e Kirk, 1988). De acordo com Dimitrov *et al.* (2000), em temperaturas superiores a 850°C, que correspondem às condições da ustulação industrial (900 - 1.000°C em leito fluidizado), as espécies ZnO, Fe₂O₃ e ZnFe₂O₄ são as mais estáveis. Embora, na ustulação, existam problemas de poluição ambiental devido à emissão de SO₂ e à produção de resíduos sólidos ricos em ferro, essa etapa é ainda importante e muito utilizada em circuitos de zinco eletrolítico (Corriou *et al.*, 1988; Elgersma *et al.*, 1993; Chen e Dutrizac, 2004; Harmer *et al.*, 2007).

Çopur *et al.* (2003) estabeleceram as principais reações que ocorrem durante o processo de ustulação de um concentrado sulfetado de zinco típico a 800°C (vide Eqs. 4.1 a 4.15).



Após a ustulação, o calcinado produzido é submetido a uma lixiviação ácida e branda, denominada lixiviação neutra, com a finalidade de se gerar uma solução concentrada de ZnSO_4 a ser purificada, que será, então, enviada à eletrólise (Chen e Dutrizac, 2004). A lixiviação neutra, embora possua uma solução com $\text{pH} \approx 4,0$, recebe essa denominação por ocorrer em um pH mais elevado do que o da etapa de lixiviação subsequente (lixiviação ácida) que é processada em condições mais agressivas (menor valor de pH e temperatura mais elevada).

Conforme já mencionado, temperaturas que variam de 800 a 1.300°C, em uma atmosfera oxidante como a do processo de ustulação, favorecem a formação de ferrita de zinco (ZnFe_2O_4) (Leclerc *et al.*, 2003). Esse composto é um grave problema para o processo hidrometalúrgico, uma vez que sua estrutura é altamente estável, o que o torna insolúvel em ácido sulfúrico diluído, em meios alcalinos e quelantes, sob condições brandas (Leclerc *et al.*, 2003; Xia e Pickles, 1999). No entanto, no processo, faz-se necessário dissolver a ferrita de zinco, evitando assim, a perda do conteúdo de zinco a

ela associada (Elgersma *et al.*, 1993). Junto à dissolução do $ZnFe_2O_4$, tem-se a liberação de ferro, que apresenta um efeito negativo na etapa posterior de cementação (Krauss, 1985). No processo de cementação, pó de zinco é adicionado na solução, com o intuito de se reduzir o nível de impurezas como Ag, Cu, Pb, Ni, Co e Cd, permitindo a produção de catodos de zinco de alta qualidade (Casaroli *et al.*, 2005). Contudo, o ferro dissolvido na lixiviação da ferrita de zinco deve ser removido previamente, o que é feito por precipitação. Os processos de jarosita e goetita são os dois métodos de precipitação mais comuns, que levam à obtenção de precipitados que constituem quantidades consideráveis de resíduo, contendo substâncias tóxicas solúveis como Cd, Pb e As (Graydon e Kirk, 1988; Elgersma *et al.*, 1993). Embora o processo de precipitação de ferro seja uma tecnologia bem estabelecida, até o ano de 1993 nunca foi encontrada uma aplicação para seus resíduos, sendo estes, então, enviados a barragens de rejeitos (Elgersma *et al.*, 1993).

O estudo apresentado no presente capítulo tem, portanto, como principal objetivo determinar fragilidades na etapa de ustulação de um concentrado sulfetado de zinco típico, contendo ferro, por meio da caracterização desse concentrado antes e após a ustulação. O conhecimento da oxidação de concentrados sulfetados de zinco, de impurezas presentes e de transformações de fases durante a etapa de ustulação, assim como a caracterização desse concentrado antes e após a ustulação permitem melhorar o circuito ustulação/lixiviação/eletrolise, evitando problemas na lixiviação e na eletrolise.

4.2. Metodologia Experimental

Cinco técnicas de caracterização foram utilizadas neste estudo: espectrofotometria de absorção atômica (AAS - *Atomic Absorption Spectrophotometry*), difração de Raios-X (XRD - *X-Ray Diffraction*), microscopia eletrônica de varredura (SEM - *Scanning Electron Microscopy*) associada à espectrometria de dispersão de energia (EDS - *Energy Dispersive Spectroscopy*) e espectroscopia de fluorescência de Raios-X (XRF - *X-Ray Fluorescence Spectroscopy*). A técnica de difração de raios-X proporciona informações acerca de compostos abundantes, cristalinos e bem definidos, mas nenhuma informação sobre sua morfologia (Graydon e Kirk, 1988). Conseqüentemente, a microscopia eletrônica acoplada ao EDS é utilizada para complementar a caracterização do concentrado, proporcionando informações acerca de modificações microscópicas, zonas não-reagidas, associações mineralógicas, etc. A espectroscopia de

fluorescência de raios-X (XRF - *X-Ray Fluorescence Spectroscopy*) é utilizada para a detecção qualitativa de elementos presentes em baixas concentrações e que possuem certo impacto na etapa de eletrólise.

No estudo, foram utilizadas amostras típicas de concentrados de zinco, após homogeneização, visando à obtenção de cinco diferentes alíquotas representativas. São elas: uma amostra constituída por uma mistura de três diferentes concentrados sulfetados, provenientes de regiões distintas, denominada MS; três outras amostras, cada uma delas referente a um dos concentrados sulfetados presentes na blenda, denominadas S1, S2 e S3; e uma amostra de produto ustulado denominada U. Todas as amostras são matérias-primas utilizadas na Votorantim Metais Zinco - Unidade de Três Marias.

O calcinado de zinco foi produzido por meio da ustulação de concentrados sulfetados em um ustulador convencional de leito fluidizado (Lurgi), com capacidade para processamento de 10 - 19 ton.h⁻¹ de concentrado. Ar é soprado no ustulador a uma taxa de 21.000 - 27.500 Nm³. h⁻¹, com injeção de oxigênio a uma taxa igual ou superior ao valor estequiométrico necessário para a completa oxidação do sulfeto de zinco presente no concentrado. Dentro do forno, a temperatura é praticamente constante, variando de 900 a 960°C, dependendo da concentração de cobre, chumbo e sílica presentes na alimentação. O *overflow* do forno é enviado a um moinho de bolas. As partículas mais finas (pó) passam através de uma caldeira, ciclones, precipitador eletrostático e são integradas ao *overflow* depois da moagem. Todas as amostras estudadas de concentrados ustulados foram coletadas depois do moinho de bolas.

Inicialmente, uma análise química quantitativa das amostras representativas dos concentrados sulfetados e ustulado foi realizada utilizando-se um espectrofotômetro de absorção atômica (Thermo Electron Corporation, M Series), visando à dosagem dos elementos químicos presentes no material. As amostras foram, primeiramente, tratadas com água-régia (mistura ácida com proporção volumétrica de 3:1 de HCl:HNO₃). Em seguida, foi realizada a caracterização dos concentrados de zinco, antes e após a ustulação, em um difratômetro de Raios-X (Philips) para a identificação dos minerais. Os difratogramas foram obtidos para tamanhos de partículas menores que 37µm (-400#). Sequencialmente, o produto ustulado foi analisado por microscopia eletrônica de varredura associada ao EDS utilizando um equipamento JEOL JSM-5410/NORAN 648C. Uma amostra com fração granulométrica +246µm foi analisada com o objetivo de avaliar os efeitos de ustulação observados macroscopicamente. Amostras com

frações -104 μ m +66 μ m foram analisadas visando à identificação de diferentes estágios de oxidação e da presença de impurezas deletérias que podem interferir nas etapas de lixiviação e eletrólise. Uma caracterização qualitativa, visando também detectar impurezas, foi realizada por um equipamento de fluorescência de Raios-X Philips XRF PW2400. Finalmente, medidas de difração de Raios-X e de MEV/EDS foram realizadas em amostras residuais (fração -43 μ m +37 μ m) obtidas após a digestão dos concentrados ustulados de zinco com três diferentes soluções ácidas: ácido sulfúrico (50% v/v), ácido clorídrico p.a. e ácido nítrico p.a. O objetivo foi tornar possível uma identificação mais detalhada das espécies metálicas presentes nos concentrados ustulados. A digestão desses concentrados permitiu a detecção de minerais minoritários.

4.3. Resultados e Discussão

4.3.1. Análise química do concentrado de zinco

Uma caracterização química dos concentrados de zinco, antes e após a ustulação, foi realizada pela técnica de absorção atômica e os resultados estão apresentados na Tabela 4.1. A amostra referente ao concentrado sulfetado é relativa à mistura dos diferentes concentrados (MS), que representa a alimentação do forno ustulador.

Tabela 4.1 – Composição química dos concentrados de zinco.

Elementos	Concentrado sulfetado de Zn (% m/m)	Concentrado ustulado de Zn (% m/m)
Zn	58	63
Fe	6,0	4,0
Cu	0,4	0,4
Pb	2,5	2,3
Ca	1,2	1,4
Cd	0,4	0,4
Mn	0,4	0,2
S*	28	0,5
Outros	3,1	27,8

* O enxofre foi o único elemento analisado pela técnica de espectrometria de emissão atômica (Plasma de Argônio Indutivamente Acoplado – *Inductively coupled argon plasma (ICP)*). Os dados foram fornecidos pela Votorantim Metais Zinco – Unidade de Três Marias.

Analisando a composição química dos concentrados, nota-se que o teor de zinco, tanto antes quanto após a ustulação, está em torno de 60% em massa. Observa-se também que o segundo elemento mais proeminente nas amostras é o ferro, com teor em torno de 5,0% em massa, seguido de chumbo (aproximadamente 2,4% m/m) e cálcio (aproximadamente 1,3% m/m). A diferença apresentada no balanço de massa dos dois concentrados deve-se à eliminação do enxofre que cede lugar ao oxigênio no processo de ustulação. Uma forma de diminuir essa disparidade seria dispor os resultados da análise em termos dos percentuais dos óxidos presentes. Esse recurso é muito utilizado na área mineral, quando os minerais são compostos oxigenados (Dana e Hurlbut, 1970). Como a maioria dos compostos nos concentrados sulfetados são os próprios sulfetos, optou-se por fazer a representação de ambos os concentrados (sulfetados e oxidado) na forma elementar.

A identificação dos elementos químicos presentes nas amostras estudadas, efetuada por fluorescência de raios X, está apresentada na Tabela 4.2. Foi detectada a presença dos elementos Zn, S, Fe, Si, Al, Cd, Pb, As, Cu, Mn, Ca, K, P, Mg e O em todas as amostras, mas nem todas continham os elementos Sb, Cr, Ti, Cl e Ni. Essa diferença na composição das amostras é decorrente de suas diferentes origens. A ausência desses últimos elementos, especialmente o antimônio, tem um impacto favorável no processo hidrometalúrgico de produção de zinco eletrolítico. O antimônio possui um efeito deletério na etapa de eletrólise; já o níquel, se presente no eletrólito, pode co-depositar junto ao zinco (Ault e Frazer, 1988; Saba e Elsherief, 2000). Um maior detalhamento sobre os efeitos desses elementos na planta hidrometalúrgica de zinco será descrito mais adiante.

Elementos tais como cobre, chumbo e cádmio, detectados em todas as amostras, conforme mostrado na Tabela 4.2, devem ser acompanhados com certa atenção, uma vez que possuem o mesmo comportamento de co-deposição do níquel. A presença de enxofre na amostra U pode ser um indício prévio da existência de fases sulfetadas e/ou sulfatadas que não foram totalmente oxidadas na etapa de ustulação. Um fato a ser ressaltado é a ausência de cromo e cloro na amostra MS, o que provavelmente se deve às proporções utilizadas de cada concentrado, que pode ter levado a não detecção desses elementos. Segundo Graydon e Kirk (1988) e Chen e Dutrizac (2004), a simples presença de ferro no concentrado sulfetado é uma condição suficiente para a formação da ferrita de zinco na ustulação. Portanto, cabe ressaltar que, apesar da técnica de

fluorescência de raios X não ser capaz de determinar a presença ou ausência de minerais, ela permite, a partir de uma análise criteriosa dos elementos detectados no espectro, inferir acerca da possível existência de certas fases como, por exemplo, a ferrita de zinco ($ZnFe_2O_4$). Observa-se, na Tabela 4.2, que o elemento ferro está presente em todas as amostras sulfetadas (S1, S2, S3, MS) assim como na amostra ustulada (U), indicando a possibilidade de ter havido a formação do $ZnFe_2O_4$ na ustulação. Os outros elementos foram qualitativamente detectados pela técnica de espectroscopia de fluorescência de Raios-X. Dependendo da origem do concentrado, Na, Co, F, Ge, Hg, Se e Te apareceram nas amostras analisadas como traços. Na Tabela 4.3 e na Figura 4.1, é apresentada a composição granuloquímica dos principais elementos do concentrado ustulado.

Tabela 4.2 – Análise química por fluorescência de raios-X das amostras minerais.

<i>Elemento</i>	<i>Amostras</i>					<i>Elemento</i>	<i>Amostras</i>				
	S1	S2	S3	MS	U		S1	S2	S3	MS	U
Zn	x	x	x	x	x	Mn	x	x	x	x	x
S	x	x	x	x	x	Ca	x	x	x	x	x
Fe	x	x	x	x	x	K	x	x	x	x	x
Si	x	x	x	x	x	P	x	x	x	x	x
Al	x	x	x	x	x	Mg	x	x	x	x	x
Sb	NI*	x	x	x	NI	O	x	x	x	x	x
Cd	x	x	x	x	x	Cr	NI	x	x	NI	x
Pb	x	x	x	x	x	Ti	NI	x	x	x	x
As	x	x	x	x	x	Cl	x	x	NI	NI	NI
Cu	x	x	x	x	x	Ni	NI	NI	x	x	x

* NI – elementos não identificados.

Tabela 4.3 – Análise química por espectrofotometria de absorção atômica do concentrado ustulado em diferentes tamanhos.

Fração Granulométrica (μm)	Zn	Fe	Pb	Cu
-210 +149	66,01	3,70	1,91	0,37
-149 +105	64,00	4,47	1,49	0,39
-105 +74	65,06	5,22	1,16	0,41
-74 +53	64,62	5,62	1,19	0,44
-53 +44	64,57	5,60	1,21	0,45
-44 +37	66,15	5,73	1,25	0,48

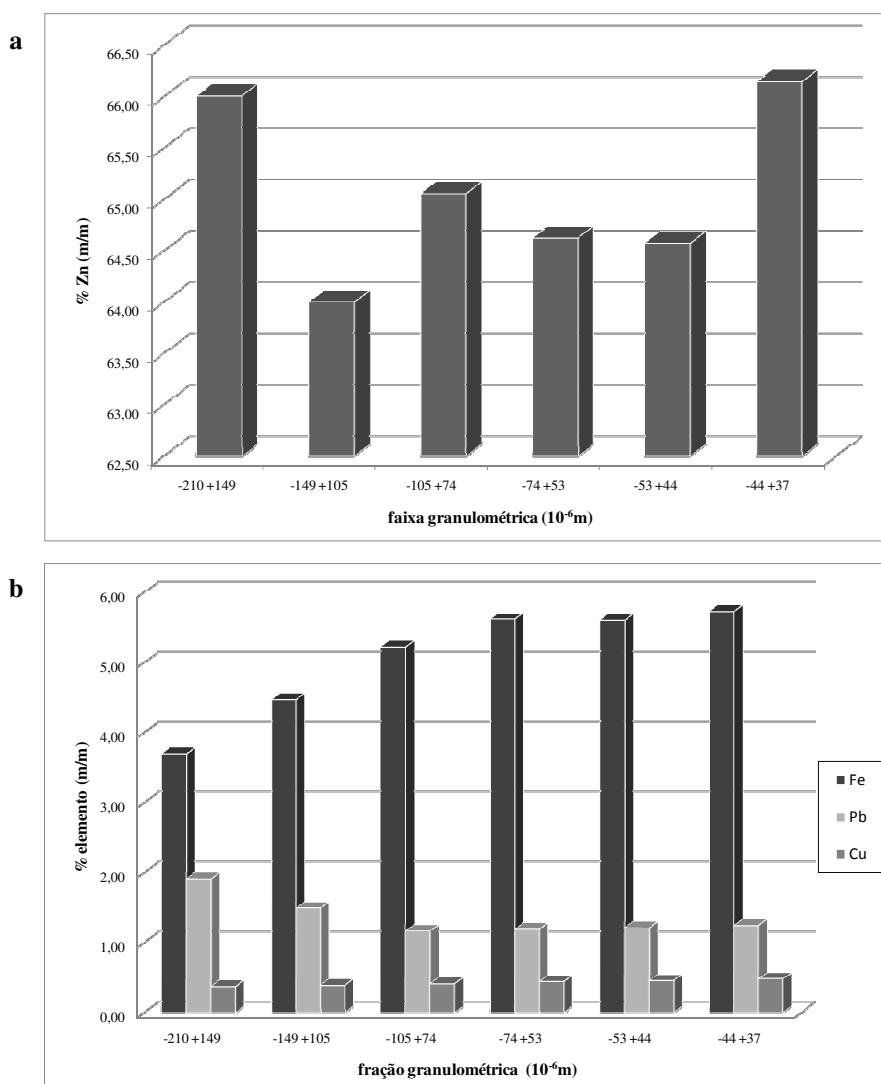


Figura 4.1 – Distribuição de alguns elementos em diferentes frações granulométricas: (a) Zn, (b) Fe, Pb e Cu.

Observa-se que a distribuição granulométrica do zinco não segue um padrão quando comparada à distribuição de Fe e Pb (Fig. 4.1 (a)). Ferro e chumbo possuem comportamentos antagônicos; enquanto o ferro está concentrado nas pequenas partículas, o chumbo ligeiramente se concentra nas grandes (Fig. 4.1 (b)). O cobre praticamente possui uma distribuição uniforme com um discreto aumento de concentração nas partículas menores (Tab. 4.3 e Fig. 4.1 (b)).

4.3.2. Distribuição granulométrica

As distribuições granulométricas dos concentrados sulfetado e ustulado de zinco foram determinadas por meio de um peneiramento a úmido, utilizando um conjunto de peneiras com aberturas de 37, 43, 74, 149, e 210 μ m (400, 325, 200, 100 e 65 mesh - #, respectivamente) (Tab. 4.4).

Tabela 4.4 – Distribuição de tamanho de particulado dos concentrados de zinco.

Concentrado sulfetado de zinco			Concentrado ustulado de zinco		
Abertura da peneira		%X	Abertura da peneira		%X
d^* μ m	#	($d < d^*$) ^{**}	d^* μ m	#	($d < d^*$) ^{**}
210	60	78	210	60	54
149	100	68	149	100	44
74	200	42	74	200	14
44	325	23	44	325	5,6
37	400	18	37	400	5,0
< 37	- 400	1,0	< 37	- 400	4,5

^{**}%X é a porcentagem de massa que passa através de uma abertura menor que d^* .

De acordo com a Tabela 4.4, 50% da massa de concentrado sulfetado de zinco possui um tamanho de partícula inferior a, aproximadamente, 97 μ m, enquanto 50% da massa do concentrado ustulado apresenta um tamanho inferior a 186 μ m. Esse resultado sugere que, durante o processo de ustulação do concentrado de zinco, ocorre aglomeração de partículas, cuja causa provável é a presença de chumbo, cobre e sílica, que possuem características favoráveis à sinterização. Porém, não é seguro fazer essa afirmação porque a coleta das amostras do concentrado ustulado foi realizada no fundo do forno, onde espera-se que o material seja mais grosseiro do que o retirado no topo (pó).

4.3.3. Análise do concentrado de zinco antes e após a ustulação

A fim de se detectar as fases presentes nas amostras, foram realizadas análises por DRX, com frações - 400# (< 37 μ m), cujos resultados estão apresentados na

Figura 4.2. Os difratogramas das amostras dos concentrados sulfetados estão apresentados nas Figuras 4.2 (a)-(e) e o da amostra que sofreu o processo de ustulação na Figura 4.2 (f).

Analisando-se os resultados obtidos, observa-se que a fase majoritária, nas amostras de concentrados sulfetados (S1, S2, S3 e MS), é a esfalerita (ZnS), conforme esperado. O ferro, elemento comumente associado aos minerais de zinco, nas amostras S1, S2 e MS, apresenta-se sob a forma de pirita (FeS_2). Esta não foi detectada na amostra S3 (Figura 4.2 (d)), porque o ferro, provavelmente, estava presente em baixas concentrações comparativamente aos demais componentes, dificultando a determinação de sua fase cristalina, ou porque, em função de seu baixo teor, podia estar fazendo parte da própria estrutura da esfalerita. No entanto, sabe-se que, nessa amostra, esse elemento está presente, conforme mostrado pela análise realizada por FRX (vide Tab. 4.1). As amostras S1 (Figura 4.2 (a)) e MS (Figura 4.2 (e)) contêm a gipsita ($\text{CaSO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$), como fase representativa do cálcio, e o chumbo sob a forma de galena (PbS), sendo que, na MS, foi detectada, além da galena, a anglesita (PbSO_4). O quartzo (SiO_2), mineral de ganga, é a ocorrência mais comum do silício, o que não exclui a possibilidade de haver outros minerais silicatados presentes nas amostras, como é o caso da willemita (Zn_2SiO_4).

Os resultados obtidos pela caracterização da amostra ustulada (U), representados pela Figura 4.2 (f), revelam uma conversão substancial da esfalerita (ZnS) em zincita (ZnO), cuja reação química está apresentada na Equação 4.1. No entanto, nessa mesma figura, observa-se, pela presença de sulfeto de zinco remanescente (Figura 4.2 (f)), que essa conversão não foi completa, o que pode ser um indicativo de que o tempo de residência para as frações granulométricas possivelmente mais grosseiras no forno de ustulação tenha sido insuficiente para que a reação de oxidação se processasse em sua totalidade.

A presença de ferro, previamente detectada pela técnica de fluorescência de raios-X, está representada sob a forma de espinélio de zinco e ferro (Franklinita - ZnFe_2O_4), também na Figura 4.2 (f). Cabe ressaltar que a Franklinita é um mineral natural, cuja ocorrência é praticamente inexistente no Brasil. Portanto, o que está sendo detectado é a ferrita de zinco, de estrutura semelhante à da Franklinita, formada no processo de ustulação. Essa ferrita, por ser uma estrutura estável, possui características prejudiciais ao circuito de produção de zinco eletrolítico, sendo praticamente insolúvel em soluções diluídas de ácido sulfúrico, nas temperaturas comumente utilizadas em

processos de lixiviação. No entanto, a sua dissolução é uma etapa necessária no circuito de extração, pois uma parte considerável de zinco encontra-se nela contida. Sua dissolução não somente requer soluções concentradas de ácido sulfúrico - aumento do consumo de agente lixiviante – como também temperaturas mais elevadas.

O silício, presente na amostra ustulada (U), encontra-se sob a forma não somente de quartzo (SiO_2), mas também sob a forma de silicato de zinco, conhecido como willemita (Zn_2SiO_4). Na Figura 4.2, alguns picos não foram identificados e foram denominados *NI*. Índícios como posição do pico próximo a $2\theta = 10^\circ$ nas Figuras 4.2 (a), 4.2 (b), 4.2 (c) e 4.2 (e), sugerem a presença de minerais silicatados da classe dos filossilicatos, grupo das micas, como: moscovita ($\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$), flogopita ($\text{KMg}_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$) e biotita ($\text{K}(\text{Mg,Fe})_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$). Os picos identificados como *NI*, devido a sua posição no difratograma (Fig. 4.2 (d)), possivelmente são os minerais silicatados do grupo dos feldspatos. Em ambos os casos, a ausência de picos adicionais representativos nos difratogramas analisados foi o principal fator que dificultou a determinação dos minerais em questão.

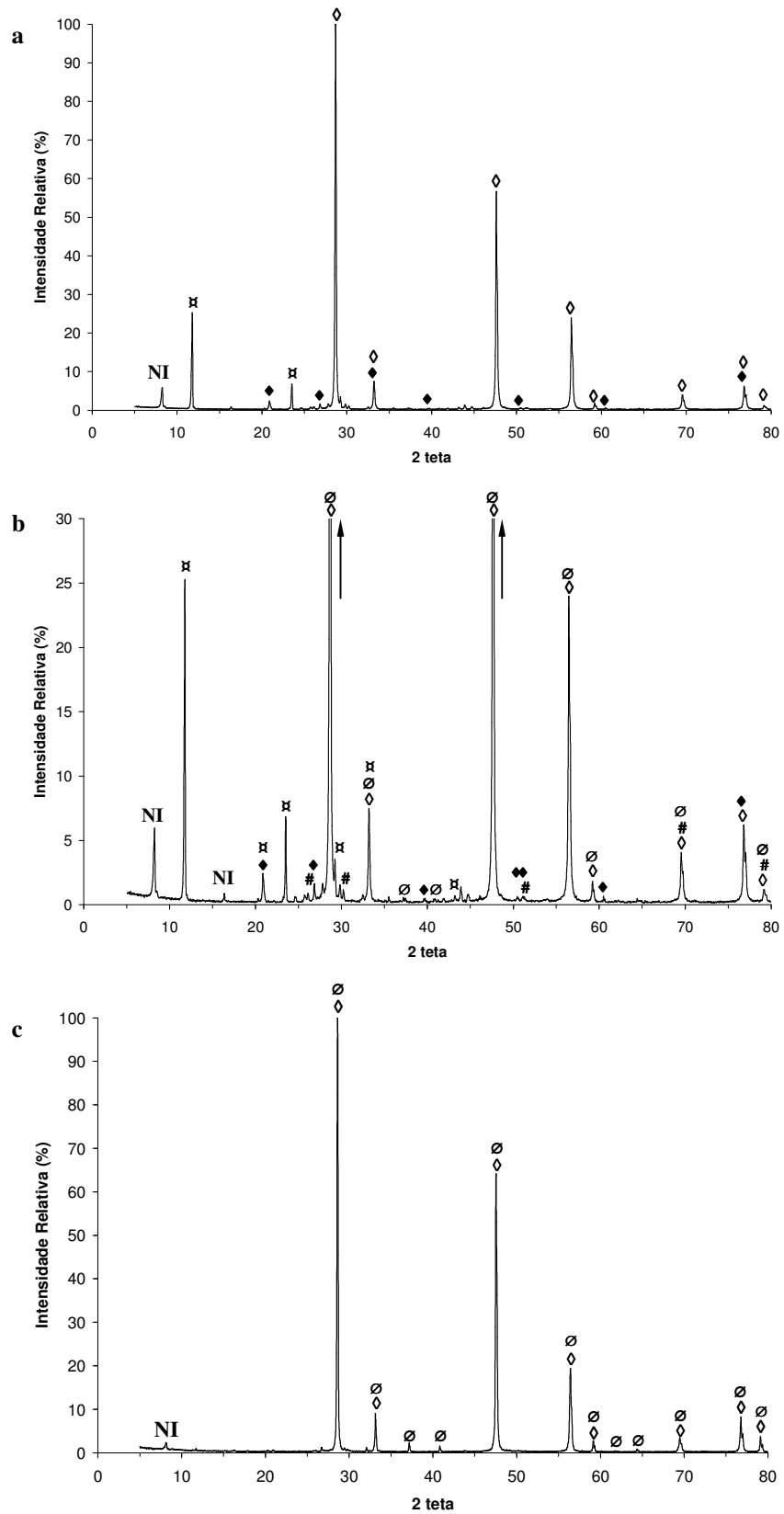


Figura 4.2 – Difratomogramas das amostras de concentrado: (a) S1; (b) S1 (ampliada); (c) S2; (◊) Esfalerita (ZnS); (◆) Quartzo (SiO₂); (∅) Pirita (FeS₂); (Δ) Anglesita (PbSO₄); (#) Galena (PbS); (⌘) Gipsita (CaSO₄(H₂O)₂); (●) Willemita (Zn₂SiO₄); (⊗) Zincita (ZnO); (∇) Franklinita (ZnFe₂O₄); NI não identificado).

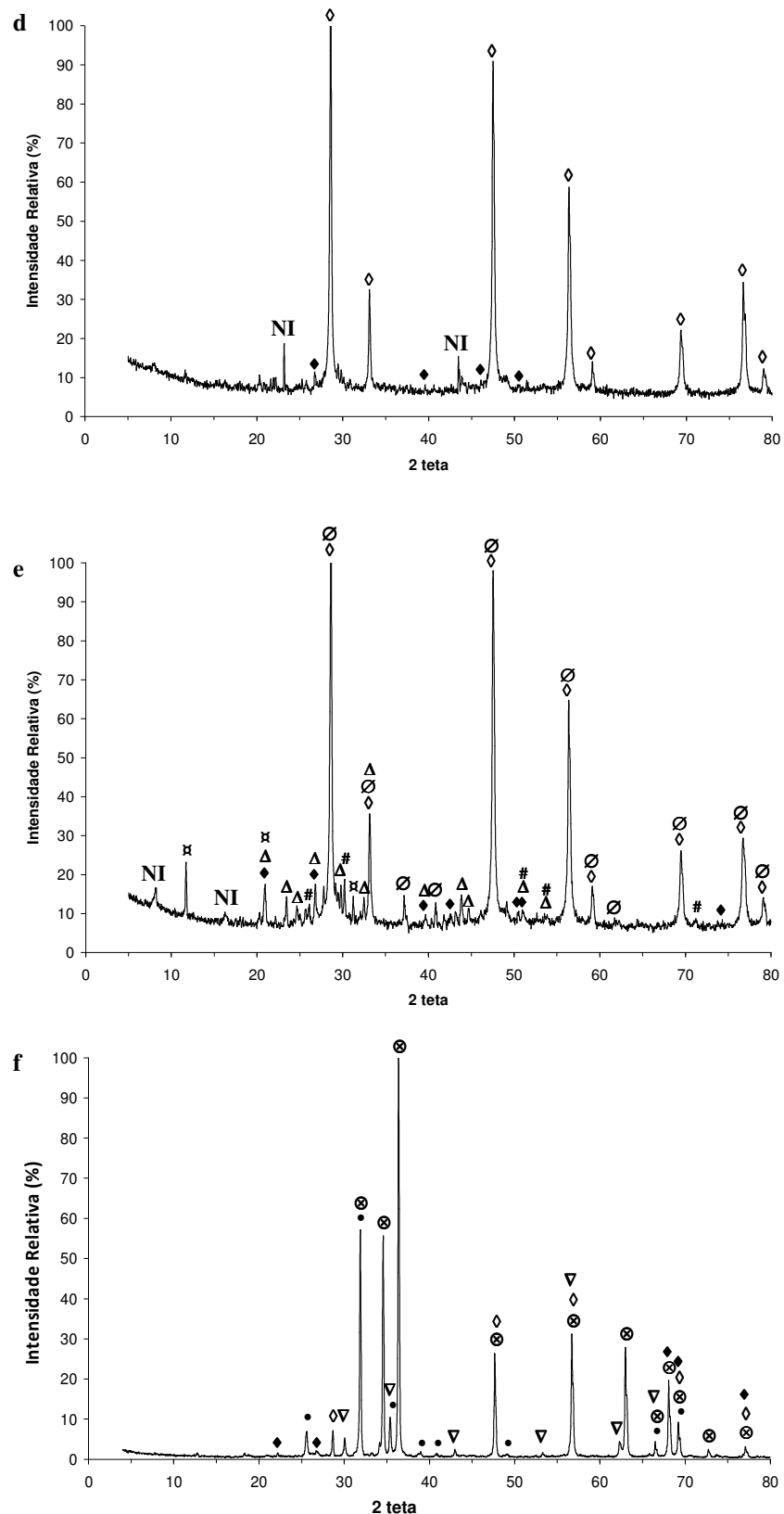
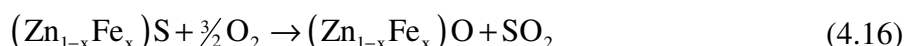


Figura 4.2 (continuação) – Difratomogramas das amostras de minério: (d) S3; (e) MS; (f) U (\diamond Esfalerita (ZnS); \blacklozenge Quartzo (SiO_2); \emptyset Pirita (FeS_2); Δ Anglesita ($PbSO_4$); # Galena (PbS); \times Gipsita ($CaSO_4(H_2O)_2$); \bullet Willemita (Zn_2SiO_4); \otimes Zincita (ZnO); ∇ Franklinita ($ZnFe_2O_4$); NI não identificado)

A fim de se investigar o processo de ustulação, amostras do concentrado de zinco ustulado foram examinadas pela técnica de MEV/EDS (Fig. 4.3). A micrografia de uma partícula grosseira com 10 µm de diâmetro (Fig. 4.3(a)) revela duas regiões distintas separadas por uma interface bem definida. Essa interface divide uma camada de óxido de zinco (região mais escura) de um núcleo de sulfeto de zinco não-oxidado, revelando uma ustulação incompleta da partícula. Como uma primeira investigação, pode-se observar que, a partir da Figura 4.3 (a), a reação oxidativa entre o concentrado sulfetado de zinco e a atmosfera no interior do reator de leito fluidizado possui características topoquímicas. Dimitrov *et al.* (1967) estudaram a cinética e os mecanismos de oxidação de diversas formas cristalinas de ZnS em pó e mostraram que essa oxidação não possui somente aspectos topoquímicos mas também características autocatalíticas.

Embora a ustulação incompleta tenha sido globalmente detectada, micrografias de partículas menores foram realizadas com a finalidade de se atingir um nível maior de detalhamento. Três diferentes micrografias de partículas finas (-104 µm +66 µm) foram analisadas (Fig. 4.3 (b)-(d)) mostrando três diferentes etapas de reação que corroboram o estudo proposto por Graydon e Kirk (1988). Durante a ustulação do concentrado de zinco, a oxidação da esfalerita contendo ferro (marmatita) ocorre em três estágios (Graydon e Kirk, 1988). O primeiro envolve a difusão do ferro da fase (Zn,Fe)S para a superfície da partícula, resultando na formação de uma camada rica em ferro encerrando um núcleo de sulfeto de zinco (Fig. 4.3 (b)).

De acordo com Chen e Dutrizac (2004), o enxofre, na estrutura ((Zn,Fe)S), também se difunde em direção à superfície da partícula de forma mais rápida. O segundo estágio consiste na oxidação do (Zn,Fe)S para formar uma solução sólida de óxido de zinco e óxido de ferro a qual possui uma morfologia lamelar porosa (Fig. 4.3 (c)). Essa morfologia é formada pelas sucessivas reações de ustulação que ocorrem a partir da superfície da partícula em direção ao núcleo. A oxidação da esfalerita pode ser descrita pela Equação 4.16 (Chen e Dutrizac, 2004).



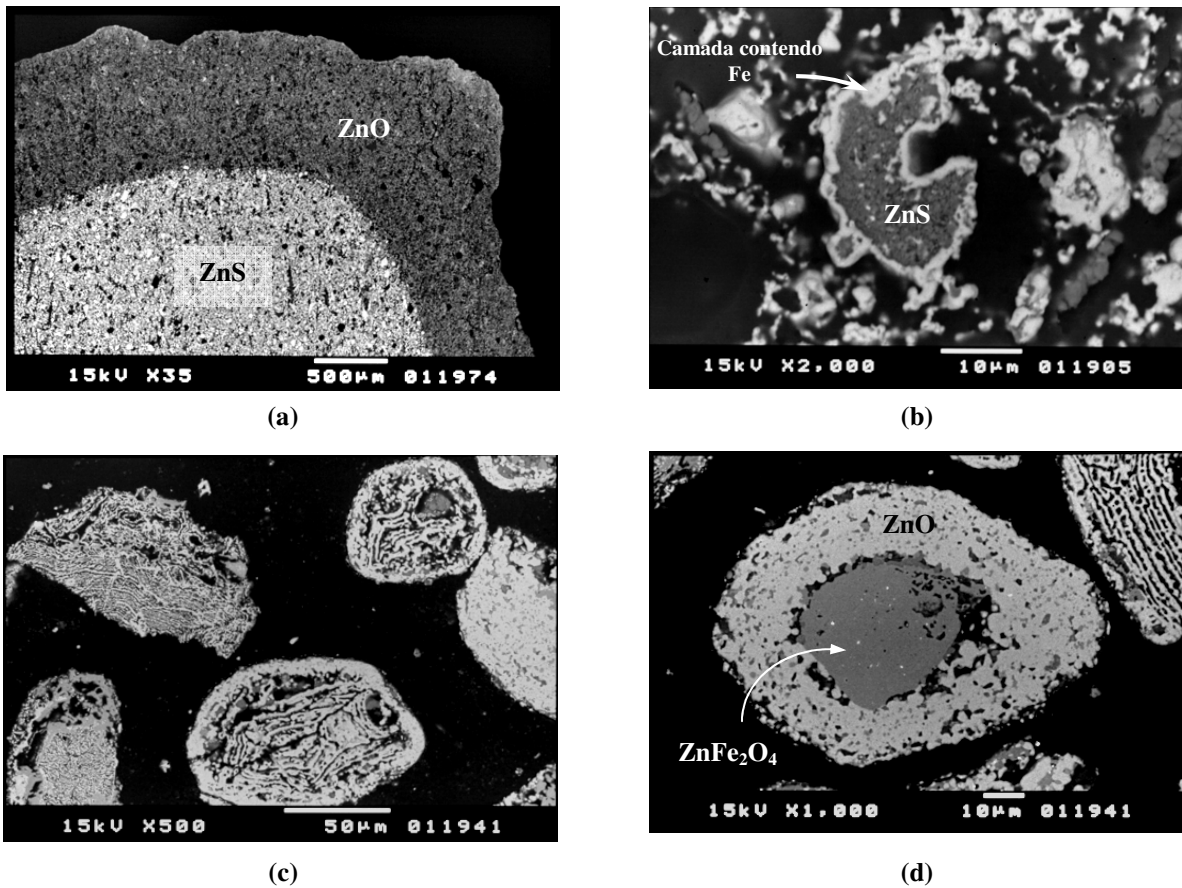
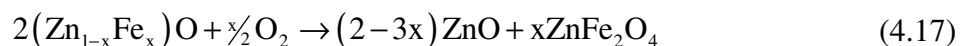


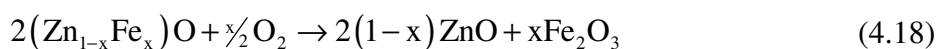
Figura 4.3 - Micrografias do concentrado ustulado: (a) seção transversal de uma partícula grosseira, com diâmetro de 10mm, mostrando duas regiões com diferentes composições (ustulação incompleta); (b) camada de óxido de ferro encerrando um núcleo de sulfeto de zinco (-104 μm +66 μm); (c) partículas porosas e lamelares de óxido de zinco/ferro (-104 μm +66 μm) e (d) camada de ZnO envolvendo um núcleo de ferrita de zinco (-104 μm +66 μm).

A última etapa consiste na separação do óxido de zinco a partir da fase da ferrita de zinco. Uma vez que $(\text{Zn,Fe})\text{O}$ é formado, o ferro continua sua difusão em direção à superfície da partícula onde ocorrerá a formação de ZnFe_2O_4 . Essa formação pode ser descrita pela Equação 4.17 (Chen e Dutrizac, 2004).



Depois da separação $\text{ZnO}/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$, o óxido de zinco sublima na temperatura do forno de ustulação e se recristaliza em torno de outros grãos um pouco mais frios (Graydon e Kirk, 1988), conforme apresentado na Figura 4.3 (d). Além da formação da

ferrita, também é possível obter Fe_2O_3 a partir de $(\text{Zn,Fe})\text{O}$ devido à oxidação do ferro na superfície da partícula (Eq. 4.18) (Chen e Dutrizac, 2004).



A presença desses três estágios revela uma oxidação não-homogênea do concentrado de zinco, o que implica uma formação não controlada de ferrita de zinco. Conseqüentemente, essa formação se torna um problema para as etapas subseqüentes (lixiviação e eletrólise). Chen e Dutrizac (2004) também relatam que a formação da ferrita de zinco pode ser controlada se o tempo de residência das partículas for suficientemente longo. Uma vez que todo o ferro pode se difundir para a superfície da partícula, ele também pode ser eventualmente transformado em óxido de ferro segundo a Equação 4.18 previamente apresentada.

Além da interferência prejudicial da ustulação incompleta e da formação de compostos de Zn/Fe, a presença de elementos indesejáveis nas partículas podem também intervir nas etapas subseqüentes à lixiviação do concentrado ustulado. A eletrólise do zinco é afetada pela presença de íons mais eletropositivos do que o zinco como íons dos metais Ni, Co, Sb, Ge, Ag, Cu, Pb e Cd. O efeito do Cu, Pb, Ni e Sb na eletrólise do zinco é a redução da eficiência da eletrodeposição do íon Zn^{2+} devido à diminuição da sobrevoltagem de hidrogênio (Krauss, 1985; Ault e Frazer, 1988). Adicionalmente, alguns íons chumbo, cobre e, especialmente, antimônio podem mudar a orientação do depósito de zinco, o que proporciona uma redução da qualidade dos depósitos catódicos (Ault e Frazer, 1988; Saba e Elsherief, 2000). Cu e Cd são co-depositados com o zinco no catodo e facilitam a deposição do mesmo, enquanto a presença de ferro possui um efeito inibidor (Mureşan *et al.*, 1996, Saba e Elsherief, 2000).

A maioria das impurezas é removida durante o processo de purificação do licor lixiviado, porém, a quantidade remanescente delas, na solução purificada, é suficiente para iniciar o processo conhecido com redissolução de zinco (Ivanov, 2004). Por essa razão, foram realizadas análises de MEV/EDS no concentrado ustulado a fim de se determinar quais elementos estão presentes no produto calcinado e como eles estão distribuídos. Pelo uso das técnicas de MEV/EDS, foram caracterizadas amostras de concentrado ustulado de zinco (-104 μm +66 μm) (Figura 4.4). Dentre os elementos

citados anteriormente, apenas Pb e Cd puderam ser visualizados. Galena (PbS) e Anglesita (PbSO₄) já haviam sido detectados, pela técnica de difração de raios-X (Fig. 4.2), como os principais minerais de chumbo encontrados no concentrado sulfetado de zinco.

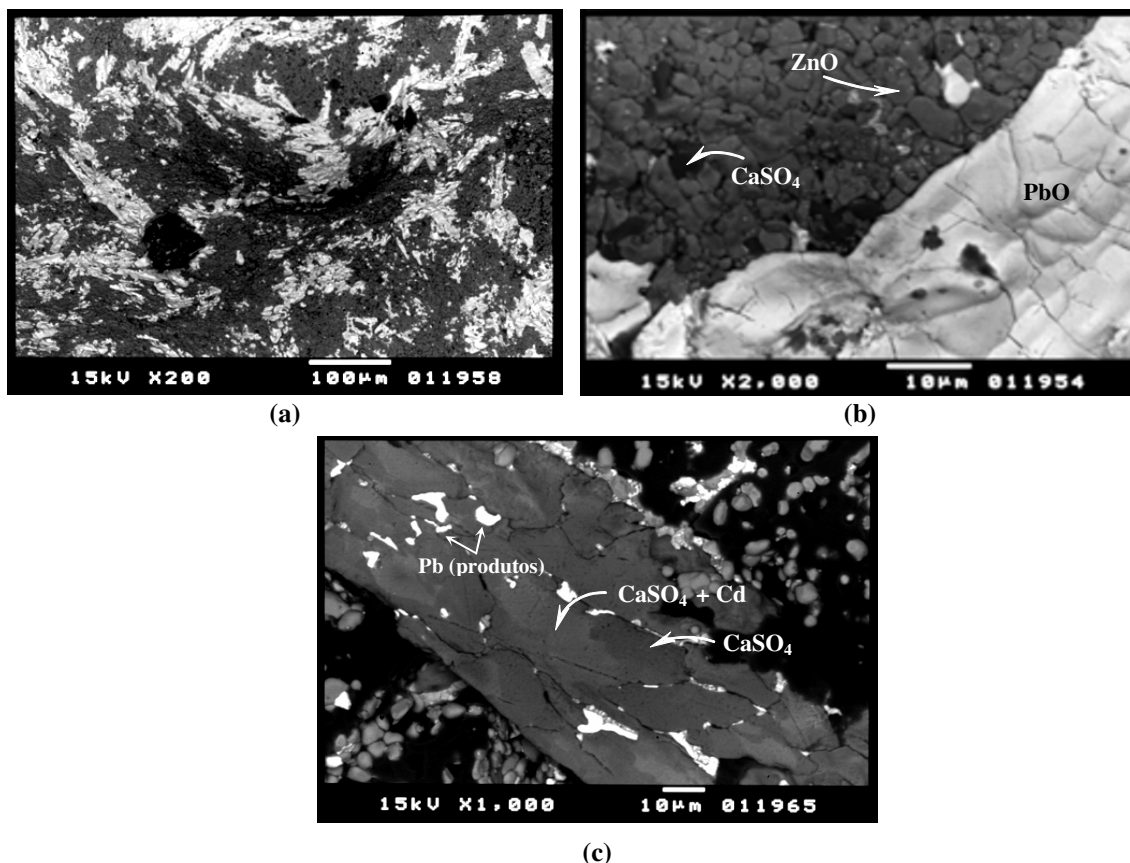
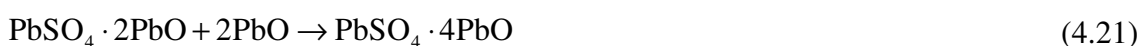
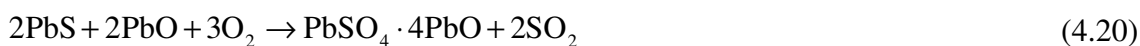


Figura 4.4 - Análise de MEV/EDS do concentrado ustulado de zinco (-104 µm +66 µm). (a) superfície da particular coberta por óxido/oxissulfato de zinco (branco); (b) detalhe do recobrimento do óxido de chumbo na matriz de óxido de zinco; (c) Cd (provavelmente CdO) associado ao grão de CaSO₄.

Conforme observado nas Figuras 4.4(a e b), nota-se a presença de óxido de chumbo recobrindo a matriz majoritariamente composta por óxido de zinco, o que indica que a galena (PbS) e/ou anglesita (PbSO₄) sofreram o processo de oxidação durante a ustulação. O óxido de chumbo apresenta-se sob a forma de placas densas que envolvem a superfície do mineral, impedindo a exposição direta do óxido de zinco. Porém, percebe-se que a camada de óxido de chumbo apresenta inúmeras fraturas (superfície quebradiça), indicando que uma simples cominuição poderá separar a fase do chumbo da fase do zinco. Observa-se, também na Figura 4.4 (b), a presença de pequenas inclusões de sulfato de cálcio (pontos mais escuros) que, por sua vez, não

sofreram o processo de oxidação à semelhança dos óxidos de zinco e de chumbo. Ao se fazer uma análise mais detalhada dessas inclusões (vide Figura 4.4 (c)), verifica-se que o cádmio apresenta-se distribuído sobre a estrutura da gipso ($\text{CaSO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$), fazendo parte da composição química dessa fase (regiões claras da Figura 4.4 (c)).

De acordo com Abdel-Rehim (2006), a galena (PbS) apresenta um comportamento térmico variável dependendo das condições de aquecimento. A oxidação do sulfeto de chumbo se processa via sulfato de chumbo e sulfato básico de chumbo antes de ser oxidado a óxido de chumbo. O PbS é convertido a PbSO_4 em temperaturas baixas (200 – 300°C), a sulfato básico de chumbo ($\text{PbSO}_4 \cdot \text{PbO}$) em temperaturas entre 400 e 600°C, a $\text{PbSO}_4 \cdot 2\text{PbO}$ entre 800 e 900°C e a $\text{PbSO}_4 \cdot 4\text{PbO}$ entre 900 e 950°C, antes de ser completamente convertido a óxido de chumbo. A 900°C, a oxidação da galena ocorre de acordo com as seguintes equações:



Entre 900 e 1.000°C, faixa de temperatura normalmente encontrada em fornos de ustulação de leito fluidizado (Lurgi), o óxido de chumbo é formado como produto da oxidação da galena e da dissociação de produtos de oxidação intermediários conforme as Equações 4.22 – 4.25 Abdel-Rehim (2006).



Devido ao complexo comportamento térmico da galena, torna-se difícil identificar todos os possíveis produtos formados depois de sua ustulação. Pode ser observado na Figura 4.2 (f) que tanto PbO e $\text{PbSO}_4 \cdot 4\text{PbO}$ quanto outros oxissulfatos de chumbo não foram identificados, enquanto os compostos de chumbo foram detectados freqüentemente pelas técnicas de MEV/EDS.

Foram observados que os óxido/oxissulfatos de chumbo estavam abundantemente distribuídos na superfície das partículas (Figura 4.4 (a,b)), enquanto o cádmio estava associado às partículas de sulfato de cálcio (Figura 4.4 (c)). O cádmio é comumente encontrado sob a forma de Greenockita (CdS). A oxidação do CdS é um processo um tanto complicado porque ela envolve reações que dependem da cinética, da química dos cristais, da adsorção, da transferência de massa, da transferência de calor e de outros (Dimitrov *et al.*, 2002). A oxidação do sulfeto de cádmio pode ser representada pelas Equações 4.26 – 4.28 (Dimitrov *et al.*, 2002).



De acordo com Dimitrov *et al.* (2002), a conversão do CdSO₄ a CdO é mais intensa em temperaturas superiores a 800°C, enquanto que a análise termodinâmica prediz que a fase CdO é estável a temperaturas superiores a 950°C. Em temperaturas elevadas (T > 760°C), CdS sublima reagindo sob a fase gasosa (Dimitrov *et al.*, 2002). Esta pode ser uma possível explicação para a deposição superficial de cádmio, provavelmente CdO, acima da superfície do CaSO₄ (Fig. 4.4 (b)).

A fim de se obter informação acerca da presença de outras impurezas minoritárias, uma análise do produto ustulado (fração menor que 37µm) foi realizada utilizando a técnica de fluorescência de raios-X. A presença de Sb e Cu foi qualitativamente detectada no calcinado de zinco. Embora o Cu tivesse sido detectado e quantificado (vide Tabs. 4.1 e 4.3), sua caracterização não foi possível pela técnica de difração de raios-X devido à presença dos minerais majoritários nas amostras. Como discutido anteriormente, o cobre é comumente associado à esfalerita sob a forma de calcopirita (CuFeS₂).

4.3.4. Análise do concentrado ustulado após a digestão com diferentes ácidos

A digestão do concentrado ustulado com diferentes ácidos foi executada a fim de se permitir a identificação das espécies presentes nesse produto que não foram detectadas pela difração de raios-X. Os resultados obtidos para os resíduos resultantes da digestão com os diferentes ácidos estão apresentados abaixo.

4.3.4.1. Ácido sulfúrico (H_2SO_4)

O difratograma do resíduo obtido a partir da digestão do concentrado ustulado com ácido sulfúrico a 50%v/v está apresentado na Figura 4.5. Quartzo (SiO_2), esfalerita (ZnS) e anglesita ($PbSO_4$) foram as fases presentes no resíduo. A presença de anglesita já era esperada, pois o chumbo é o terceiro elemento mais abundante no concentrado (vide Tab. 4.1) e o sulfato de chumbo tem baixa solubilidade em soluções aquosas.

Sulfato de bário ($BaSO_4$) e sulfato de cálcio ($CaSO_4$) são outros sulfatos insolúveis aderidos à superfície do resíduo lixiviado, os quais não foram detectados pela técnica de difração de raios-X, mas foram identificados pelo MEV/EDS (Figs. 4.6 (a)-(c)).

A presença de partículas compactas e bem definidas de enxofre elementar (Fig. 4.6 (d)) sugere uma reação de lixiviação envolvendo a esfalerita e o ácido sulfúrico, uma vez que a esfalerita não oxidada é a principal fonte de enxofre no concentrado ustulado. A maioria dos metais sulfetados se decompõe em solução ácida com a liberação de gás sulfídrico (H_2S). Em presença de um agente oxidante, o ácido sulfídrico é decomposto em enxofre elementar (S^0), conforme mostrado na Equação 4.29 (Vogel, 1979).



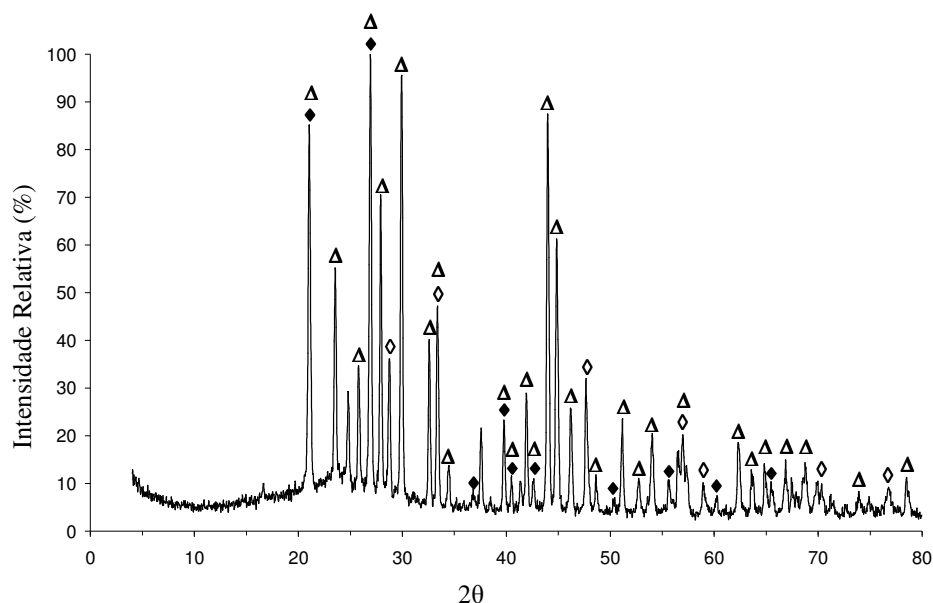
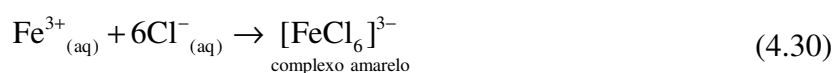
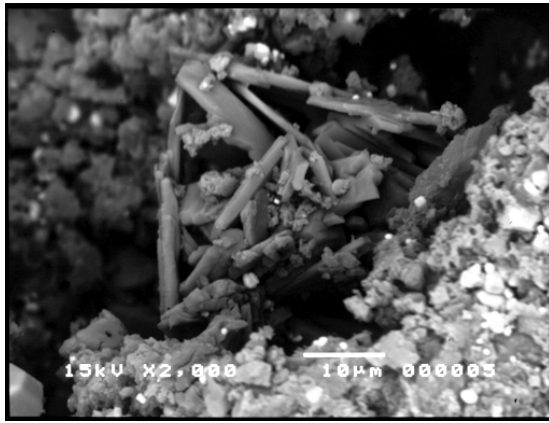


Figura 4.5 - Difratoograma do concentrado ustulado de zinco lixiviado com H_2SO_4 (-43 μm +37 μm , tempo = 1h, concentração do ácido = 50% v/v, temperatura = ponto de ebulição da solução) (◇ esfalerita (ZnS); ◆ quartzo (SiO_2); Δ anglesita ($PbSO_4$)).

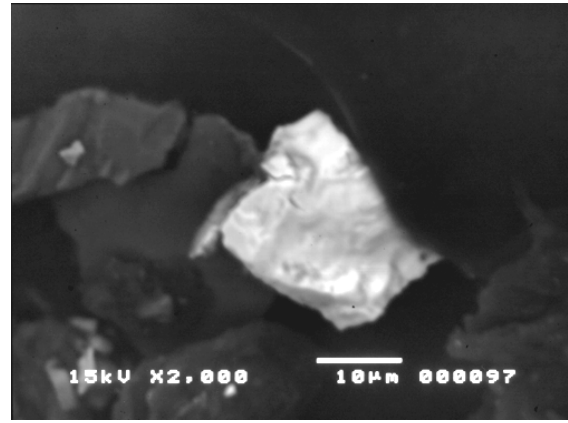
Existem muitos estudos envolvendo a dissolução de esfalerita em meio ácido (Weisener *et al.*, 2004; Weisener *et al.*, 2003; Courriou *et al.*, 1988; Verbaan *et al.* 1986; Markus *et al.*, 2004; Aydogan *et al.*, 2005) e os agentes oxidantes mais comumente utilizados nesses estudos têm sido o íon férrico (Fe^{3+}) e oxigênio (O_2). Como O_2 não está presente no sistema em estudo e como o ferro representa 4,0% da massa total do concentrado ustulado de zinco (Tab. 4.1), o íon férrico é o único agente oxidante possível presente na reação de ZnO e ácido sulfúrico.

Para verificar a presença do íon férrico, um simples teste foi realizado. Ácido clorídrico foi adicionado na solução filtrada de ácido sulfúrico que continha as espécies lixiviadas. Após a adição, a solução mudou sua cor de um tom esbranquiçado para amarela. A cor esbranquiçada se deve ao precipitado de sulfato de chumbo e a amarela à presença de Fe^{3+} . Íons férricos na presença de Cl^- formam o complexo hexacloroferrato(III) ($[FeCl_6]^{3-}$) de acordo com a Equação 4.30 (Vogel, 1979).

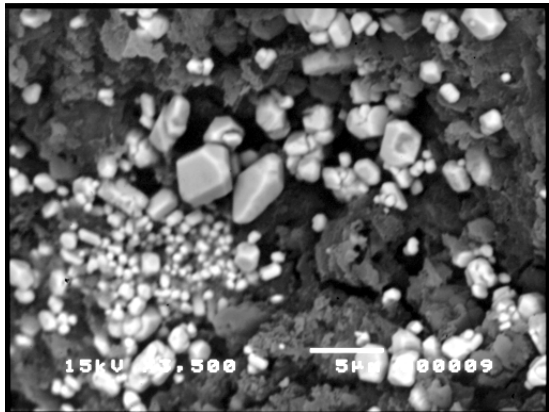




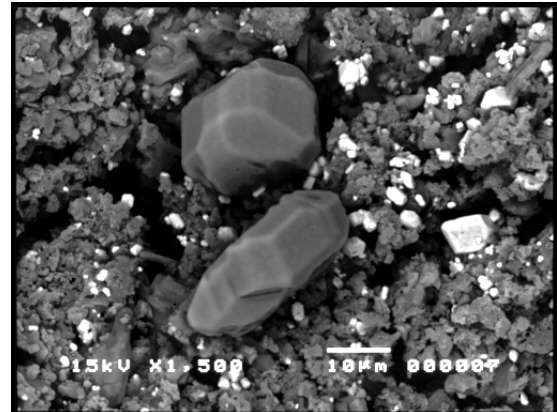
(a)



(b)



(c)

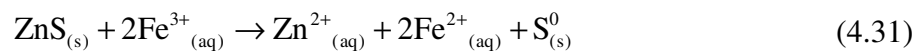


(d)

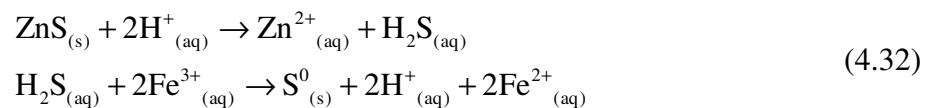
Figura 4.6 - Micrografia do concentrado ustulado de zinco lixiviado com H_2SO_4 . (-43 μm +37 μm):

(a) CaSO_4 , (b) BaSO_4 , (c) PbSO_4 (partículas brancas) e (d) enxofre elementar.

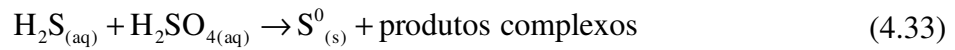
A possível reação para a formação de enxofre elementar na superfície do calcinado pode ser descrita pela Equação 4.31.



A Equação 4.31 pode ser representada pelas seguintes etapas (Eq. 4.32):



A primeira etapa corresponde à produção de ácido sulfídrico e é seguida pela reação redox na qual há a formação de enxofre elementar (etapa 2). Em temperaturas elevadas, outra reação pode ocorrer para formar S^0 (Eq. 4.33) (Courriou *et al.*, 1988).



4.3.4.2. Ácido clorídrico (HCl)

O difratograma do resíduo obtido a partir da reação entre o concentrado ustulado e o ácido clorídrico está apresentado na Figura 4.7. O resíduo consiste basicamente em esfalerita (ZnS), quartzo (SiO₂) e enxofre (S). Na Figura 4.8, a micrografia revela partículas porosas de enxofre cobertas por esfalerita não reagida. Essas partículas de enxofre são muito diferentes daquelas formadas pela reação com ácido sulfúrico.

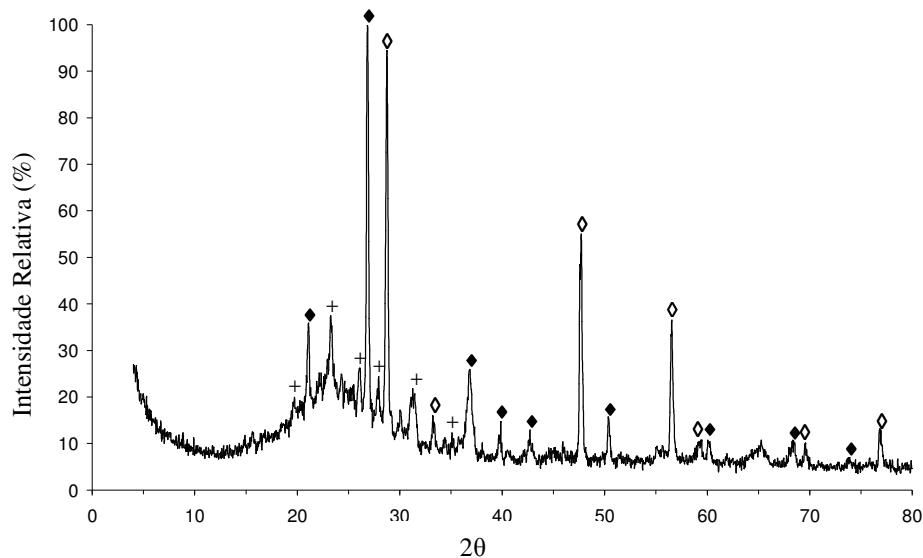
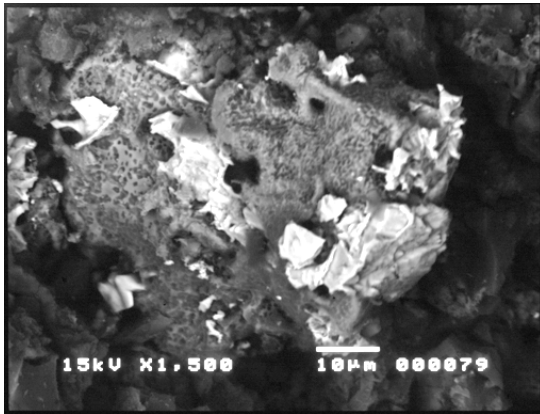
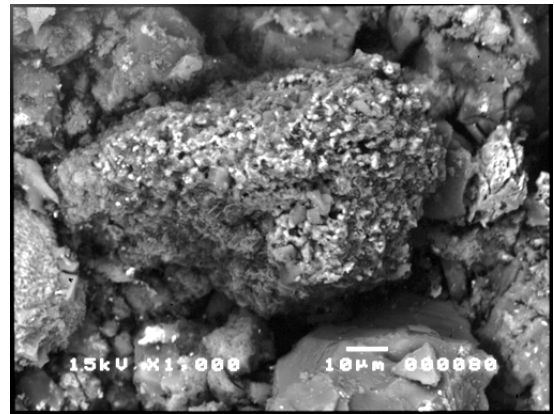


Figura 4.7 - Difratograma do concentrado ustulado de zinco lixiviado com HCl concentrado (tempo = 1h, fração = -43 μm +37 μm, temperatura = ponto de ebulição) (◇ esfalerita (ZnS); ◆ quartzo (SiO₂); + enxofre (S)).



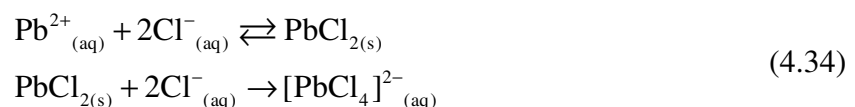
(a)



(b)

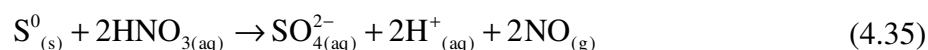
Figura 4.8 - Micrografia do produto da lixiviação do concentrado ustulado em HCl concentrado (-43 µm +37 µm): (a) ZnS (branco) aderido à partícula de enxofre; (b) aglomerado poroso contendo 66,4% m/m de Si, 11,5% Mg, 15,1% Cd e 7,0% Zn.

Estudos sobre lixiviação da esfalerita em ácido clorídrico e perclórico (Weissener *et al.*, 2004; Weisener *et al.*, 2003; Acero *et al.*, 2007) relatam a formação de uma estrutura porosa de polissulfetos e enxofre elementar na superfície do ZnS. Embora a estrutura porosa de enxofre não afete as taxas de lixiviação da esfalerita, ainda não se conhece o efeito desse tipo de estrutura na cinética de lixiviação do concentrado ustulado. A Equação 4.32 também pode ser utilizada para explicar a formação de enxofre na solução de ácido clorídrico. Na Figura 4.8, outro tipo de estrutura porosa, contendo alta quantidade de silício e uma quantidade considerável de magnésio e cádmio, pode ser observado. Como esperado, a presença de chumbo na superfície do sólido não foi detectada. O íon Pb^{2+} se precipita em soluções diluídas de HCl, porém, ele é solúvel em soluções concentradas de HCl onde os íons tetracloroplumbatos (II) ($[PbCl_4]^{2-}$) são formados (Vogel, 1979) (Eq. 4.34).

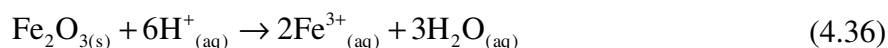


4.3.4.3. Ácido nítrico (HNO_3)

Os principais compostos detectados no resíduo lixiviado proveniente da digestão do concentrado ustulado com ácido nítrico concentrado foram o quartzo (SiO_2) e a hematita (Fe_2O_3) (Fig. 4.9). Em contraste aos resultados prévios, o enxofre não foi detectado pelas técnicas de difração de raios-X e MEV/EDS. Diferentemente dos ácidos sulfúrico e clorídrico, as soluções de HNO_3 possuem a habilidade de oxidar o enxofre elementar, formados pela Equação 4.31, dependendo da concentração do ácido e da temperatura (Vogel, 1979) (Eq. 4.35).



Observa-se que a reação química envolve moléculas de HNO_3 e não íons H^+ , significando que a concentração do ácido deve ser elevada. A presença de hematita na superfície sólida é também explicada pela alta concentração de ácido nítrico. Fe_2O_3 é pouco solúvel em ácido diluído, mas se dissolve em ácido clorídrico concentrado (Vogel, 1979) (Eq. 4.36).



A dissolução considerável de Fe_2O_3 somente é possível se existir quantidade suficiente de íons H^+ disponíveis para que a reação ocorra. Em solução de ácido nítrico concentrado, a espécie mais abundante dentro da solução é a forma molecular. As micrografias de MEV/EDS revelam que o resíduo é constituído de partículas porosas que contêm elementos minoritários como Ca, Pb, Al e Sn (Fig. 4.10).

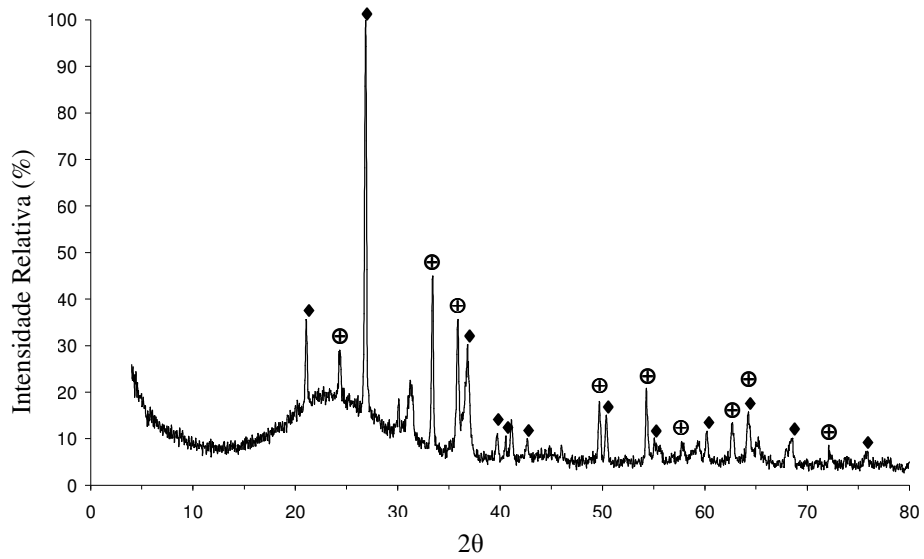
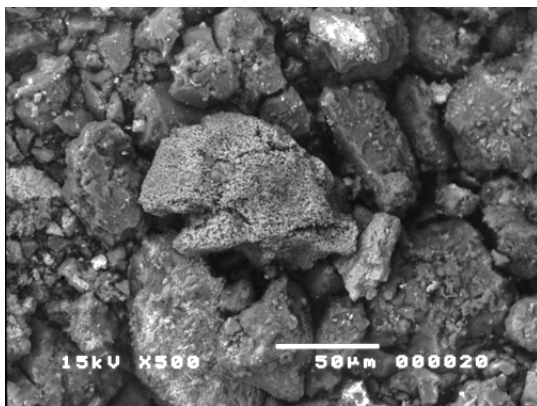
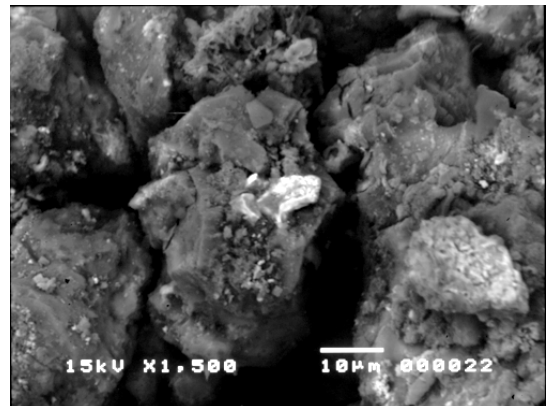


Figura 4.9 - Difratoograma do concentrado ustulado de zinco lixiviado com HNO_3 concentrado (tempo = 1h, $-43 \mu\text{m} +37 \mu\text{m}$, temperatura = ponto de ebulição) (◆ quartzo (SiO_2); ⊕ hematita (Fe_2O_3)).



(a)



(b)

Figura 4.10 - Micrografias do concentrado ustulado de zinco lixiviado com HNO_3 concentrado ($-43 \mu\text{m} +37 \mu\text{m}$): (a) grão poroso de hematita rodeado por partículas contendo traços de Al, Pb e Ca; (b) detalhe de uma partícula contendo traços de Sn (branco).

4.3.5. Caracterização Morfológica

Uma apropriada caracterização de partículas é um pré-requisito necessário para a quantificação do comportamento de um sistema particulado (Herbst, 1979). Portanto, foram realizadas caracterizações utilizando a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV), cujo objetivo, em cada uma delas, foi a identificação morfológica das partículas de concentrado ustulado. Informações acerca da superfície das partículas utilizadas no processo de lixiviação são de extrema importância, pois a maioria dos modelos cinéticos heterogêneos não-catalíticos correlaciona a taxa de aparecimento ou desaparecimento de uma espécie, na solução lixiviante, com a superfície da fase sólida.

Estão apresentadas nas Figuras 4.11 e 4.12 micrografias de duas amostras de partículas de concentrado ustulado com granulometrias de -65# +100# e -150# +200#, respectivamente. Essas foram as duas faixas mais grosseiras utilizadas neste trabalho, dentre as quais se obteve melhor resolução de detalhes físicos.

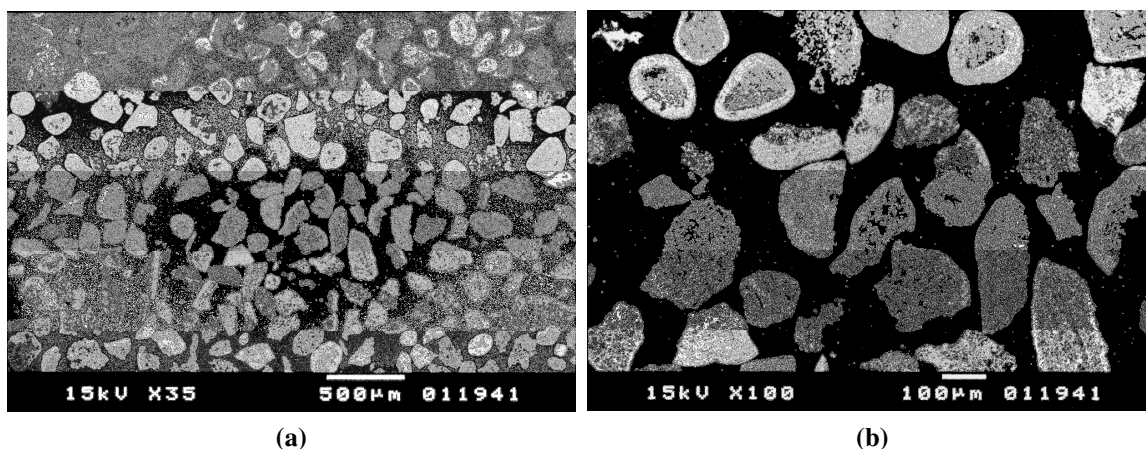


Figura 4.11 - Micrografias de seção transversal de concentrados ustulados (-65# +100#)

(a) ampliação $\times 35$ (b) $\times 100$.

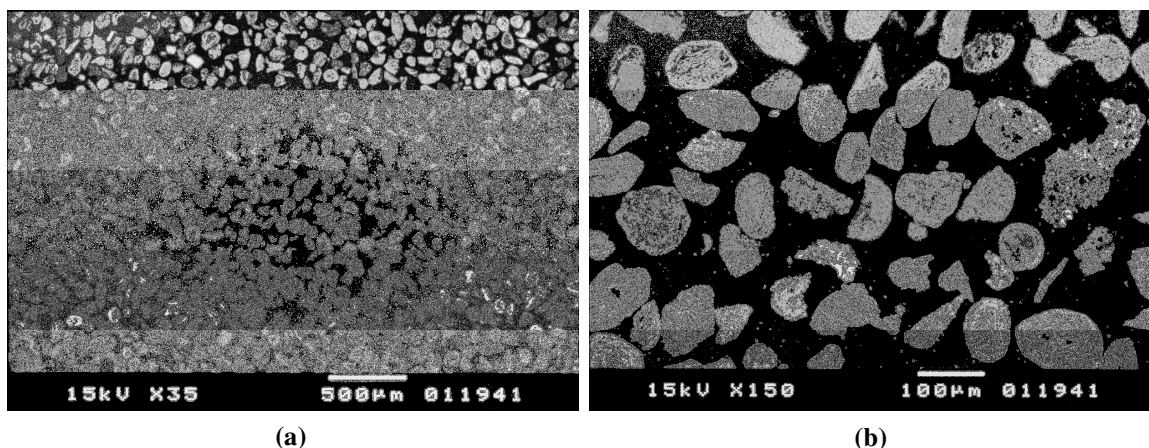
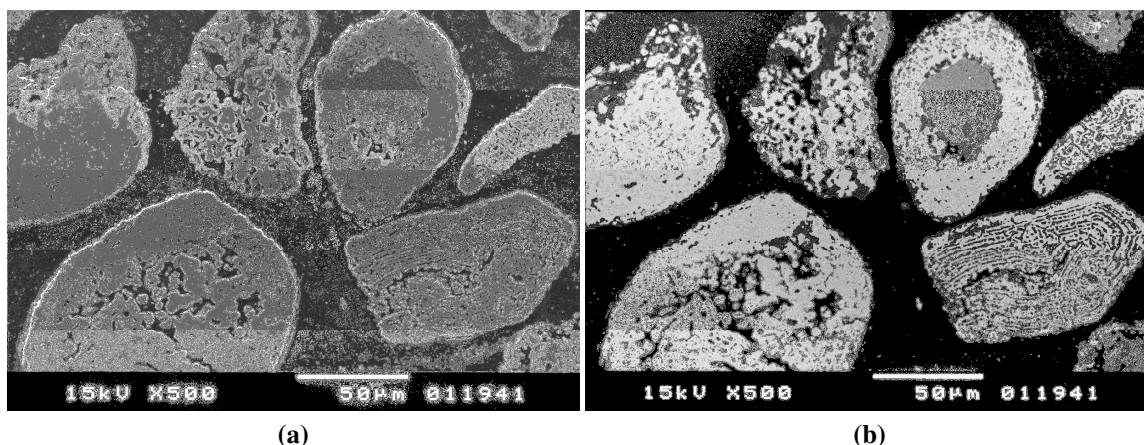


Figura 4.12 - Micrografias de seção transversal de concentrados ustulados (-150# +200#)
(a) ampliação x35 (b) x150

Ambas as amostras apresentam uma distribuição de partículas com morfologias heterogêneas. A maioria exibe um formato ovalado com uma camada superficial densa englobando um núcleo poroso. Observa-se que as demais partículas são resultado da fratura de grãos maiores, apresentando uma geometria disforme. Por estarem fraturadas, elas possuem uma camada parcialmente densa ou inexistente em suas adjacências, o que acarreta a exposição de uma parcela porosa. Em termos de lixiviação, uma alta porosidade favorece a ação do agente lixiviante. A resistência em relação à transferência de massa torna-se pequena em comparação à taxa de reação química.

As observações descritas anteriormente são fundamentadas em imagens por elétrons retroespalhados, as quais fornecem características de variação de composição. Outro tipo de imagem com maior nível de resolução é a fornecida por elétrons secundários. Esta proporciona informações acerca da topografia da superfície do material. Confirma-se, pela Figura 4.13 (a), a existência de partículas densas, porosas e mistas (núcleo poroso com camada densa). Optou-se por se fazer imagens de elétrons retroespalhados devido à melhor visualização e identificação dos poros e pelo fato das amostras serem de seção transversal (topografia praticamente uniforme).



**Figura 4.13 - Comparação das imagens de MEV de uma seção transversal (-150# +200#).
(a) Imagem por elétrons secundários e (b) Imagem por elétrons retroespalhados.**

4.3.5.1. Análise de superfície

Com o intuito de se analisar a morfologia da superfície das partículas ao término da ustulação, antes do processo de moagem, foram estudadas três partículas escolhidas aleatoriamente com diferentes colorações, denominadas: clara, intermediária e escura, mostradas na Figura 4.14.

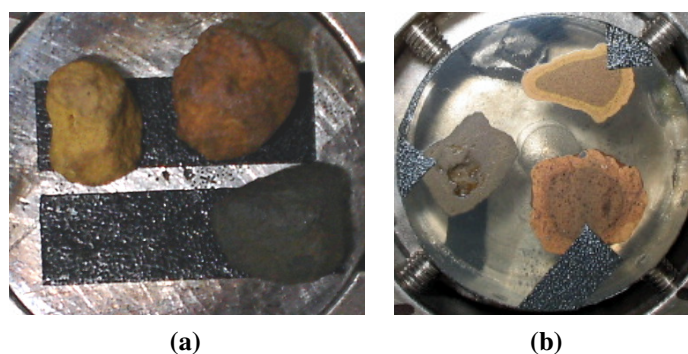


Figura 4.14 - Três partículas de concentrado ustulado antes da moagem: clara, intermediária e escura. (a) partículas íntegras e (b) seção transversal.

Pela análise química obtida do EDS, todas as três partículas parecem apresentar a mesma composição química. A análise semi-quantitativa por EDS sugere a presença majoritária de ZnO e de ZnS remanescente. Não se encontrou uma explicação conclusiva acerca do tipo de coloração (Fig. 4.14 (a)). Uma hipótese levantada é a

relação entre a cor e o nível de ustulação. A partícula clara e a intermediária apresentam núcleos bem definidos, mais escurecidos, contendo sulfeto de zinco não oxidado, conforme pode ser visualizado na Figura 4.14 (b). A partícula escura, além de não apresentar um núcleo visível, apresenta-se quase que totalmente oxidada pelo processo de ustulação (confirmado pelas análises de EDS). A seguir, serão analisadas as superfícies desses três tipos de partículas.

Na Figura 4.15, estão apresentadas três micrografias da mesma partícula, clara, com diferentes níveis de aumento. A superfície, analisada com um aumento de 100 vezes (Fig 15(a)), apresenta-se bastante rugosa e irregular. Observa-se a presença de reentrâncias similares a aberturas de poros que variam de dezenas a centenas de micrômetros. Ao se realizar um aumento da região central da imagem (Fig 15(b)), observa-se que a superfície assemelha-se a um aglomerado de pequenos grânulos, o que é ressaltado pela Figura 4.15 (c). As duas possíveis explicações para essa morfologia são o processo oxidativo e sinterização.

Como já foi relatado anteriormente, a etapa de ustulação consiste em um processo oxidativo em que os átomos de enxofre são substituídos pelos átomos de oxigênio. Uma vez que o oxigênio possui raio iônico ($O^{2-} = 1,32\text{Å}$) menor do que o enxofre ($S^{2-} = 1,74\text{Å}$), sua substituição provocará mudanças no tamanho da estrutura cristalina. Segundo Dana e Hurlbut (1970), a esfalerita (ZnS) possui uma cristalografia do sistema isométrico de classe hexatetraédrica (Fig 16(a)); já a zincita (ZnO) é pertencente ao sistema hexagonal da classe piramidal-dihexagonal (Fig 16(b)).

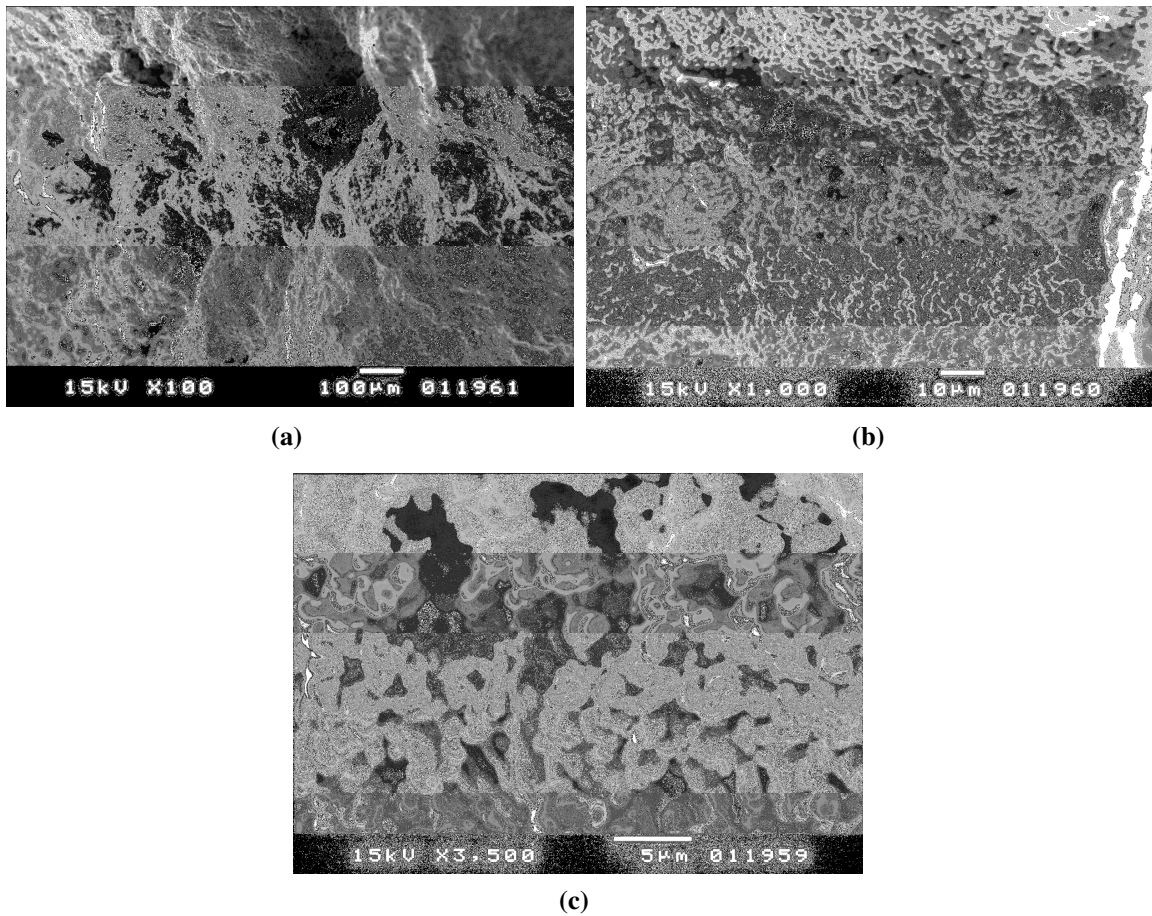


Figura 4.15 - Fotomicrografias por elétrons secundários da superfície da partícula clara em diferentes aumentos. (a) $\times 100$, (b) $\times 1.000$ e (c) $\times 3.500$.

A mudança na estrutura cristalina pode provocar a formação de estruturas porosas, conforme apresentadas na Figura 4.15. Outra explicação é a sinterização de pequenas partículas dentro do forno ustulador. Como o forno é alimentado por concentrados finos, dependendo da composição química desse sistema particulado, as pequenas partículas tendem a se aglomerar formando uma estrutura maior.

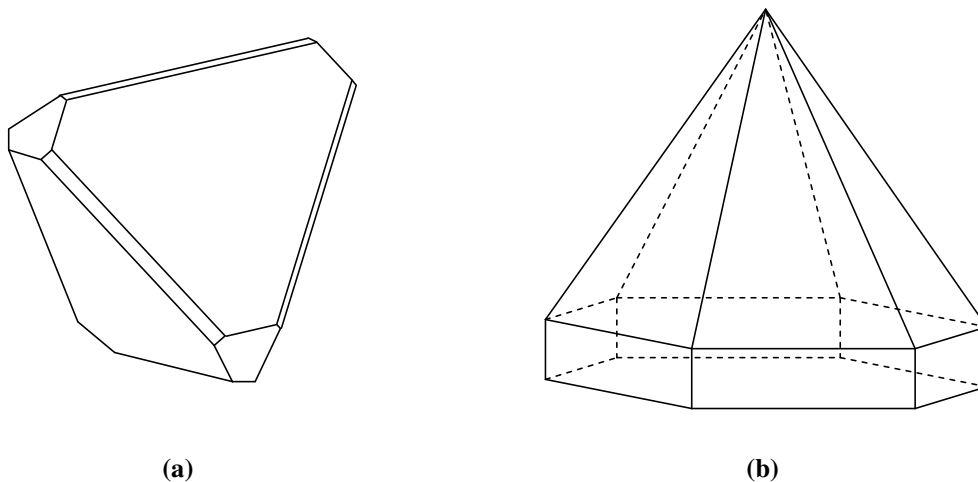


Figura 4.16 - Representações cristalinas. (a) Sistema Isométrico – Classe Hexatetraédrica (ZnS) e (b) Sistema Hexagonal – Classe Piramidal-Dihexagonal (ZnO). (Dana e Hurlbut, 1970).

Segundo Cutler (1979), a sinterização é uma função exponencial da temperatura e inversamente proporcional ao tamanho da partícula. Adicionalmente, para partículas micrométricas de metais e óxidos, a temperatura de sinterização é aproximadamente dois terços da temperatura de fusão dos materiais. A hipótese de que estivesse ocorrendo o processo de sinterização foi levantada a partir da comparação dos resultados da microscopia de superfície das partículas clara (Fig. 4.15), intermediária (Fig. 4.17) e escura (Fig. 4.18) com a micrografia das partículas de concentrado ustulado com tamanhos menores do que 400# ($< 37\mu\text{m}$) (Fig. 4.19). Nota-se grande semelhança entre as partículas desagregadas (Fig. 4.19) com as micrografias de maior aumento das partículas, especialmente a escura (Fig. 4.18 (d)).

Na etapa de moagem, estágio posterior à ustulação, esses aglomerados serão cominuídos, produzindo novamente um material disperso com granulometria fina. Essa geração de finos em excesso não acarreta problemas para a etapa de lixiviação, na qual serão prontamente lixiviados, mas provocam um transtorno à etapa de separação sólido-líquido (espessamento e filtragem), pois as partículas demandarão um tempo de residência maior.

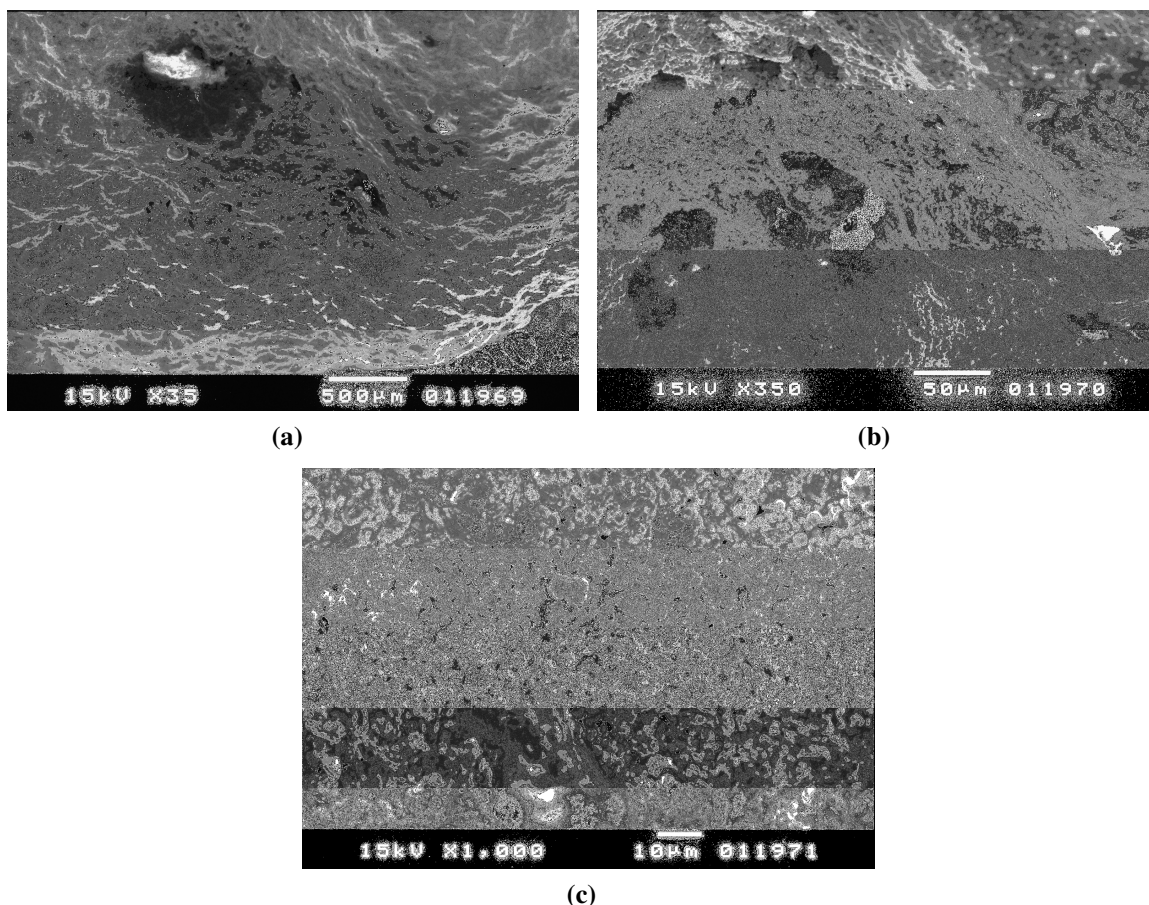


Figura 4.17 - Fotomicrografias por elétrons secundários da superfície da partícula intermediária em diferentes aumentos. (a) $\times 35$, (b) $\times 350$ e (c) $\times 1.000$.

4.3.6. Adsorção gasosa de N_2 – Teoria BET

A análise de materiais porosos, utilizando o microscópio eletrônico, pode revelar, de uma forma geral, a presença de imperfeições e poros. No entanto, as imperfeições ou irregularidades menores do que o poder de resolução do microscópio permanecerão ocultas. Também ocultas serão a estrutura interna dos poros, seus formatos interiores e dimensões, seus volumes e distribuição de volumes assim como suas contribuições para a área superficial. Contudo, o método de adsorção gasosa pode examinar irregularidades da superfície e interiores de poros mesmo em nível atômico, envolvendo cada partícula de uma amostra pulverizada em um filme adsorvido (Lowell e Shields, 1894). Nesse sentido, foram realizados ensaios de adsorção gasosa de nitrogênio nas seguintes frações granulométricas do concentrado ustulado: -65# +100#, -100# +150#, -150# +200#, -200# +270#, -270# +325# e -325# +400#.

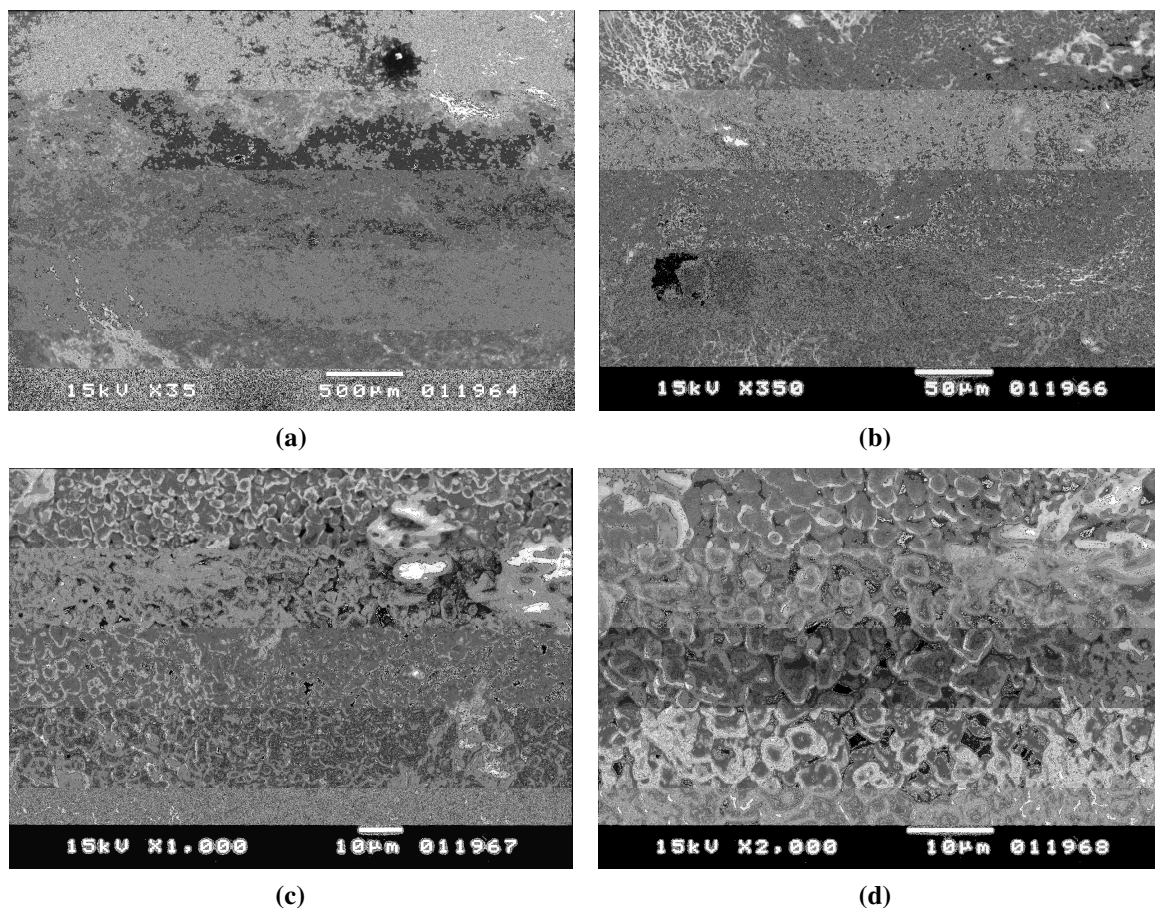


Figura 4.18 - Fotomicrografias por elétrons secundários da superfície da partícula escura em diferentes aumentos. (a) $\times 35$, (b) $\times 350$, (c) $\times 1.000$ e (d) $\times 2.000$.

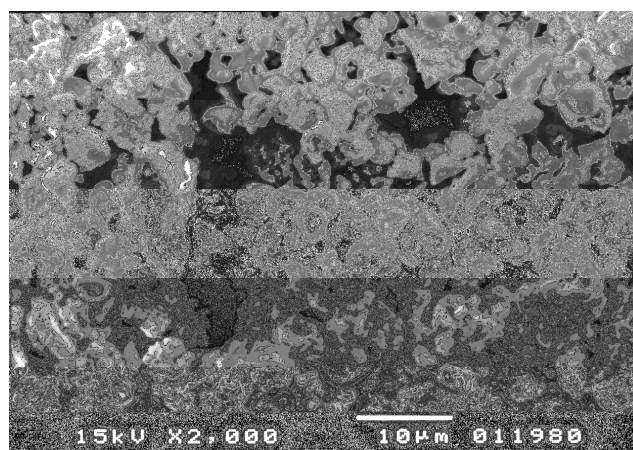


Figura 4.19 - Micrografia de partículas de concentrado ustulado com tamanhos menores do que $37\mu\text{m}$ ($< 400\#$).

Estão apresentadas na Figura 4.20 as isotermas de adsorção e dessorção para cada faixa granulométrica da amostra de concentrado ustulado. Segundo Lowell e Shields (1894), os pesquisadores Brunauer, S., Deming, L.S., Deming, W.S. e Teller, E., fundamentados na vasta literatura sobre adsorção gasosa, concluíram que todas as

isotermas de adsorção se enquadram em um dos cinco tipos apresentados na Figura 4.21.

Ao se fazer a comparação das isotermas de adsorção das amostras do concentrado ustulado (Fig. 4.20) com a classificação proposta por BDDT (Fig. 4.21), observa-se que as isotermas da Figura 4.20 se enquadram no Tipo II. As isotermas do Tipo II são as mais freqüentemente encontradas quando a adsorção ocorre em partículas não-porosas ou em partículas com diâmetros de poros maiores do que os diâmetros dos microporos ($> 15\text{Å}$) (Lowell e Shields, 1894). Observando as Figuras 4.11, 4.12 e 4.13, nota-se que as amostras de concentrado ustulado, com faixas granulométricas de -60# +100# e -150# +200#, são compostas por uma população de partículas que são principalmente de três tipos: partículas porosas, partículas com núcleos porosos encerrados em uma camada densa e um misto dos dois tipos anteriores. A conjugação dos resultados da análise de microscopia eletrônica de varredura com os da adsorção por nitrogênio permite a constatação desse tipo de morfologia para as demais faixas granulométricas analisadas. Cabe ressaltar que quanto maior o grau de cominuição, ou seja, quanto menor o tamanho de partícula, espera-se que a estrutura porosa diminua, o que confere uma característica mais densa às partículas.

Para o cálculo da área superficial específica, foi utilizada a teoria de Brunauer, Emmet e Teller (BET), que está detalhada no Anexo A1. A determinação da área superficial, a partir da teoria BET, é realizada pela aplicação direta da Equação 4.37,

$$\frac{1}{W \left[\left(\frac{P_0}{P} \right) - 1 \right]} = \frac{1}{W_m C} + \frac{C-1}{W_m C} \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad (4.37)$$

em que:

- W – massa adsorvida
- W_m – massa adsorvida em uma monocamada completa
- P – pressão do adsorvato
- P_0 – pressão de vapor de saturação no equilíbrio do adsorvato ($P_0 = 709,57$ mmHg – calculado pelo programa do equipamento)
- C – constante.

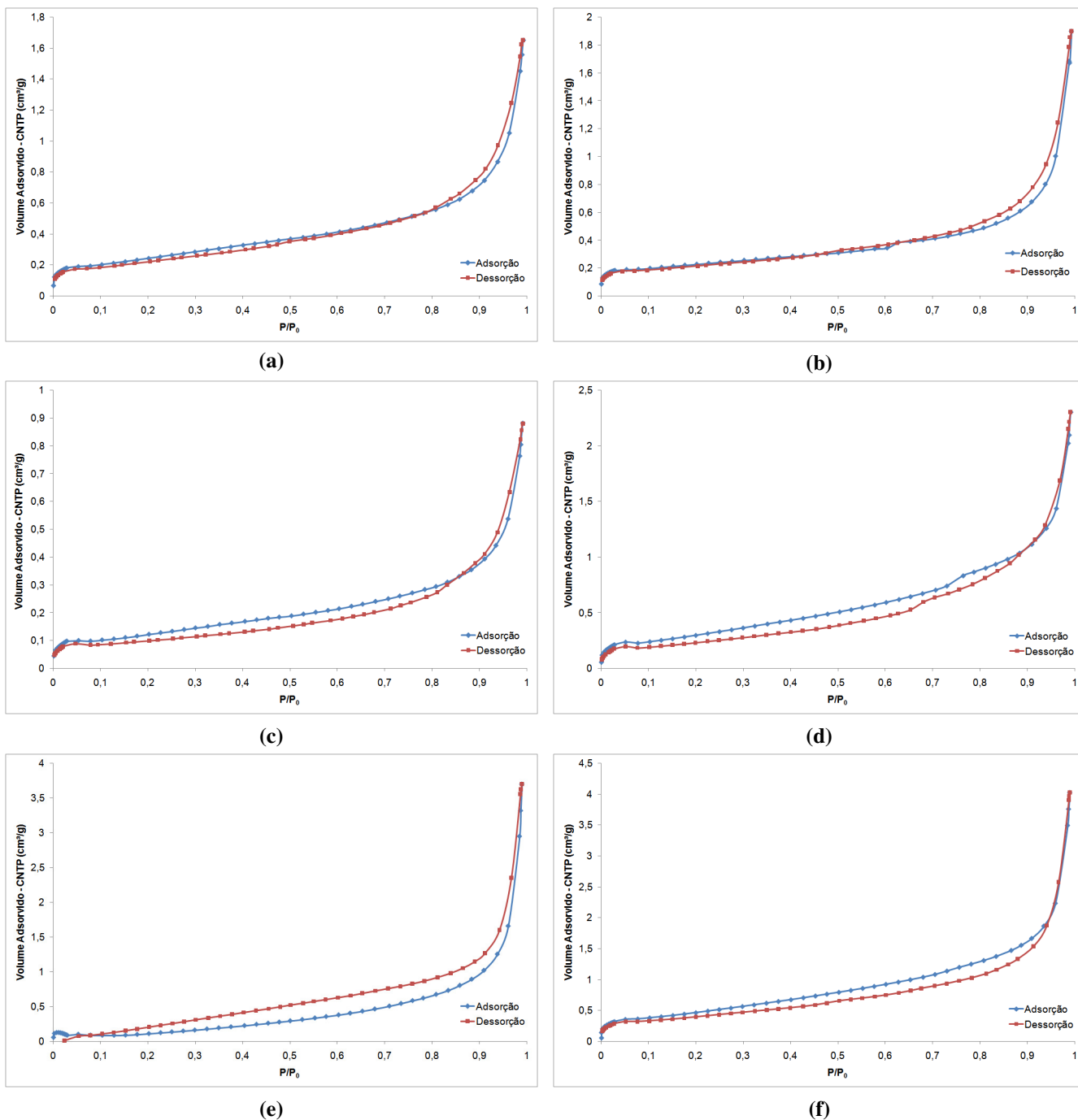


Figura 4.20 - Isothermas de adsorção e dessorção de nitrogênio em amostras de concentrado ustulado nas faixas granulométricas (a) -65# +100#, (b) -100# +150#, (c) -150# +200#, (d)-200# +270#, (e) -270# +325# e (f)-325# +400#.

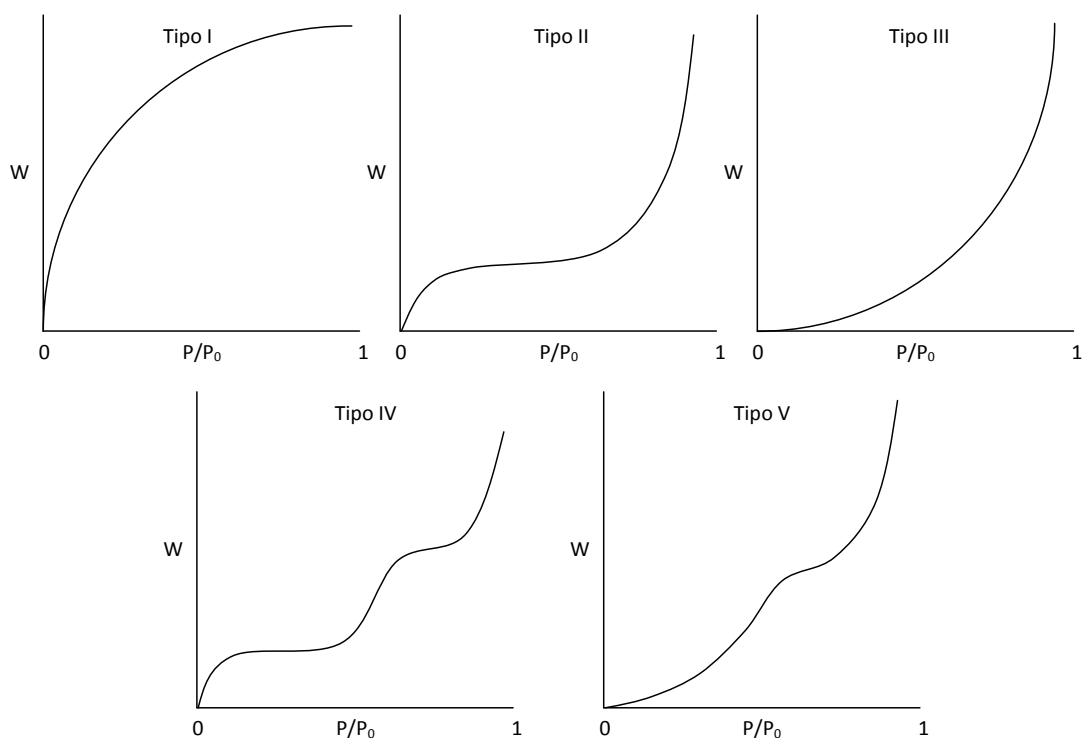


Figura 4.21 - Classificação dos cinco tipos de isothermas de acordo com BDDT (Brunauer, Deming, Deming e Teller). W , massa de gás adsorvida; P , pressão de equilíbrio do adsorvato (gás); P_0 pressão de vapor de equilíbrio de saturação do adsorvato; P/P_0 pressão relativa. A condensação ocorre em $P/P_0 \geq 1$.

Um gráfico de $1/[W(P_0/P)-1]$ versus P/P_0 resultará, geralmente, em uma linha reta na faixa $0,05 \leq P/P_0 \leq 0,35$. A área superficial total (S_t), em metros quadrados, será dada pela Equação 38,

$$S_t = \frac{W_m \bar{N} A}{\bar{M}} \times 10^{-20} \quad (4.38)$$

em que:

- \bar{N} – número de Avogadro ($6,02 \times 10^{23}$ moléculas por mol)
- A – área transversal do adsorvato ($A = 16,2 \text{ \AA}^2$ para o nitrogênio)
- \bar{M} – massa molar do adsorvato ($\bar{M} = 14 \text{ g/mol}$ para o nitrogênio).

O valor de W_m é calculado por meio da inclinação e interseção da expressão linearizada dada pela Equação 37. A área superficial específica pode ser determinada dividindo-se

S_t pela massa da amostra. Os resultados dos ensaios de adsorção por nitrogênio, utilizando a teoria BET, estão apresentados na Tabela 4.5 e na Figura 4.22. As curvas linearizadas, para cada faixa granulométrica, se encontram no Anexo A1.

Tabela 4.5 – Dados de área superficial das amostras de concentrado ustulado utilizando a teoria BET de adsorção.

Amostra	Massa da Amostra (g)	Área Total da Amostra (m ²)	Área Superficial Específica Total (m ² /g)
-65# +100#	1,8961	1,5636	0,8246
-100# +150#	2,0527	1,7995	0,8767
-150# +200#	1,9075	0,9151	0,4797
-200# +270#	1,9075	2,3488	1,2313
-270# +325#	1,8577	1,1191	0,6024
-325# +400#	2,0919	3,6227	1,7318

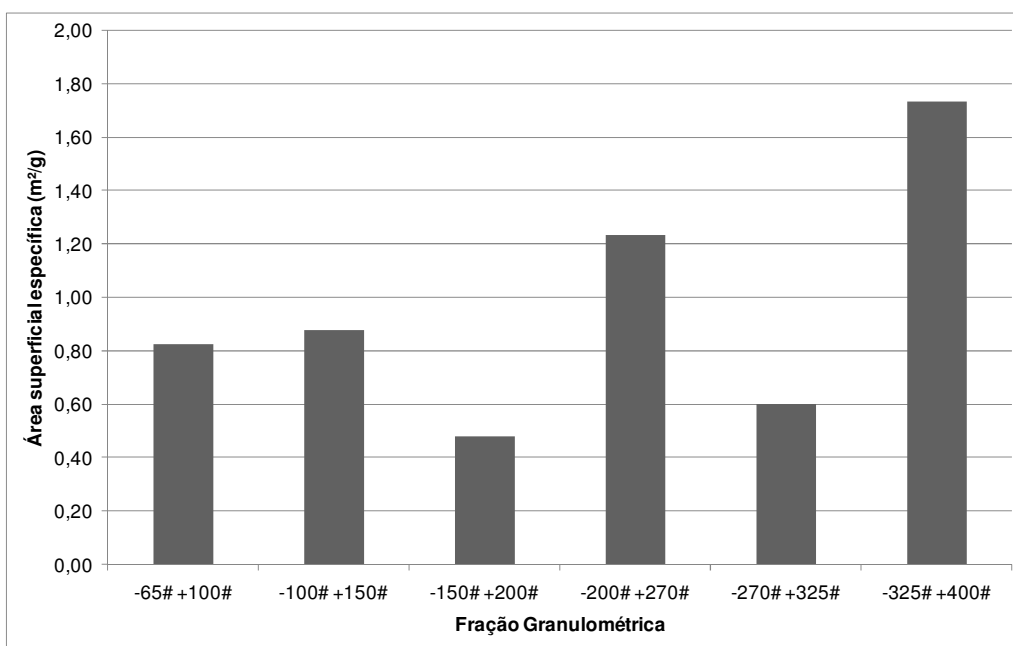


Figura 4.22 - Distribuição da área superficial específica das amostras de concentrado ustulado em função da faixa granulométrica.

Analisando os dados da Figura 4.22, observa-se uma leve tendência de aumento na área superficial específica com a diminuição do tamanho de partícula (valores elevados de mesh - #), exceto para as frações -150# +200# e -270# +325#. Esse

aumento é algo esperado, uma vez que, com a diminuição do tamanho de partícula, maior o valor da área superficial devido à fragmentação das partículas maiores. Outro fator que deve ser ressaltado é a presença de poros. Partículas grandes possuem, intrinsecamente, área superficial específica menor do que as partículas pequenas. Porém, quando essas partículas apresentam poros em sua estrutura, o resultado de área superficial, obtido pela técnica de adsorção gasosa, será maior do que o esperado. Essa área compreenderá tanto a área superficial externa quanto a interna, pois a molécula de adsorvato também penetrará na rede de poros da partícula. Quando ocorre uma diminuição das partículas, essa rede porosa se desintegra fazendo com que a área superficial específica seja controlada somente pelo tamanho.

Ao se fazer uma reanálise da Figura 4.22, observa-se que, excluindo a fração granulométrica de menor tamanho de partícula (-325# +400#), pode-se especular que os valores de área superficial específica apresentam uma oscilação em torno de um valor médio. De posse dessa observação, conclui-se que para frações granulométricas grosseiras, o efeito da porosidade possui maior influência no valor da área superficial específica total do que o tamanho de partícula. Quando as partículas se tornam menores, o efeito se inverte.

Analisando as curvas de linearização da teoria BET (Anexo A1), para cada fração granulométrica, observa-se que todas elas possuem características lineares na faixa $0,05 \leq P/P_0 \leq 0,35$, com exceção de uma. A equação linearizada da teoria BET não se adequou à amostra de fração -270# +325# nessa mesma faixa de pressão relativa (P/P_0), conforme rerepresentado na Figura 4.23.

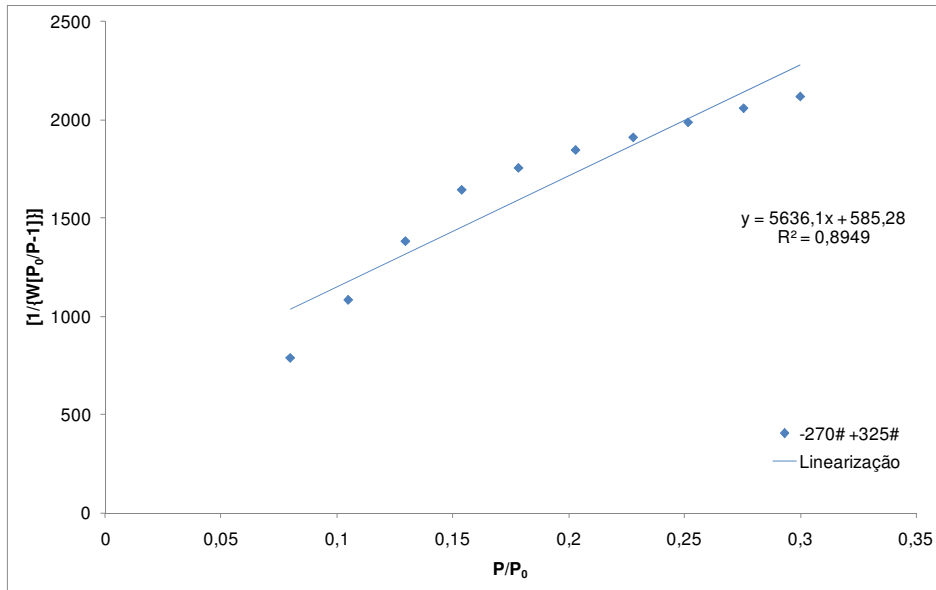


Figura 4.23 - Dados de adsorção gasosa por nitrogênio, pertencentes à amostra de concentrado ustulado de fração granulométrica -270# +325#, linearizados pela teoria BET.

Os dados experimentais, apresentados na Figura 4.23, revelam duas regiões lineares distintas: uma na faixa $0,05 \leq P/P_0 \leq 0,15$ e a outra na faixa $0,15 \leq P/P_0 \leq 0,35$. A solução foi fazer uma análise dos dados obtidos tanto em uma faixa quanto em outra e certificar-se da consistência física de seus resultados. Na Figura 4.24 e na Tabela 4.6 estão dispostos dos dados referentes às duas regiões linearizadas.

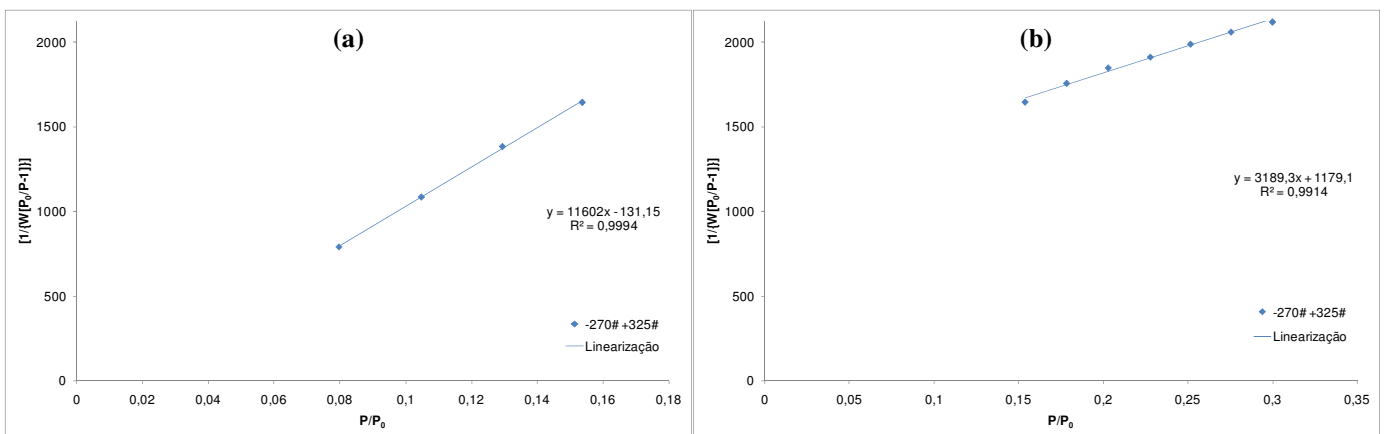


Figura 4.24 - Regiões linearizadas pela teoria BET da amostra ustulada -270# +325#. (a) 1ª Região com faixa $0,05 \leq P/P_0 \leq 0,15$, (b) 2ª Região com faixa $0,15 \leq P/P_0 \leq 0,35$.

Tabela 4.6 - Dados da linearização das regiões $0,05 \leq P/P_0 \leq 0,15$ e $0,15 \leq P/P_0 \leq 0,35$.

Dados	$0,05 \leq P/P_0 \leq 0,15$	$0,15 \leq P/P_0 \leq 0,35$
Inclinação	11601,72	3189,26
Interseção	-131,15	1179,13
W_m (g)	8,718E-05	2,289E-04
C	-87,46	3,70
Área superficial total (m²)	0,6070	1,5939
Área superficial específica (m²/g)	0,3267	0,8580

Ambas as linearizações fornecem elevado coeficiente de correlação linear ($R^2 > 0,99$), conforme mostrado pela Figura 4.24. Examinando cuidadosamente os dados da Tabela 4.6, nota-se que a primeira região ($0,05 \leq P/P_0 \leq 0,15$) fornece um valor negativo da constante C . Segundo Lowell e Shields (1984), o valor da constante C da teoria BET é um valor positivo porque sua grandeza é proveniente de uma função de parâmetros que gera somente valores positivos. Por isso, a região $0,05 \leq P/P_0 \leq 0,15$ é descartada por falta de consistência física. Examinando os dados da segunda região ($0,15 \leq P/P_0 \leq 0,35$), nota-se que o valor da constante C é positivo e que o valor da área superficial específica é relativamente superior ao obtido pela linearização da faixa completa ($0,05 \leq P/P_0 \leq 0,35$) (Cf. Tab. 4.5). A nova distribuição da área superficial com as faixas granulométricas das amostras de concentrado ustulado está apresentada na Figura 4.25.

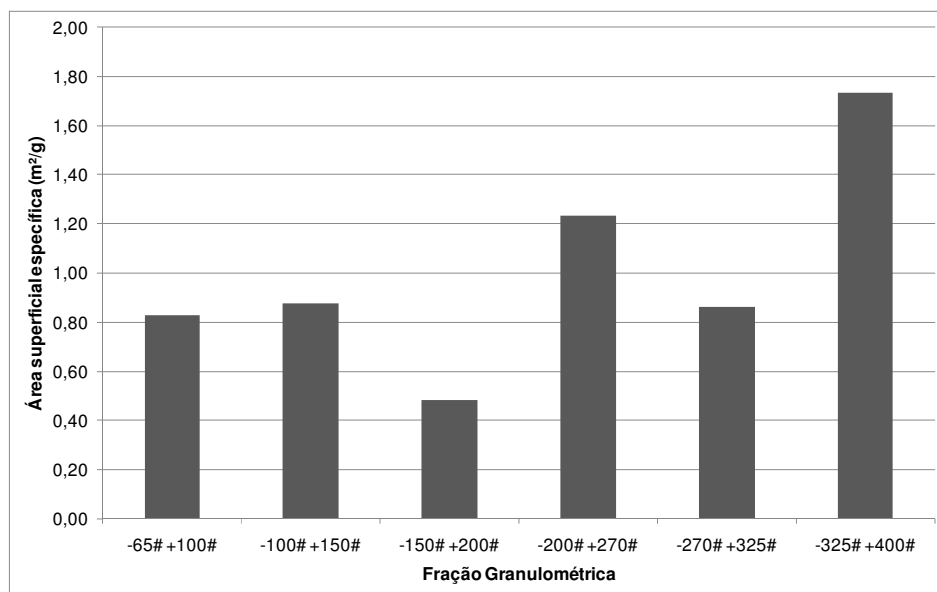


Figura 4.25 - Nova distribuição da área superficial específica das amostras de concentrado ustulado em função da faixa granulométrica.

Essa correção do valor da área superficial específica, para a faixa -270# +325#, comprova a conjectura de que o valor da área parece oscilar em torno de uma média até a faixa -270# +325# (efeito da porosidade), e que essa sofre ligeiro aumento nas faixas com granulometria mais fina (efeito do tamanho de partícula).

Para fins de comparação, estão apresentados na Tabela 4.7 dados de área superficial específica, utilizando a teoria BET, do concentrado sulfetado e do concentrado silicatado de zinco, calcinado, determinados por Souza *et al.* (2007) e do concentrado ustulado determinado neste trabalho. Observa-se, nessa tabela, que as áreas superficiais do concentrado ustulado e concentrado sulfetado não apresentam diferenças significativas, contrariando o efeito que a ustulação provoca na porosidade do concentrado. Cabe ressaltar que os valores de área superficial obtidos para o concentrados ustulado e sulfetados são muito pequenos, uma vez que existem padrões considerados não-porosos, utilizados na calibração dos equipamentos de adsorção de N₂, com áreas superficiais na ordem de 8 m²/g. Portanto, os valores de área obtidos estão dentro do erro experimental do equipamento servindo, somente, como valores qualitativos de comparação.

Tabela 4.7 - Área superficial do concentrado ustulado e dos concentrados sulfetados e calcinado de silicato de zinco em diferentes frações granulométricas.

Fração Granulométrica	Área superficial específica (m ² /g)		
	Concentrado Ustulado	* Concentrado Sulfetado	* Concentrado Silicatado (calcinado)
-65# +100#	0,825	0,882	-
-100# -150#	0,877	0,556	-
-150# +200#	0,480	0,765	2,0
-200# +270#	1,231	0,829	2,6
-270# +325#	0,602	0,690	2,3
-325# +400#	1,732	0,800	2,5

* Áreas superficiais determinadas por Souza *et al.*, 2007

Os concentrados de silicatos de zinco, juntamente com os concentrados ustulados, constituem as duas principais matérias-primas na indústria de zinco eletrolítico. Fazendo-se a comparação dos dados de área superficial específica de ambos os concentrados, observa-se que os concentrados silicatados apresentam valores que são praticamente o dobro dos valores dos concentrados ustulados. Isso significa que, para uma mesma fração granulométrica, há indícios de que os concentrados silicatados possuem uma porosidade superior do que os concentrados sulfetados e dos concentrados ustulados. Em se tratando de lixiviação, o grau de contato entre o agente lixiviante e a partícula sólida é superior nos casos em que há a ocorrência de elevada porosidade. Toda essa ação refletirá no tipo de mecanismo pelo qual a lixiviação se processa: mecanismo de transferência de massa (difusão) ou mecanismo de reação química. No caso da lixiviação sulfúrica de concentrados silicatados de zinco, Souza *et al.* (2007) determinaram que a extração de zinco era controlada por uma mecanismo paralelo entre a reação química e a difusão das espécies aquosas nas redes porosas das partículas.

As isotermas obtidas pela adsorção gasosa também fornecem dados de porosidade e distribuição de poros em uma amostra sólida. Porém, somente as isotermas do Tipo I, IV e V são isotermas associadas à porosidade mensurada por essa técnica (Lowell e Shields, 1894). Conforme relatado anteriormente, as isotermas do Tipo II

representam ou uma partícula densa ou uma partícula com poros de diâmetros acima dos microporos ($> 15\text{Å}$). Como a presença de poros já foi constatada pelo MEV, outra técnica experimental mais adequada deve ser selecionada para a determinação de seus tamanhos. Neste caso, a mais adequada seria a Porosimetria por Intrusão de Mercúrio.

4.4. Conclusões

Nesse capítulo, foi realizada a caracterização do concentrado ustulado de zinco da Votorantim Metais - Zinco (Unidade de Três Marias) utilizando as técnicas de espectrofotometria de absorção atômica (AAS), difração de Raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) associada à espectrometria de dispersão de energia (EDS), espectroscopia de fluorescência de Raios-X (FRX) e adsorção de N_2 pelo modelo BET. Nos concentrados sulfetados de zinco investigados, a esfalerita (ZnS), fase predominante, encontrava-se associada à pirita (FeS_2) e, em alguns casos, à galena (PbS) e à anglesita (PbSO_4). Os resultados da análise de MEV/EDS e da difração de raios-X mostraram dois problemas associados à etapa de ustulação. Um era a presença considerável de esfalerita remanescente nas amostras de concentrado ustulado, comprovada pela visualização da frente reacional que separa a região sulfetada da oxidada e o outro era a presença da ferrita de zinco (ZnFe_2O_4), que é uma estrutura altamente estável, difícil de ser lixiviada e que retém parte do zinco presente no concentrado. A ocorrência do ZnFe_2O_4 causa transtornos para o processo hidrometalúrgico de extração de zinco devido ao aumento do consumo de ácido sulfúrico e de energia. Com a dissolução da ferrita de zinco, o ferro é liberado para o eletrólito, o que provoca uma contaminação na etapa de eletrorrecuperação. Também pela análise de MEV/EDS, pôde-se corroborar o mecanismo de formação do ZnFe_2O_4 proposto por Graydon e Kirk (1988), que constitui nas etapas de difusão do ferro da fase $(\text{Zn,Fe})\text{S}$ para a superfície da partícula, de oxidação do $(\text{Zn,Fe})\text{S}$ para formar uma solução sólida lamelar de óxido de zinco e óxido de ferro e, por último, da separação do óxido de zinco a partir da fase da ferrita de zinco. A lixiviação do concentrado ustulado com H_2SO_4 e HCl produziu grãos de enxofre elementar (S^0) aderidos na superfície do resíduo sólido. Esses grãos se originaram da reação entre os sulfetos não oxidados e íons férricos presentes no meio. Não houve evidência de formação de enxofre elementar nos resíduos de lixiviação do concentrado ustulado com HNO_3 , uma vez que este ácido

oxidou todo o S^0 a SO_4^{2-} . Muitos estudos revelaram que a presença de S^0 não influencia a taxa de lixiviação da esfalerita em soluções aquosas, porém, seu efeito na lixiviação de concentrados ustulados ainda não é bem conhecido. Utilizando a técnica de fluorescência de raios-X, Pb, Cd, Cu e Sb foram detectados como elementos minoritários no concentrado ustulado. Esses representam um problema envolvendo a eficiência da etapa de eletrólise do zinco. Verificou-se que o chumbo presente no concentrado ustulado possuía uma distribuição preferencial na superfície das partículas enquanto o cádmio era encontrado associado a grãos de sulfato de cálcio. A análise de MEV mostrou que a morfologia das partículas mais grosseiras era composta por reentrâncias semelhantes a poros com tamanhos com ordens de grandeza variando de 10 a 10^2 micrômetros, causadas por reações de oxidação e/ou sinterização durante a ustulação do concentrado sulfetado. Pela análise por adsorção de N_2 (modelo BET) concluiu-se que a área superficial do concentrado ustulado de zinco é muito baixa e que, pelo tipo de isoterma (Tipo II) e pelas imagens de MEV, outra técnica deveria ser utilizada para a determinação porosidade, como a porosimetria por intrusão de mercúrio.

5. REAÇÕES HETEROGÊNEAS ENTRE SÓLIDO/FLUIDO NÃO – CATALÍTICAS

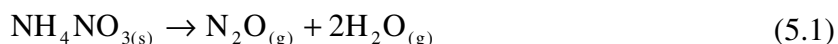
Os sistemas de reação, que incluem sólido-fluido, líquido-líquido e líquido-gás, são de grande importância para os processos industriais em geral, por serem comuns em indústrias químicas e metalúrgicas. Tais sistemas são, em grande parte, extremamente complexos e devido a um grande número de variáveis envolvidas, nem sempre é possível se determinar o mecanismo real das reações, mesmo com um levantamento criterioso do efeito das diferentes variáveis na cinética da reação (Wen, 1968).

No presente trabalho, foi realizado um estudo cinético de reação sólido-líquido (lixiviação). Nesse sentido, não serão discutidos os sistemas de reação líquido-líquido e líquido-gás.

As reações não-catalíticas entre fluido-sólido podem ser representadas por um dos seguintes esquemas:

- (A) Reagente Sólido → Produtos Fluidos
- (B) Reagente Sólido → Produtos Fluidos e Sólidos
- (C) Reagentes Fluidos e Sólidos → Produtos Fluidos
- (D) Reagentes Fluidos e Sólidos → Produtos Sólidos
- (E) Reagentes Fluidos e Sólidos → Produtos Fluidos e Sólidos

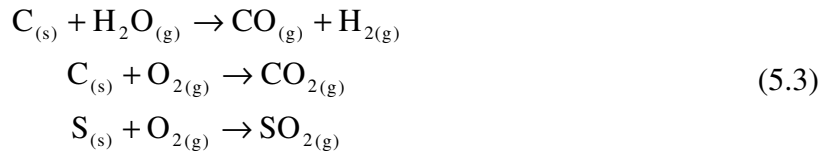
Alguns exemplos da reação do tipo **A** são a pirólise de materiais carbonáceos e a decomposição térmica de alguns compostos orgânicos e inorgânicos, especialmente explosivos, como:



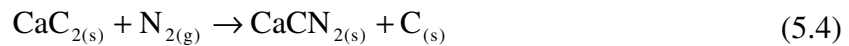
Exemplos típicos da reação do tipo **B** são a pirólise de materiais carbonáceos, calcinação de carbonatos, desidratação de hidróxidos e hidratos e remoção da água cristalina de compostos cristalinos:



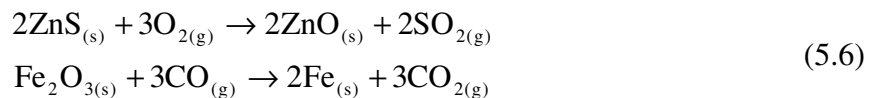
Reações do tipo **C** são numerosas e de grande importância nos processos industriais. Combustões e gaseificações de materiais carbonáceos e oxidação de outros compostos sólidos exemplificam essa classe de reação.



Um exemplo típico da classe **D** é a reação do carvão de cálcio com nitrogênio gasoso para se produzir cianamida (Equação (5.4)); outro exemplo é a reação de oxidação de metais (equação (5.5)).



Reações do tipo **E** são formas mais gerais das reações heterogêneas sólido-fluido não-catalíticas em que reagentes e produtos existem em ambas as fases sólida e fluida. Calcinação de sulfetos e redução de óxidos metálicos são exemplos típicos desse tipo de reação:



Reações heterogêneas sólido-fluido não-catalíticas, de acordo com o modo como ocorrem, podem ser classificadas em 4 tipos, estabelecidos com base nas condições do sistema como a estrutura interna do sólido, velocidades relativas de reações químicas, difusão de reagentes e produtos e geometria do sólido (Wen, 1968):

- 1) **Reações Heterogêneas** – quando a porosidade do sólido não-reagido é muito pequena, fazendo-o ser praticamente impermeável aos reagentes fluidos; as reações ocorrerão na superfície do sólido ou na interface entre o sólido não-reagido e a camada de produto poroso. Também, quando a reação química é muito rápida e a difusão é suficientemente lenta; a zona de reação é confinada na interface entre o reagente sólido não-reagido e o produto. Tal reação pode ser considerada como reação superficial heterogênea. Neste caso, pode-se utilizar o modelo do núcleo em diminuição, discutido no item 5.2.
- 2) **Reações Homogêneas** – em muitos casos, assume-se que o sólido contém espaços vazios suficientes para que os reagentes e produtos fluidos passem livremente (difusividade alta do fluido no sólido), e que os reagentes sólidos estejam distribuídos homogeneamente através da fase sólida. Então, é razoável se considerar que as reações entre o fluido e o sólido ocorrem de forma homogênea nesse meio.

Para esse caso, deve ser empregado o modelo de conversão progressiva (modelo homogêneo), discutido no item 5.3.

- 3) **Reações acompanhando mudanças de fase do componente sólido ou liberação de voláteis** – em alguns casos, antes da reação química, a fase do componente sólido muda devido à baixa condução de calor em um sistema de reação exotérmica. O reagente sólido simplesmente se funde ou sublima antes que entre em contato com os reagentes fluidos.
- 4) **Casos intermediários entre os casos 1, 2 e 3** – na prática, a distribuição dos reagentes sólidos na fase sólida não pode ser considerada homogênea em escala molecular. No entanto, os reagentes sólidos podem ser considerados como conjuntos de pequenos agrupamentos de reagentes distribuídos através da fase sólida. As taxas de reação entre cada pequeno agrupamento de reagente sólido e reagente fluido, que difundem para dentro do sólido, podem ser descritas por um dos casos anteriores. A taxa global de reação depende da distribuição do sólido, das velocidades de reação intrínsecas e das propriedades de transporte do reagente fluido no sólido.

5.1. Seleção de um Modelo

Para reações não-catalisadas de partículas envolvidas por um fluido com o qual reagem, consideram-se dois modelos ideais simples: modelo de conversão progressiva e modelo sem reação no núcleo (Levenspiel, 1974).

- **Modelo de conversão progressiva** – supõe-se que o fluido reagente entra e reage dentro da partícula todo o tempo, mais provavelmente com diferentes velocidades e em diferentes lugares. Dessa forma, o reagente sólido é convertido continuamente e progressivamente dentro da partícula.
- **Modelo sem reação no núcleo** – supõe-se que a reação ocorre primeiramente na superfície externa da partícula. A zona de reação então se move em direção ao centro do sólido e pode deixar atrás de si material completamente convertido e sólido inerte (cinzas), de modo que, em qualquer instante, existe um núcleo de material que não reagiu que diminui em tamanho durante a reação. No entanto, o contorno desse núcleo não reagido nem sempre apresenta uma forma definida, mas, mesmo assim, há evidências que, na maioria dos casos, o modelo sem reação no

núcleo aproxima-se mais das partículas reais do que o modelo de reação progressiva (Levenspiel, 1974).

5.2. Modelo de Núcleo não Reagido para Partículas Esféricas de Tamanho Constante (Modelo do Núcleo em Diminuição ou Modelo Topoquímico)

Para esse modelo, são propostos cinco estágios que ocorrem sucessivamente durante a reação, conforme apresentado na Figura 5.1.

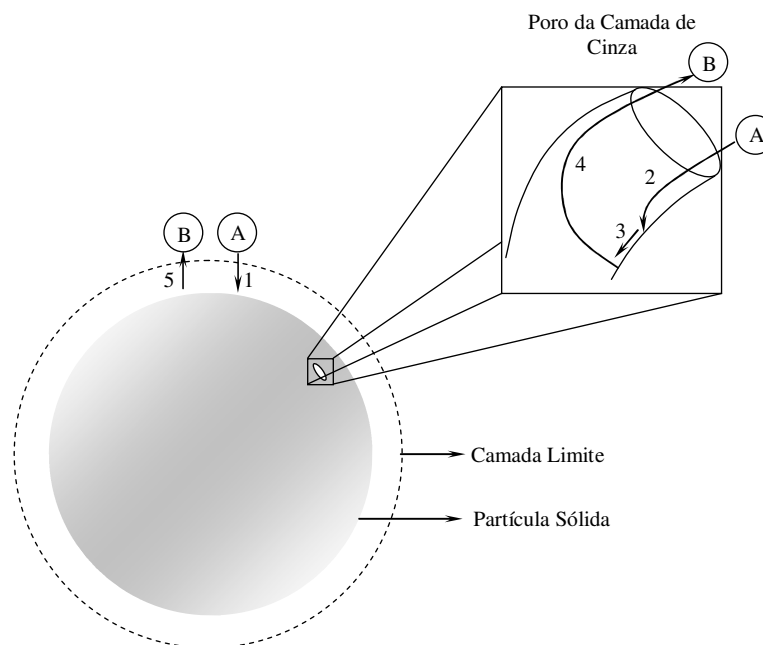


Figura 5.1 - Estágios da reação não-catalítica entre reagentes fluido (A) e sólido, gerando um produto (B). (Adaptado de FOGLER, 2002).

Estágio 1 – Difusão do reagente fluido **A**, através da camada circundante da partícula, para a superfície do sólido.

Estágio 2 – Penetração e difusão de **A** através da camada de cinzas para a superfície do núcleo que não reagiu.

Estágio 3 – Reação do fluido **A** com o sólido na superfície de reação.

Estágio 4 – Difusão do produto fluido **B** através das cinzas de volta para a superfície externa do sólido.

Estágio 5 – Difusão de **B** através da camada de fluido de volta para o interior da solução.

Algumas vezes, alguns desses estágios não existem. Também, as resistências dos diferentes estágios costumam ser bem diferentes, podendo, em tais casos, se considerar que a etapa com resistência mais alta seja a controladora da velocidade da reação.

Uma representação geral do modelo do núcleo em diminuição está apresentada nas Figuras 5.2 e 5.3.

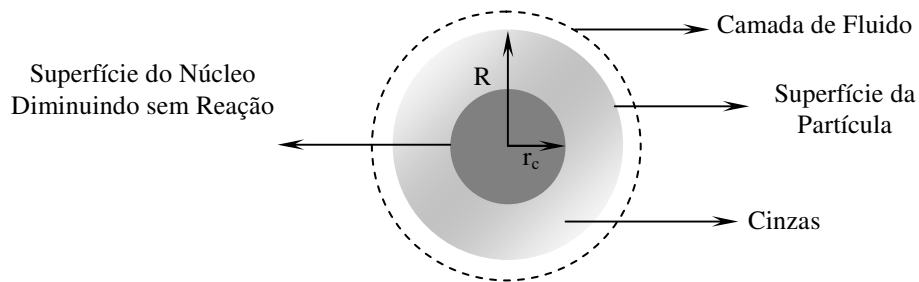


Figura 5.2 - Representação do modelo do núcleo em diminuição de uma partícula sólida reagindo com um fluido. (Adaptado de LEVENSPIEL, 1974).

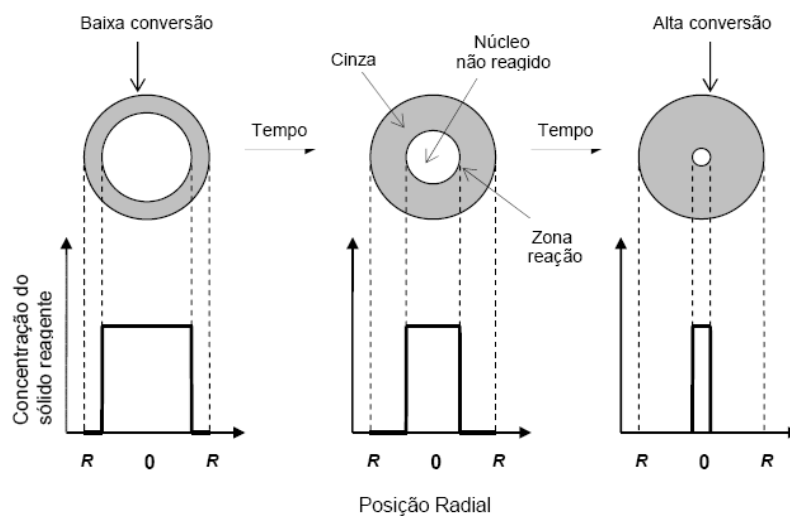


Figura 5.3 - Representação do Modelo do Núcleo em Diminuição (Fonte: LEVENSPIEL, 1974).

5.2.1. Controle da difusão através da camada de fluido

Sempre que a resistência devido à difusão através da camada de fluido for a etapa controladora, a concentração dos reagentes presentes na superfície da partícula sólida será praticamente nula; uma vez que a resistência devida à reação química é comparativamente bem menor, a reação pode ser considerada instantânea. Dessa forma, a força-motriz para a difusão através da camada de fluido (diferença de potencial químico), traduzida pela diferença entre a concentração de **A** no seio da solução (C_{Af}) e a concentração de **A** na superfície da partícula (C_{As}), é constante durante todo o tempo de reação e igual a C_{Af} . Como a reação ocorre na superfície da partícula, a cinética será baseada na superfície externa da mesma, de tamanho constante, considerada como uma esfera de raio R_0 (Fig. 5.4). Cabe ressaltar que, nas condições descritas, tem-se que C_{As} é zero e igual à concentração de **A** na superfície do núcleo não reagido (C_{Ac}).

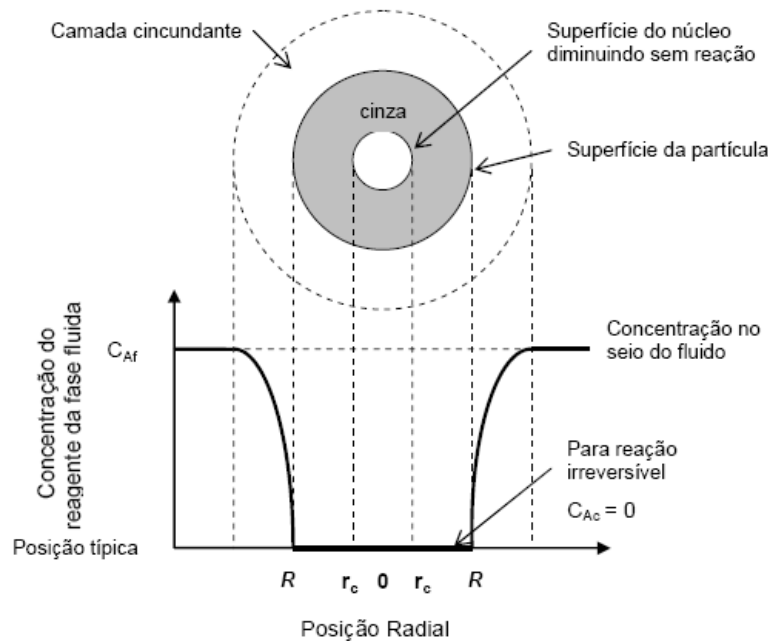


Figura 5.4 – Representação de uma partícula reagindo segundo o Modelo do Núcleo em Diminuição, supondo a difusão através da camada limite como a etapa controladora.

(Fonte: Levenspiel, 1974).

A relação matemática do tempo de reação t , em função do tamanho do raio do núcleo não reagido r_c , é expressa por (Levenspiel, 1974):

$$\frac{t}{\tau} = 1 - \left(\frac{r_c}{R_0} \right)^3 \quad (5.7)$$

em que τ é o tempo necessário para a reação completa de uma partícula. Esse tempo é expresso por:

$$\tau = \frac{a \cdot \rho_B \cdot R_0}{3 \cdot b \cdot k_f \cdot (C_{Af} - C_{As})} \quad (5.8)$$

em que **a** e **b** são coeficientes estequiométricos, ρ_B é a densidade molar do reagente **B** no sólido e k_f é o coeficiente de transferência de massa entre o fluido e a partícula.

O tempo de reação da partícula também pode ser escrito em função da conversão fracional do reagente **B** (X_B) da seguinte forma:

$$\frac{t}{\tau} = X_B \quad (5.9)$$

Por analogia, a conversão fracional do reagente **B** é dada por:

$$1 - X_B = \left(\frac{r_c}{R_0} \right)^3 = \frac{\text{Volume do núcleo sem reação}}{\text{Volume total da partícula}} \quad (5.10)$$

5.2.2. Controle de difusão através da camada de cinza

O equacionamento do modelo do núcleo em diminuição, para a etapa controladora sendo a difusão através da camada de cinzas, tem como base a consideração de regime pseudo-permanente, em que, em um primeiro momento, a interface núcleo não reagido e cinzas não se contrai e, em um segundo momento, essa contração é considerada. Na Figura 5.5, está representado um esquema de controle por camada de cinzas.

A expressão final do tempo de reação em termos do raio do núcleo não reagido é dada por:

$$\frac{t}{\tau} = 1 - 3 \cdot \left(\frac{r_c}{R_0} \right)^2 + 2 \cdot \left(\frac{r_c}{R_0} \right)^3 \quad (5.11)$$

Nesse caso, o tempo para a completa conversão é expressa da seguinte forma:

$$\tau = \frac{a \cdot \rho_B \cdot R_0^2}{6 \cdot b \cdot D_e \cdot (C_{Af} - C_{Ac})} \quad (5.12)$$

em que D_e é o coeficiente de difusão efetivo do reagente fluido na camada de cinza, C_{Af} e C_{Ac} , conforme já dito, são as concentrações de **A** no seio da solução e na superfície

do núcleo não reagido, respectivamente. Em termos da conversão fracional, a equação do tempo torna-se:

$$\frac{t}{\tau} = 1 - 3.(1 - X_B)^{2/3} + 2.(1 - X_B) \quad (5.13)$$

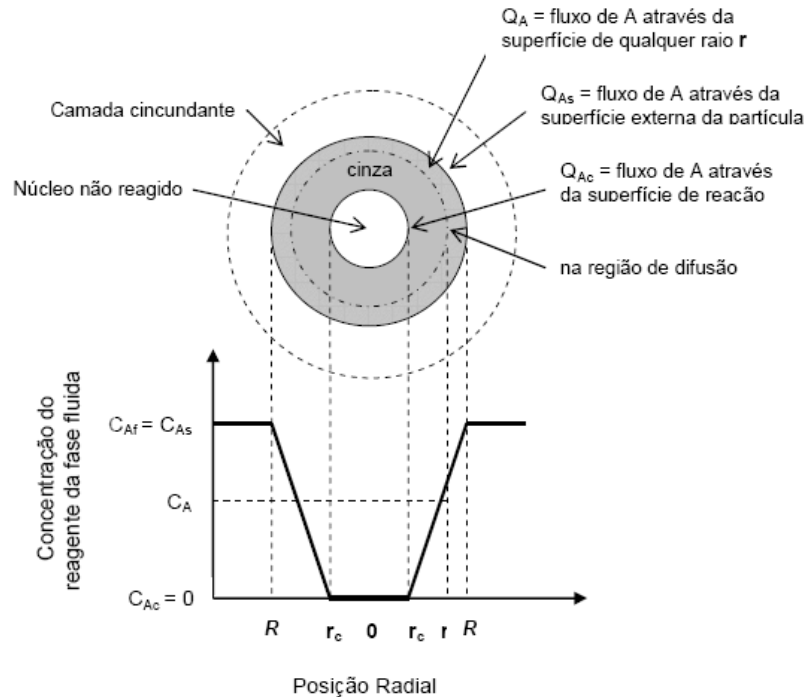


Figura 5.5 - Representação de uma partícula reagindo segundo o Modelo do Núcleo em Diminuição, supondo a difusão através da camada de cinzas como a etapa controladora. (Fonte: LEVENSPIEL, 1974).

5.2.3. Reação química como estágio controlador

Neste caso, o progresso da reação não é afetado nem pela camada de fluido nem pela camada de cinza e, por isso, a quantidade de material que está reagindo é proporcional à superfície do núcleo não reagido (Fig. 5.6). As equações do tempo de reação em função do raio do núcleo não reagido e da conversão fracional são dadas por:

$$\frac{t}{\tau} = 1 - \frac{r_c}{R} = 1 - (1 - X_B)^{1/3} \quad \text{sendo} \quad (5.14)$$

$$\tau = \frac{a \cdot \rho_B \cdot R_0}{b \cdot k_s \cdot (C_{Af} - C_{Ae})}$$

em que k_s é a constante de velocidade de primeira ordem para a superfície de reação, C_{Af} é a concentração de A no seio da solução e C_{Ae} é a concentração de A no interior do núcleo não reagido.

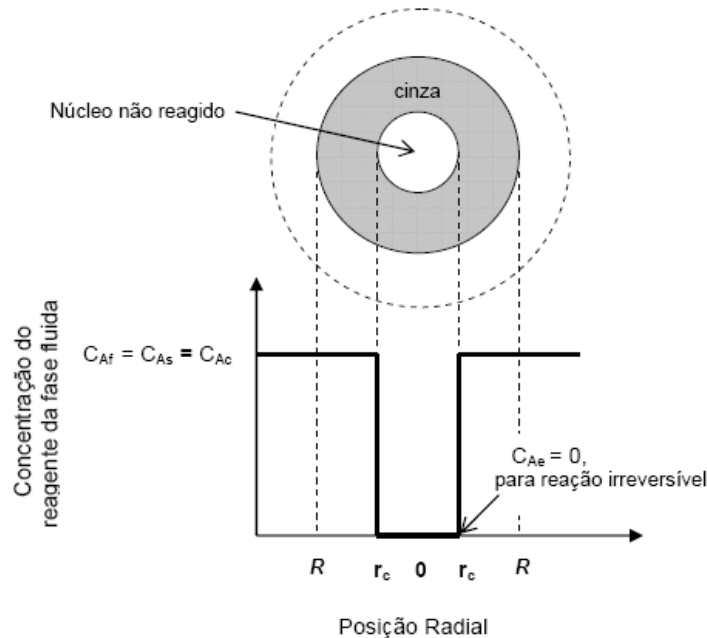


Figura 5.6 - Representação de uma partícula reagindo segundo o Modelo do Núcleo em Diminuição, supondo a etapa de reação química como controladora (Fonte: LEVENSPIEL, 1974).

5.3. Modelo das Partículas Esféricas que Diminuem de Tamanho (Modelo Homôgeneo ou Modelo da Conversão Progressiva)

Quando não há formação de cinzas, a partícula reagente diminui de tamanho durante a reação, desaparecendo no meio reacional. Esse processo está ilustrado na Figura 5.7.

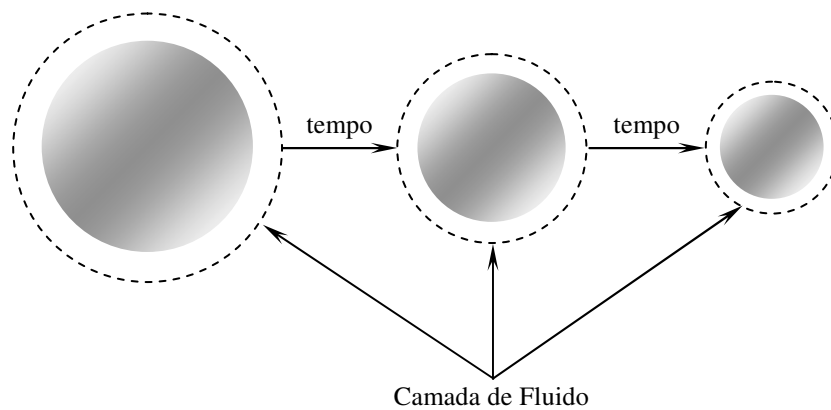


Figura 5.7 - Representação do modelo da partícula em diminuição (modelo homogêneo). (Adaptado de LEVENSPIEL, 1974).

Para esse tipo de reação, observam-se três estágios ocorrendo sucessivamente:

Estágio 1 – Difusão do reagente **A** do seio do fluido através da camada de fluido até a superfície do sólido.

Estágio 2 – Reação na superfície da partícula entre o reagente **A** e o sólido.

Estágio 3 – Difusão dos produtos de reação da superfície do sólido através da camada de fluido, de volta para o seio do mesmo.

Neste modelo, observa-se que a camada de cinzas está ausente, não contribuindo com qualquer resistência.

5.3.1. Reação química como estágio controlador

Quando a reação química é o estágio controlador, o comportamento para os dois modelos (Conversão Progressiva e Núcleo em Diminuição) é análogo (vide equação 5.14).

5.3.2. Difusão através da camada fluida como estágio controlador

A resistência devido a essa camada na superfície da partícula é dependente de inúmeros fatores, como a velocidade relativa entre a partícula e o fluido, tamanho da partícula e propriedades do fluido (Levenspiel, 1974). Muitas correlações entre esses fatores foram desenvolvidas, como a de Ranz e Marshall:

$$\frac{k_g \cdot d_p \cdot y}{D} = 2 + 0,6 \cdot (Sc)^{1/3} \cdot (Re)^{1/2} = 2 + 0,6 \cdot \left(\frac{\mu}{\rho \cdot D} \right)^{1/3} \cdot \left(\frac{d_p \cdot u \cdot \rho}{\mu} \right)^{1/2} \quad (5.15)$$

Nessa equação, k_g é o coeficiente de transferência de massa, D é o coeficiente de difusão da espécie de interesse no fluido, y é a fração molar do reagente fluido, d_p é o diâmetro da partícula, Sc é o número de Schmidt, Re é o número de Reynolds, μ e ρ são a viscosidade e a densidade do fluido, respectivamente e u é a velocidade relativa entre o fluido e as partículas.

Segundo o regime da lei de Stokes para partículas pequenas, a relação entre o coeficiente de transferência de massa e o diâmetro da partícula é dada por:

$$k_g = \frac{2 \cdot D}{d_p \cdot y} = \frac{D}{R \cdot y} \quad (5.16)$$

em que y é a fração molar do reagente fluido. A partir dessa relação, o tempo para o desaparecimento da partícula é obtido da seguinte forma:

$$\frac{t}{\tau} = 1 - \left(\frac{R}{R_0} \right)^2 = 1 - (1 - X_B)^{2/3} \quad (5.17)$$

em que R_0 é o raio inicial da partícula e τ é o tempo completo para o desaparecimento da mesma que é dado por:

$$\tau = \frac{a \cdot \rho_B \cdot y \cdot R_0^2}{2 \cdot b \cdot D \cdot (C_{Af} - C_{As})} \quad (5.18)$$

5.4. 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 de fluido, camada de cinza e dos estágios de reação varia à medida que a conversão progride (Levenspiel, 1974). Para uma partícula com tamanho constante, a resistência devida à camada de fluido permanece invariável. A resistência devida à camada de cinzas é zero no início da reação, porém, aumenta à medida que o núcleo se contrai e a resistência devida à reação química crescerá durante a reação, por causa da diminuição da área superficial do núcleo não reagido.

Considerando-se que todas as resistências atuam em série e são todas lineares em relação à concentração, o tempo necessário para se alcançar qualquer estágio de conversão é a soma dos tempos que seriam necessários se cada resistência atuasse sozinha.

$$t_{\text{total}} = t_{\text{camada de fluido}} + t_{\text{camada de cinzas}} + t_{\text{reação química}} \quad (5.19)$$

Considerando a progressão total, desde o começo até a completa conversão de uma partícula de tamanho constante, encontra-se, na média, que o papel relativo dessas três resistências é dado por:

$$-\frac{1}{S} \cdot \frac{dN_A}{dt} = \bar{k}_s \cdot C_A = \frac{C_A}{\underbrace{\frac{1}{k_g}}_{\text{camada de fluido}} + \underbrace{\frac{R}{2 \cdot D_e}}_{\text{cinzas}} + \underbrace{\frac{3}{k_s}}_{\text{reação química}}} \quad (5.20)$$

Desse modo, podemos ter uma ou mais resistências controlando a cinética de reação.

5.5. Avaliação do Estágio Controlador da Velocidade

A cinética e o estágio controlador da velocidade de uma reação entre um fluido e um sólido são estabelecidos observando-se como a conversão progressiva da partícula é influenciada pelo tamanho da mesma e pela temperatura de operação (Levenspiel, 1974).

- **Temperatura** – O estágio químico é usualmente mais sensível à temperatura do que o estágio físico; portanto, experiências a diferentes temperaturas podem facilmente distinguir entre cinza ou difusão em camada, por um lado, e reação química, por outro, como estágio controlador.
- **Tamanho da Partícula** – O tempo necessário (t) para alcançar a mesma conversão fracional para partículas de diferentes tamanhos (raios R distintos), porém invariáveis, é dada por:
 - ⇒ $t \propto R^{1,5 \text{ a } 2,0}$ - para difusão da camada como estágio controlador (o expoente decresce à medida que o número de Reynolds aumenta).
 - ⇒ $t \propto R^{2,0}$ - para a cinza como estágio controlador.
 - ⇒ $t \propto R$ - para a reação química como estágio controlador.

Assim, ensaios cinéticos com diferentes tamanhos de partículas podem distinguir entre reações nas quais o estágio químico ou físico é o controlador.

Na Figura 5.8, estão apresentadas curvas de conversão progressiva pertencentes a um sólido esférico em que a reação química, a difusão em filme e a difusão em camada de cinza são, individualmente, os estágios controladores. A comparação entre os resultados de ensaios cinéticos e as curvas teóricas para cada uma das etapas controladoras pode indicar a resistência preponderante no controle da velocidade da reação.

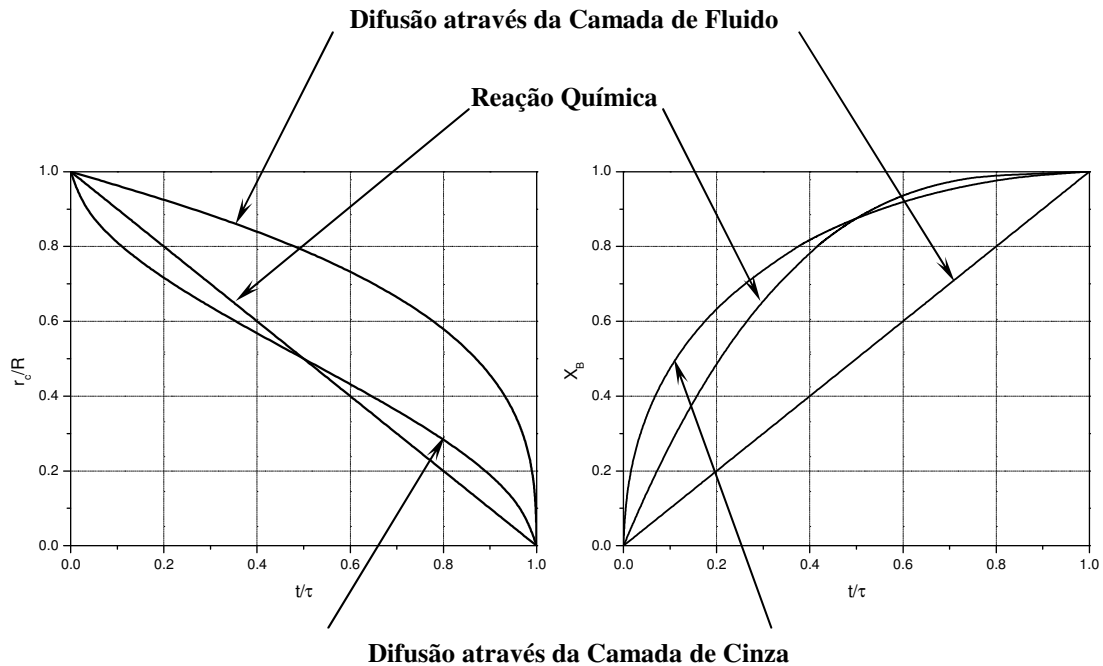


Figura 5.8 - Progresso da reação de uma simples partícula esférica em um meio fluido

5.5.1. Ilustração da avaliação dos mecanismos de reação sólido-fluido

As premissas essenciais para os três mecanismos de reação sólido-fluido são (Prosser, 1996):

- I. A taxa é controlada pelo transporte de massa, de um reagente dissolvido, da solução para a interface sólido/solução, via camada limite na qual há um escoamento quase laminar.
- II. A taxa é controlada por alguma reação química ocorrendo na interface sólido/solução.
- III. A taxa é controlada pelo transporte de massa através de uma camada aderente de mineral inerte ou produto sólido contendo poros contínuos.

Diversas evidências em que cada um desses mecanismos é mais consistente são sumariados na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 - Evidências que são mais consistentes com cada um dos três mecanismos mais comuns de lixiviação.

Transporte de Massa na Camada Limite
Taxa sensível a moderados níveis de agitação Energia de ativação $\leq 25 \text{ kJ.mol}^{-1}$
Dados com região linear na curva $1 - (1 - X_B)^{2/3}$ versus t (Modelo da Conversão Progressiva)
Dados com região linear na curva X_B versus t (Modelo da Núcleo em Diminuição)
Inclinação da curva ($1/\tau$) inversamente proporcional ao tamanho da partícula (R_0)
Inclinação proporcional à concentração do reagente (C_A)
Reação Química Superficial
Taxa independente à agitação Energia de ativação alta ou baixa
Dados com região linear na curva $1 - (1 - X_B)^{1/3}$ versus t
Inclinação ($1/\tau$) inversamente proporcional ao tamanho da partícula (R_0)
Qualquer relação entre a inclinação e a concentração do reagente (C_A)
Transporte de massa na camada de produto poroso
Taxa independente à agitação Energia de ativação $\leq 25 \text{ kJ.mol}^{-1}$
Dados com região linear na curva $1 - 3(1 - X_B)^{2/3} + 2(1 - X_B)$ versus t
Inclinação ($1/\tau$) inversamente proporcional ao quadrado do tamanho da partícula (R_0)
Inclinação proporcional à concentração do reagente (C_A)

5.6. Trabalho Experimental

Tendo como um dos objetivos deste trabalho a determinação do mecanismo de reação heterogênea sólido/líquido, no processo de lixiviação, faz-se necessária a análise de variáveis relevantes que possam afetar, de alguma forma específica, a reação de lixiviação. Dentre as inúmeras variáveis citadas na literatura (Prosser, 1996), tanto no estado sólido quando no estado líquido, serão avaliadas as seguintes: intensidade de agitação, temperatura, granulometria e concentração de ácido, todas em função do tempo de reação. Juntamente com essa análise, realizou-se a caracterização do sólido (descrita no capítulo 4), o que agregará informações indicativas do possível mecanismo. A justificativa para essas escolhas será relatada nos itens a seguir.

5.6.1. Definição das variáveis operacionais para a determinação do mecanismo de reação de lixiviação

Ensaio descontínuos de lixiviação constituem uma etapa necessária para a investigação de evidências de um possível mecanismo e determinação da cinética de reação heterogênea sólido-fluido. Não é comum encontrar um sistema que possa ter todas as suas características reacionais definidas e inferir, *a priori*, sobre o grau de importância que cada uma tem no processo global de lixiviação (Prosser, 1996). Devido a isso, torna-se importante o controle e a determinação dos elementos químicos significantes presentes antes, durante e depois da reação. Esse cuidado se justifica pelo fato de que pequenas fases presentes no sólido e/ou líquido podem ser espécies com grande potencial de consumo de reagentes. Também é válido ressaltar que o licor de lixiviação pode conter alguns produtos que são formados por reações paralelas, sem conexão com o mineral e que consomem o reagente (Prosser, 1996).

Prosser (1996) relatou que, em sistemas de lixiviação, é possível se listar pelo menos 30 variáveis que podem ter algum efeito na cinética. Nem todas as variáveis afetarão cada sistema, mas não há uma forma de se prever qual afetará. Dentre essas 30 variáveis, cinco foram analisadas neste trabalho: temperatura, tamanho de partícula, intensidade de agitação, tempo e concentração do ácido.

A análise da variável temperatura permite o cálculo da energia de ativação da reação química. Dentre os três estágios controladores (transferência de massa através da

camada de fluido, difusão através da camada de cinza e reação química), o estágio químico é normalmente mais sensível à temperatura do que os outros estágios físicos (Levenspiel, 1974). Valores de energia de ativação menores ou iguais a 25 kJ.mol^{-1} são característicos das etapas físicas e valores maiores são característicos da etapa química (Prosser, 1996). Vale ressaltar que a etapa química pode também apresentar valores pequenos (menores de 25 kJ.mol^{-1}) de energia de ativação indicando que, em certas condições, a temperatura, por si só, não é parâmetro definitivo para a escolha do mecanismo. Uma consideração implícita no cálculo da energia de ativação por meio da equação de Arrhenius ($k = k_0 \cdot \text{EXP}\left(-\frac{E_a}{R \cdot T}\right)$) é que há uma relação linear entre $\log(k)$ e $1/T$ e que qualquer observação fora da linearidade é causada por erros aleatórios (Prosser, 1996). Segundo Prosser (1996) e Levenspiel (1974), se o ajuste dos dados experimentais pela Equação de Arrhenius apresentar uma forma absolutamente curva ou com duas ou mais regiões lineares, torna-se evidente a mudança do mecanismo da reação. Devido a essas informações, nota-se que, em alguns casos, a temperatura pode não indicar o mecanismo de reação, mas pode indicar mudança entre eles no processo de lixiviação.

O tamanho de partícula, associado à granulometria, é uma outra variável indicativa de mecanismo. Segundo Levenspiel (1974), para uma mesma conversão fracional, o tempo de reação é diferente para partículas de diferentes tamanhos. A reação química como estágio controlador possui uma relação diretamente proporcional entre o tempo e tamanho ($t \propto R$). Já a difusão através da camada de cinza apresenta uma relação de proporção quadrática ($t \propto R^2$). A transferência de massa através da camada de fluido possui uma relação variável devido ao número de Reynolds que é afetado pela intensidade de agitação ($t \propto R^{1.5a^2}$). Prosser (1996) propôs outra forma de análise entre tempo de reação e tamanho de partícula, fundamentada na relação entre a inclinação das curvas linearizadas de conversão com o tempo para cada estágio (as equações estão apresentadas na Tabela 5.1) com o tamanho das partículas. Os estágios de transferência de massa e reação química apresentam uma relação inversamente proporcional entre a inclinação e o tamanho da partícula, já a difusão na camada de cinzas apresenta uma relação inversamente proporcional ao quadrado do tamanho de partícula.

Uma variável implícita, mas que também está relacionada à granulometria, é a área superficial. Esta é de grande importância nos sistemas de lixiviação (Prosser, 1996)

e que pode variar das seguintes formas: 1) a área no tempo zero pode ser mudada tanto pela mudança na quantidade de sólidos adicionados (razão sólido/líquido) ou pela mudança no tamanho da partícula; 2) a área em tempos maiores que zero pode variar com o avanço da reação. Sua importância está fundamentada no cálculo da taxa de reação. Se ocorrer variação na área superficial da partícula, valores de taxa poderão mudar refletindo em desvios nas curvas dos modelos de reação.

A intensidade de agitação mostra-se importante na indicação da etapa física determinante. A única etapa que é sensível à agitação moderada é a transferência de massa através da camada de fluido (Levenspiel, 1974 e Prosser, 1996). Isso deve-se à alteração no número de Reynolds que está relacionado com a espessura da camada de fluido em torno da partícula. Elevados números de Reynolds indicam diminuição da camada limite, o que reflete na redução da resistência para a transferência de massa das espécies do seio da solução para a superfície da partícula.

O tempo é uma variável imprescindível na determinação do mecanismo. A mudança da fração reagida com o tempo é característica para cada etapa e o ajuste dos dados de conversão da partícula com o tempo, em uma forma linear, permite o julgamento sobre a adequação do modelo teórico com os dados experimentais (Prosser, 1996). Prosser (1996) e Levenspiel (1974) sugeriram equações linearizadas para cada etapa (Tabela 5.1).

O agente lixiviante utilizado nos ensaios foi uma solução de ácido sulfúrico, preparada a partir de ácido sulfúrico P.A. para que se pudesse eliminar qualquer efeito de agentes externos no processo de extração de zinco do concentrado. A escolha desse reagente se deveu ao fato de ser este o lixiviante utilizado no processo da planta de produção de zinco da Votorantim Metais/Zinco Unidade de Três Marias – MG. O estudo da concentração de ácido é importante no controle da concentração de reagentes e produtos na solução. Tanto a etapa de transferência de massa através da camada de fluido quanto a de difusão através das cinzas dependem da diferença de concentração das espécies móveis. Prosser (1996) relatou que o mecanismo de transporte de massa na camada limite e a difusão pela camada de cinzas apresentam uma relação proporcional entre a inclinação das curvas de fração reagida com o tempo e a concentração do reagente. Para o processo controlado pela reação química, não existe uma relação específica. Esta pode variar dependendo da ordem da reação.

Variáveis do sistema como o pH e Eh são úteis para o controle dos ensaios. O pH não é uma boa forma de medida de concentração de um ácido, devido à magnitude

do erro associado ao logaritmo da concentração de H^+ . Similarmente, o Eh não é uma boa medida da concentração de espécies redutoras e oxidantes (Prosser, 1996). Porém, o controle de ambos permite a identificação de espécies estáveis segundo os diagramas de Pourbaix, também denominados de diagramas de Eh-pH.

Na Tabela 5.2, estão apresentados o sumário dos mecanismos que podem ser identificados por meio das variáveis a serem estudadas.

Tabela 5.2 - Variáveis operacionais que contribuem para a identificação de cada um dos mecanismos.

<i>Variáveis</i>		Mecanismos		
		<i>Transferência de Massa</i>	<i>Reação Química</i>	<i>Difusão nas Cinzas</i>
Temperatura			•	
Tamanho da Partícula	L		•	
	P			•
Intensidade de Agitação		•		
Concentração de Reagente			•	

L = Levenspiel (1974); P = Prosser (1996).

5.6.2. Níveis operacionais

A temperatura de reação utilizada como referência neste trabalho é 60°C. Essa escolha se justifica pelo fato desta ser a condição de operação de lixiviação da Votorantim Metais/Zinco – Unidade de Três Marias. Verificou-se que na literatura referente à lixiviação de minérios de zinco, há diversas faixas avaliadas. Çopur *et al.* (2003) utilizaram, em seus estudos de otimização, uma faixa de temperatura que variou de 13°C a 55°C. Abdel-Aal (2000) utilizou uma faixa entre 40°C e 70°C, com intervalos de 10°C. Neste trabalho, visando englobar o valor de 60°C, a faixa de temperatura investigada foi de 30°C a 70°C, com intervalos de 10°C.

Morais *et al.* (2004) realizaram um estudo comparativo do efeito de diferentes granulometrias na lixiviação de concentrados ustulados de zinco e concluíram que a

faixa mais adequada para a reação está entre -325# +400#. Valores menores que 400# não apresentaram melhorias na extração. No o trabalho citado, a faixa granulométrica investigada variou de -65# a +400#. Essa faixa abrange desde partículas mais grosseiras até finos grãos, proporcionando um estudo com uma ampla gama de diâmetros de partículas.

A escolha dos níveis para a intensidade de agitação requer uma maior atenção porque, para cada montagem reacional específica, existe um padrão de agitação diferente. Na literatura, encontram-se intensidades que variam desde 300 a 800 rpm (Çopur *et al.*, 2003, Abdel-Aal, 2000, Markus *et al.*, 2004). No trabalho de Balarini *et al.* (2004), cujo enfoque foi no estudo cinético preliminar de concentrados ustulados de zinco, utilizando os mesmos reagentes deste trabalho, a intensidade de agitação escolhida compreendeu a faixa entre 270 e 1080 rpm. Devido à montagem experimental desse estudo ser semelhante à do presente trabalho, esta foi a faixa de intensidade selecionada.

O tempo é a variável independente em um estudo cinético de lixiviação. Portanto, é preciso que se avalie, para os diversos fatores (granulometria, temperatura, concentração do ácido e intensidade de agitação), o percentual de extração em função do tempo. Percentuais máximos poderão ser obtidos para diferentes tempos dependendo do fator avaliado. Assim, para se definir os níveis da variável tempo, foram realizados ensaios preliminares de lixiviação, como os descritos no item 5.8.1, para os tempos de 0, 1, 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 25 e 30 minutos.

Em relação à concentração do ácido sulfúrico, não há, na literatura, um padrão a ser seguido. As faixas de trabalho encontram-se entre 5% e 50% em massa de ácido sulfúrico (Çopur *et al.*, 2003, Kumar *et al.*, 1990, Abdel-Aal, 2000, Markus *et al.*, 2004). Segundo o processo da planta de Três Marias, a concentração de ácido livre está na faixa de 30 g.L⁻¹ a 40 g.L⁻¹, que equivale a uma solução de ácido sulfúrico de, em média, 3,5% em massa. Dessa forma, o estudo foi iniciado com uma concentração de ácido sulfúrico de 20 g.L⁻¹, visando avaliar, posteriormente, concentrações maiores. No entanto, a cinética de extração se mostrou muito rápida para essa concentração, o que inviabilizaria o uso dos dados experimentais na modelagem dos dados cinéticos. Assim, foi necessária a realização de outros ensaios de lixiviação, conforme descrito no item 5.8.1, para se determinar os níveis a serem investigados para essa variável.

O bióxido de manganês, utilizado no processo da Votorantim Metais/Zinco, é o agente oxidante que controla o valor do Eh em torno de 500 mV. O mesmo eleva o

potencial eletroquímico da solução ácida, evitando a presença da espécie Fe^{2+} , segundo o diagrama de Pourbaix ou diagrama Eh-pH. A presença de Fe^{2+} dificulta a separação sólido-líquido. A presença de íons de manganês na solução também é importante na eletrólise, pois o mesmo reduz a corrosão do anodo (de chumbo), evitando a contaminação da solução com esse metal e sua deposição no catodo. Como a determinação do mecanismo e cinética de lixiviação, um dos objetivos deste trabalho, será realizada sem a presença de interferentes externos, não será adicionado o bióxido de manganês para o controle do Eh da solução.

Os níveis das variáveis investigados neste estudo estão sumariados na Tabela 5.3.

Tabela 5.3 - Variáveis envolvidas nos ensaios de lixiviação e seus níveis.

Variáveis Investigadas	Níveis
Temperatura (°C)	30, 40, 50, 60 e 70
Granulometria* (mesh - #)	(-60 +100), (-100 +150), (-150 +200), (-200 +270), (-270 +325) e (-325 +400)
Intensidade de Agitação (rpm)	270, 510, 660, 840 e 1.080
Tempo (minutos)	0 a 30 (estudo preliminar) 0 a 10
Concentração do Ácido (g.L ⁻¹ ou % em massa)	20 (estudo preliminar) 4, 6, 8 e 10

* Os tamanhos das aberturas das peneiras correspondentes em µm encontram-se no item 5.7.

5.7. Procedimento Experimental

A seguir, serão descritos os procedimentos experimentais para os ensaios de lixiviação. Esses procedimentos englobam a preparação e adequação do concentrado ustulado de zinco (quarteamento, amostragem, lavagem, separação por faixas granulométricas), preparo da solução lixiviante e, finalmente, montagem e execução s ensaios cinéticos de lixiviação.

5.7.1. Adequação do concentrado ustulado de zinco

Para os ensaios de lixiviação, foi utilizado o concentrado ustulado de zinco proveniente da empresa Votorantim Metais Zinco – Unidade de Três Marias (MG), resultado da ustulação do concentrado sulfetado de zinco (ZnS como principal mineral na composição) processado naquela unidade. A amostra recebida foi previamente homogeneizada e quarteada e, então, submetida a um peneiramento a úmido utilizando sete peneiras com as seguintes aberturas: 60# (210 μm), 100# (149 μm), 150# (105 μm), 200# (74 μm), 270# (53 μm), 325# (44 μm) e 400# (37 μm). O peneiramento a úmido foi escolhido devido à grande presença de finos na amostra. Após o peneiramento, cada fração retida foi exaustivamente lavada com acetona comercial (marca VETEC), visando acelerar a evaporação da água remanescente. Evitou-se o aquecimento das amostras devido à possível presença de esfalerita (ZnS) não reagida. Com isso, procurou-se preservar as características e proporções dos minerais de zinco (ZnO e ZnS), presentes no concentrado, tal qual saídos da ustulação. As frações obtidas foram armazenadas em frascos, devidamente tampados, a fim de se evitar que elas novamente absorvessem umidade.

5.7.2. Preparo da solução lixivante

Para o preparo da solução lixivante, utilizou-se ácido sulfúrico 96% m/m e água deionizada. Cada ensaio de lixiviação consumia 400 mL de solução lixivante. Considerando que, para a determinação de cada curva cinética, foram realizados ensaios em triplicatas, o volume total de solução gasto por curva cinética foi de 1.200 mL. A fim de se obter uma margem de segurança, foram preparados 2.000 mL de solução-mãe para cada curva cinética em questão. O restante das soluções-mãe, com as mesmas características, foi estocado e homogeneizado. Essa solução-estoque se transformou em solução-mãe para a determinação de outras curvas cinéticas que utilizariam a mesma concentração das soluções de origem. Sendo assim, evitou-se o desperdício de reagentes e a geração de passivos no laboratório. As soluções, que não puderam ser reaproveitadas, foram neutralizadas com hidróxido de sódio e descartadas.

O intervalo de tempo, para a retirada das alíquotas de polpa lixiviada, não deve ser muito pequeno para possibilitar que as amostras retiradas possam ser levadas para a

etapa de filtração. Mas, segundo Jandová *et al.* (1999), a lixiviação de óxido de zinco, principal mineral do concentrado ustulado, possui uma cinética relativamente rápida. Portanto, para se evitar erros ocasionados por diferenças nos volumes das alíquotas retiradas, principalmente nos primeiros minutos de reação, utilizou-se um traçador na solução. O traçador escolhido foi o íon lítio (Li^+), na forma de $\text{LiSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (P.A., Merck), por ser um elemento facilmente detectável pela técnica de absorção atômica, por não se encontrar presente no concentrado ustulado (vide seção “*Análise química do concentrado de zinco*” item 3.1) e por ser inerte ao processo. A quantidade de lítio adicionada no preparo da solução-mãe foi calculada a partir do limite de detecção ótimo do espectrofotômetro de absorção atômica, sendo esse valor correspondente a $0,5\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$. Considerando uma etapa de diluição de 50 vezes da alíquota retirada (vide item 5.7.3), a solução-mãe deveria conter uma concentração de lítio igual a $25\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$.

5.7.3. Montagem e execução do ensaio cinético de lixiviação

Na Figura 5.9, está apresentada a seqüência esquemática para os ensaios de lixiviação.

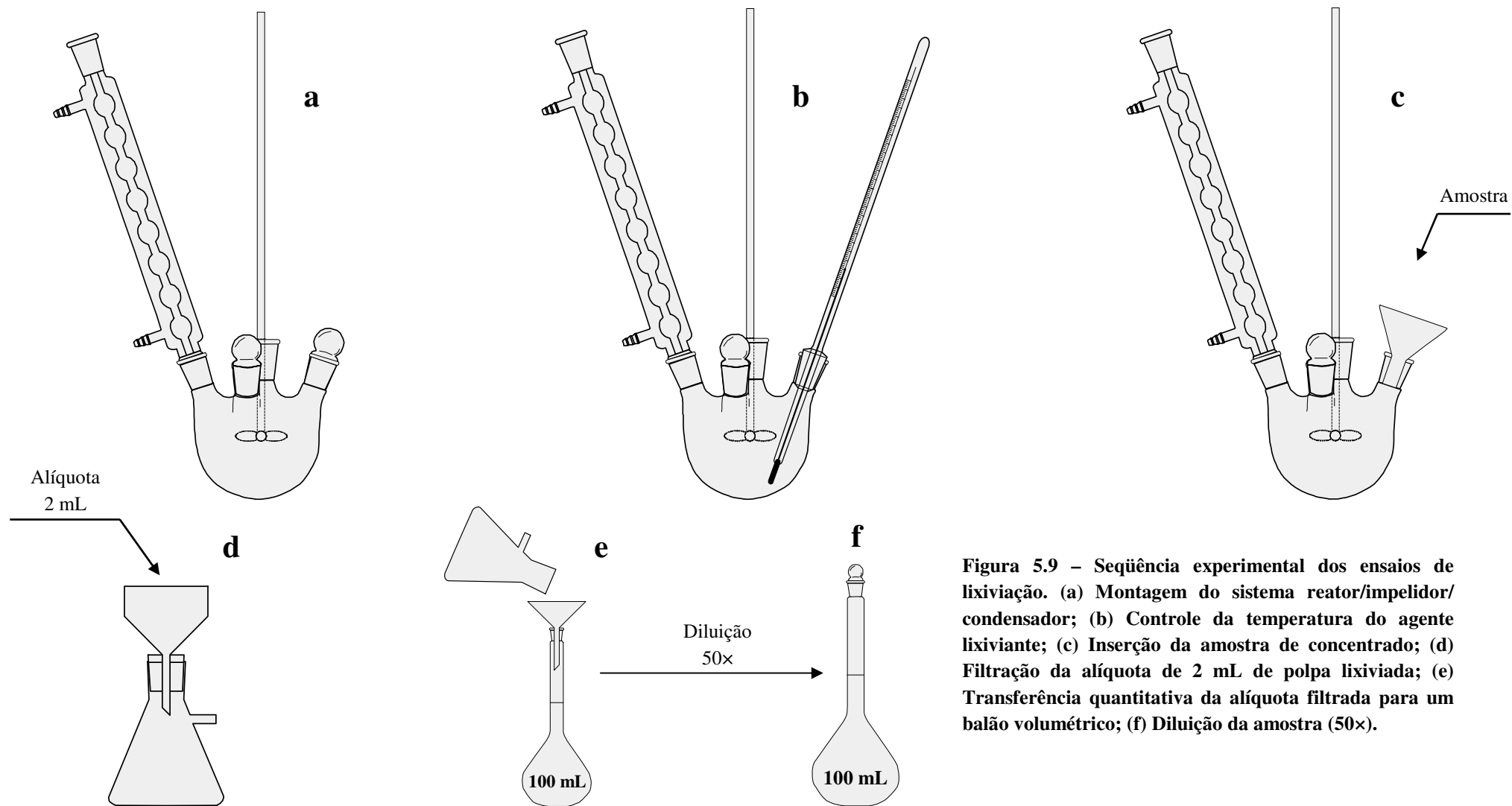


Figura 5.9 – Seqüência experimental dos ensaios de lixiviação. (a) Montagem do sistema reator/impelidor/condensador; (b) Controle da temperatura do agente lixiviante; (c) Inserção da amostra de concentrado; (d) Filtração da alíquota de 2 mL de polpa lixiviada; (e) Transferência quantitativa da alíquota filtrada para um balão volumétrico; (f) Diluição da amostra (50×).

A montagem experimental consiste basicamente em um reator, agitador (eixo e impelidor) e condensador de bolas, todos confeccionados em vidro (Fig. 5.9 (a)). O reator de vidro, cujo dimensionamento está descritos no Anexo A2, possui um volume nominal de 500 mL e apresenta um encamisamento externo para fluxo de água, que visa manter isotermicamente o conteúdo interno. Sua tampa possui cinco orifícios, sendo um central, para o posicionamento do impelidor, e quatro distribuídos radialmente. Dois orifícios radiais possuem inclinações de 45°, o que permite a entrada de material, o acoplamento de um condensador, a coleta de amostra e a aferição de temperatura; os outros dois orifícios são verticais e são úteis na introdução de eletrodos (redox e pH), se necessários (Anexo A2). Quando não utilizados, os orifícios são vedados com rolhas de borracha. O impelidor de vidro é acoplado ao orifício central com o auxílio de um adaptador de teflon (Anexo A3). Esse adaptador foi projetado com o intuito de se evitar perdas de vapor de água durante o processo de lixiviação. Ele consiste em uma peça externa que se encaixa no orifício central da tampa de vidro. Uma peça interna, também de teflon, se encaixa na externa, adaptando o impelidor de vidro por meio de seu furo central (Anexo A3). O condensador é acoplado à tampa de vidro por meio de uma rolha de borracha perfurada.

De posse do aparato experimental já montado, 400 mL de solução lixiviante eram introduzidos no reator de vidro. O volume de 400 mL foi estipulado com o intuito de se evitar que a polpa reacional atingisse a região da tampa de vidro, embora essa região fosse devidamente vedada. Caso fossem utilizados os 500 mL (capacidade nominal do reator), respingos de solução ácida poderiam ser projetados para fora dos orifícios no momento de aferição da temperatura e amostragem. Após a introdução da solução lixiviante, o mecanismo de agitação era acionado. A temperatura no interior do reator era mantida isotermicamente por meio de um banho termostatizado com circulação externa de água. A água percorria continuamente dentro do encamisamento do reator, proporcionando um isolamento térmico entre o meio reacional e o ambiente externo. Nessa etapa, a temperatura era monitorada com um termômetro submerso na solução lixiviante, conforme mostrado na Figura 5.9 (b). Atingida a temperatura estipulada, o termômetro era retirado e uma amostra da solução-mãe de 2 mL era coletada a fim de se fazer a análise inicial de lítio e zinco. Assim como seriam feitas com todas as amostras de polpa reacional, essa amostra inicial (denominada “*Branco*”)

era diluída 50 vezes antes da análise química. Tendo sido retirado o “Branco”, o concentrado, devidamente pesado, era introduzido, de uma só vez, com o auxílio de um funil, no reator (Fig. 5.9 (c)). O cronômetro era acionado no instante em que de o concentrado era introduzido no reator. Nos ensaios preliminares, a massa de concentrado utilizada foi de 500mg. Nos demais ensaios, a massa foi de 200mg, escolhida a partir do cálculo da massa de concentrado necessária para um consumo máximo de 10% m/m de ácido sulfúrico (considerando a extração de 100% de zinco contido no concentrado), para a concentração mais baixa de solução lixiviante (6 g.L^{-1} – vide item 5.8.1). Enquanto não havia coleta de amostra, a tampa era vedada com rolha de borracha. Quando era atingido o tempo de coleta, uma alíquota de 2 mL era, o mais rapidamente possível, retirada com o auxílio de uma micropipeta de precisão. Imediatamente, essa alíquota era filtrada em papel de filtro, utilizando-se um conjunto de filtração a vácuo (funil de Büchner, kitasato, aspirador/compressor) (Fig. 5.9 (d)). O sólido retido no papel de filtro era lavado com água deionizada com o intuito de se retirar o licor lixiviado impregnado nos sólidos. O filtrado era transferido para um balão volumétrico de 100 mL, com o auxílio de um funil de cano longo (Fig. 5.9 (e)). Cabe ressaltar que o kitasato e o funil eram exaustivamente lavados com água deionizada a fim de se garantir uma transferência quantitativa de amostra. Finalmente, a amostra era avolumada com água deionizada até se completar os 100 mL do balão (diluição de 50 vezes) (Fig. 5.9 (f)). As amostras diluídas eram armazenadas em frascos devidamente identificados e enviadas para a análise quantitativa por espectrofotometria de absorção atômica.

5.7.4. Cálculo do percentual de extração

As curvas cinéticas são construídas em termos do percentual do metal extraído (% m/m) em função do tempo. Para um experimento cinético, isento de problemas de amostragem, o cálculo da fração extraída de um dado metal é dada por:

$$\%_{\text{metal extraído no tempo } t} = \frac{m_{t_0} \Big|_{\text{sólido}} - m_t \Big|_{\text{sólido}}}{m_{t_0} \Big|_{\text{sólido}}} \times 100 = \frac{m_t \Big|_{\text{solução}}}{m_{t_0} \Big|_{\text{sólido}}} \times 100 \quad (5.21)$$

Nessa equação, m é a massa do metal ou na amostra sólida ou na solução aquosa, t_0 é o tempo inicial e t o tempo em que foi feita a amostragem. Pela Equação (5.21), observa-se que o cálculo da fração percentual pode ser realizado tanto via sólido quanto via solução aquosa reacional. Como, neste trabalho, a massa de concentrado utilizada foi muito pequena, decidiu-se utilizar a fase aquosa como meio para análise. A Equação (5.21) pode ser rearranjada da seguinte forma:

$$\% \text{ metal extraído no tempo } t = \frac{m_t |_{\text{solução}}}{m_{t_0} |_{\text{sólido}}} \times 100 = \frac{C_t |_{\text{alíquota}} \times V_t |_{\text{solução}}}{m_{t_0} |_{\text{amostra do concentrado}} \times \text{teor do metal}} \times 100 \quad (5.22)$$

em que C_t é a concentração, em g.L^{-1} , do metal de interesse no tempo t , V_t é o volume remanescente da polpa reacional no tempo t e o *teor do metal* é expresso em fração mássica.

O maior problema experimental se situa na amostragem da suspensão reacional. Para que se possa ter um acompanhamento cinético confiável, é necessário que as alíquotas retiradas, em cada intervalo de tempo, possuam exatamente o mesmo volume e que as perdas sejam mínimas. Em ensaios cinéticos, cujas reações químicas são relativamente rápidas, é imprescindível coletar os primeiros pontos experimentais em curtos intervalos de tempo (p.e. de 1 em 1 minuto). Nesses casos, a coleta da amostra deve ser realizada de forma suficientemente rápida a fim de se executar as etapas posteriores de filtração e diluição antes da próxima coleta. Durante esse pequeno intervalo entre alíquotas, é comum a retirada de amostras com volumes diferenciados, acarretando sérios erros experimentais. Como dito anteriormente, o uso de traçadores faz-se necessário para que se possam corrigir os erros de amostragem.

A correção é realizada por meio do acompanhamento da concentração do traçador conjuntamente com a concentração do metal de interesse. Como o traçador é inerte ao meio reacional, sua concentração deve permanecer constante durante todo o tempo experimental. O acompanhamento dessa uniformidade de concentração tem como base a comparação da concentração do traçador nas alíquotas com a concentração do traçador no “Branco”. Como o “Branco” não depende do tempo, a retirada de sua amostra é realizada de uma forma mais cuidadosa em relação às amostras que são dependentes do tempo. Isso permite uma amostragem com menores erros experimentais.

Qualquer modificação nas concentrações das amostras (alíquota no tempo t e “Branco”) indica um erro experimental, que pode ser oriundo da própria amostragem ou erro na técnica analítica quantitativa. Ambos os erros, nesse caso, são relativos, pois o traçador estará sempre associado ao metal de interesse. Por isso, a correção é realizada pela razão entre a concentração do metal pela concentração do traçador na mesma alíquota. O resultado é multiplicado pelo valor da concentração do traçador no “Branco” (Eq. 5.23).

$$C_t|_{\text{corrigida}} = \frac{C_t|_{\text{alíquota}}}{C_t^{\text{traçador}}|_{\text{alíquota}}} \times C_t^{\text{traçador}}|_{\text{branco}} \quad (5.23)$$

Se uma alíquota possuir um volume diferente das demais, a modificação na quantidade de metal será a mesma na quantidade de traçador. A razão, mostrada na Equação (5.23), faz com que a concentração do metal esteja atrelada à do traçador, que é constante. Ao se multiplicar essa razão pela concentração do traçador no “Branco”, a dependência em relação ao traçador é desfeita e normalizada para uma condição em que se esperam os menores erros experimentais.

Após a correção da concentração metálica pelo traçador, o percentual de extração metálica é calculado utilizando-se a Equação (5.22).

5.7.5. Modelagem cinética

Na seção 2.5, foram apresentados os principais modelos teóricos da cinética heterogênea não-catalítica. Para se verificar qual modelo melhor se ajusta aos dados experimentais, faz-se necessário testar todas as equações teóricas. Esse teste consiste no rearranjo algébrico dos valores de conversão (percentual de extração) em função do tempo, de forma que as equações teóricas sejam linearizadas. Por exemplo, ao se testar a etapa controladora como sendo a reação química, deve-se fazer uma curva linearizada

cujas ordenada é a expressão $1 - (1 - X_B)^{1/2}$ e a abscissa é o tempo (ver Equação (5.14)).

Se os dados experimentais formarem uma reta com inclinação positiva, isto é um indício de que a reação química é a etapa controladora do processo. Esse exemplo está ilustrado na Figura 5.10. Na Figura 5.10 (a), observa-se que a equação do modelo se ajusta aos dados experimentais. O oposto pode ser notado na Figura 5.10 (b), pois a linearização dos dados experimentais possui tendência não-linear, indicando que esse modelo não é

adequado para representar o sistema em estudo. Dessa mesma forma, todas as outras equações são testadas. Na Tabela 5.4, estão sumariadas todas as formas de linearização dos modelos teóricos.

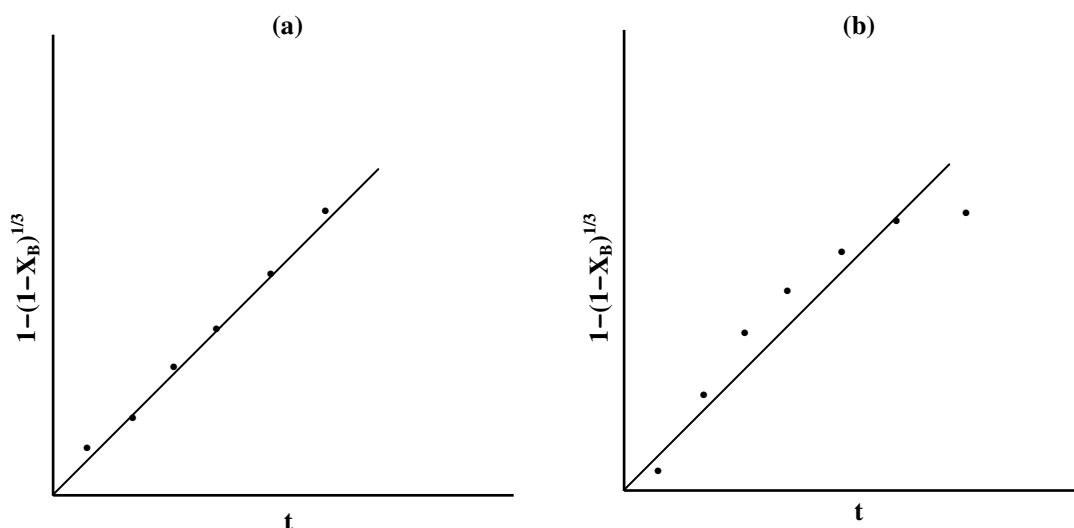


Figura 5.10 – Teste para o modelo do núcleo em diminuição com a reação química como a etapa controladora. (a) equação do modelo em concordância com os dados experimentais; (b) equação apresentando falta de ajuste.

Apenas a linearização dos dados experimentais, conforme as equações pertinentes, não garante a modelagem cinética. É necessário que se avalie, simultaneamente, os aspectos físicos do processo de lixiviação

5.8. Resultados e Discussão

Nesta seção, são discutidos os resultados da análise cinética de lixiviação do concentrado ustulado de zinco. Inicialmente, são apresentados os resultados de um ensaio prévio de lixiviação em que o principal objetivo era a determinação dos níveis operacionais de concentração do ácido e tempo de lixiviação, conforme citado anteriormente. Em seguida, é feita a avaliação do efeito da agitação no percentual de extração, mostrando como foi determinado o nível utilizado, para esse parâmetro, nos ensaios subseqüentes. Finalmente, é analisada a cinética de lixiviação, englobando as principais variáveis como granulometria, temperatura e concentração de ácido, em função do tempo de lixiviação.

Tabela 5.4 – Linearização dos principais modelos teóricos da cinética heterogênea não-catalítica.

Modelo	Etapa Controladora	Ordenada	Abscissa	Inclinação (1/τ)
Núcleo em Diminuição	Transferência de Massa	X_B	t	$\frac{3.b.k_f.C_{Af}}{a.\rho_B.R}$
	Difusão na Camada de Cinzas	$1-3.(1-X_B)^{2/3}+2.(1-X_B)$		$\frac{6.b.D_e.C_{Af}}{a.\rho_B.R^2}$
	Reação Química	$1-(1-X_B)^{1/3}$		$\frac{b.k_s.C_{Af}}{a.\rho_B.R}$
	Série Dif./Reaç. Quím.	$[1-(1-X_B)^{2/3}-2/3X_B]+ \frac{\beta}{R}[1-(1-X_B)^{1/3}]$		$\frac{2.b.D_e.C_{Af}}{\rho_B.R^2}$
Homogêneo	Transf. de Massa Partículas Pequenas	$1-(1-X_B)^{2/3}$		$\frac{2.b.D.C_{Af}}{a.\rho_B.y.R_0^2}$
	Transf. de Massa Partículas Grandes	$1-(1-X_B)^{1/2}$		$\frac{C_{Af}}{R_0^{3/2}}$
	Reação Química	$1-(1-X_B)^{1/3}$		$\frac{b.k_s.C_{Af}}{a.\rho_B.R}$

5.8.1. Ensaio preliminar de lixiviação

Este ensaio visava à determinação dos níveis operacionais da concentração do ácido sulfúrico e do tempo de reação. Para esse ensaio, foram escolhidas as seguintes condições:

- Concentração de ácido – 20 g.L⁻¹
- Temperatura – 30°C
- Intensidade de agitação – 840 m⁻¹ (rpm)
- Tempo – 0, 1, 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 25 e 30 min
- Granulometrias – (-60# +100#), (-100# +150#) e (-150# +200#)
- **Obs.:** Todas essas condições foram escolhidas, conforme discutido no item 5.6.2 e todos os ensaios foram feitos em triplicata.

A escolha da concentração de 20 g.L⁻¹ se baseou na faixa de concentração normalmente utilizada na planta de Três Marias (30 g.L⁻¹ a 40 g.L⁻¹). O valor de 20 g.L⁻¹ é relativamente menor que a faixa de trabalho da Votorantim, colocando o limite mínimo de 30 g.L⁻¹ em uma posição central em relação ao valor máximo de 40 g.L⁻¹. O limite máximo de tempo foi estipulado como sendo 30 minutos, com base em estudos anteriores realizados com o mesmo material (Balarini *et al.*, 2004). Nos cinco primeiros minutos, procurou-se retirar amostras com intervalos de 1 em 1 minuto. Passado esse tempo, a amostragem foi de 5 em 5 minutos. Em ensaios cinéticos, os tempos iniciais são os mais importantes, pois é aí que a velocidade de extração é maior, e são os dados experimentais desta região que são utilizados na modelagem cinética. Os valores de temperatura e tamanho de partículas escolhidos foram aqueles em que a cinética era desfavorecida (temperaturas mais baixas e partículas maiores) para que fosse possível a obtenção de dados nos primeiros minutos. A intensidade de agitação foi estipulada de tal forma que a mistura reacional pudesse ser completamente homogeneizada, ou seja, que não houvesse sedimentação de partículas sólidas durante o ensaio.

Na Figura 5.11, estão apresentados, para as três faixas granulométricas investigadas, os resultados obtidos nos ensaios de lixiviação realizados.

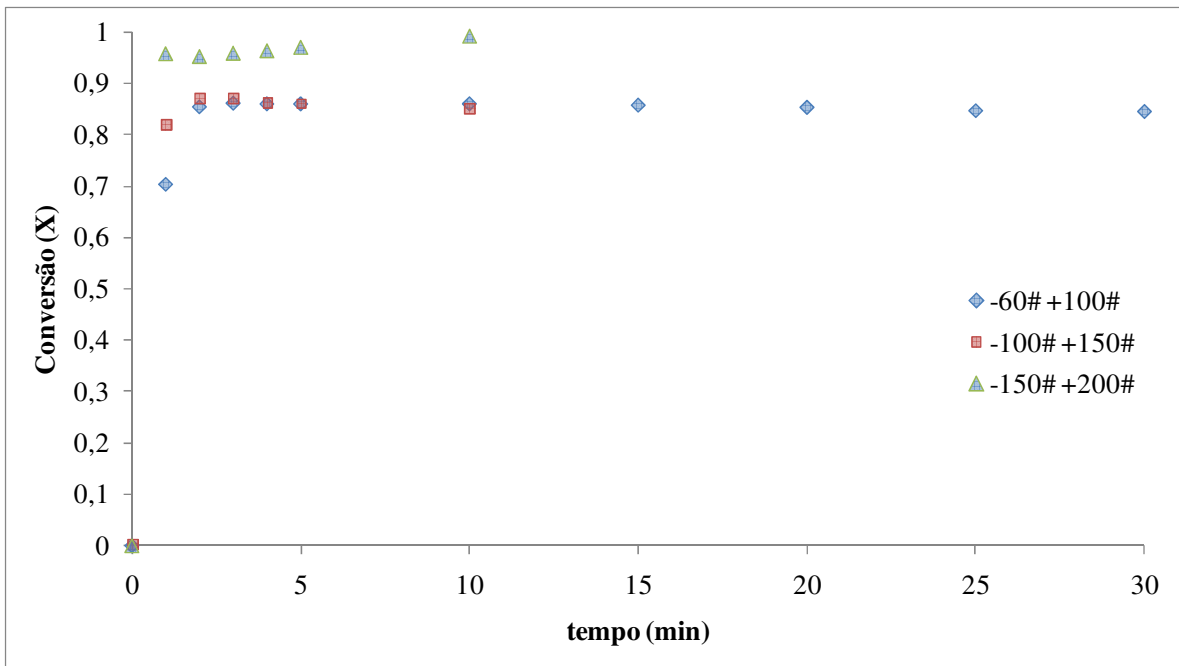


Figura 5.11 – Testes preliminares de lixiviação do concentrado ustulado de zinco ($C_{\text{ácido}} = 20 \text{ g.L}^{-1}$, $T = 30^{\circ}\text{C}$ e $V_{\text{agitação}} = 840 \text{ rpm}$).

Observa-se, pela Figura 5.11, que, nas condições operacionais utilizadas, a curva de conversão em função do tempo atinge um patamar em tempos muito menores do que cinco minutos. Mesmo utilizando o menor nível de temperatura (30°C) e o maior nível de granulometria (-60# +100#), o tempo para a máxima conversão das partículas manteve-se em torno de 2 minutos. Este tempo mostra que o uso da concentração de 20 g.L^{-1} , nas condições investigadas, propiciaria uma velocidade de extração elevada, impossibilitando a obtenção de dados experimentais necessários para a modelagem cinética. Cabe ressaltar que a modelagem cinética se utiliza dos pontos experimentais que possuem tempos menores do que o tempo para a conversão máxima das partículas ($t < \tau$).

É muito comum, em ensaios de lixiviação de minérios e concentrados, a obtenção de curvas de extração com conversão em patamares abaixo do valor de 100%, como o mostrado na Figura 5.11. Isso se deve à presença de minerais que são mais resistentes a certas condições de lixiviação, como temperaturas menores do que 60°C e soluções diluídas de agente lixiviante. No caso do concentrado ustulado de zinco, utilizado neste trabalho, foi constatada, pelo estudo de caracterização (Capítulo 4), a presença de ZnFe_2O_4 , ferrita de zinco, cuja estrutura é semelhante ao mineral Franklinita. Como discutido na seção 4.1, essa estrutura é muito estável, sendo

extremamente resistente em condições brandas de lixiviação. Portanto, para o cálculo da conversão que relaciona a quantidade de zinco lixiviada com a quantidade inicialmente presente na amostra, para cada uma das frações granulométricas investigadas, foi necessário utilizar os dados anteriormente apresentados da caracterização da amostra alimentada (ver seção 4.3.1). Cabe ressaltar que, para determinação do teor de zinco nas amostras, foi necessário realizar um ataque ácido para a abertura completa das mesmas, realizado em condições extremamente agressivas (HCl e HNO₃ na proporção volumétrica 3:1 (água régia), na temperatura de ebulição). Em tais condições, todo o zinco, independentemente da estrutura em que se apresentava, era solubilizado. Portanto, a quantidade de zinco pode ser dividida entre uma parte prontamente solúvel e uma parte resistente à lixiviação.

Dentre as três faixas granulométricas investigadas (Figura 5.11), aquela cujas partículas possuem menor diâmetro (-150# +200#) apresenta conversões maiores do que as demais. Para explicar esse comportamento, faz-se necessário adicionar barras de erro às curvas de extração.

O erro foi calculado tendo como base o intervalo de confiança para a média de uma distribuição normal com variância desconhecida. Nesse caso, é utilizada a distribuição t, sendo o erro dado pela Equação (5.24) (Montgomery e Runger, 2003).

$$\text{erro} = \frac{t_{\alpha/2, (n-1)} \times s}{\sqrt{n}} \quad (5.23)$$

Nessa equação, t é o parâmetro da distribuição t, α o nível de significância, $(n-1)$ os graus de liberdade, s o desvio padrão da amostra e n o número de amostras. Neste trabalho, foram escolhidos o nível de significância de 5% (95% de confiança) e testes em triplicata ($n = 3$). Os valores da distribuição t são geralmente tabelados. Alguns valores do parâmetro t estão apresentados na Tabela 5.5.

Tabela 5.5 – Alguns valores da Distribuição t para $\alpha = 0,05$.

Graus de liberdade	$t_{\alpha/2}$
1	12,706
2	4,303
3	3,182
4	2,776
5	2,571

FONTE: Montgomery e Runger, 2003.

Na Figura 5.12, estão apresentados os resultados dos ensaios preliminares de lixiviação com as respectivas barras de erros.

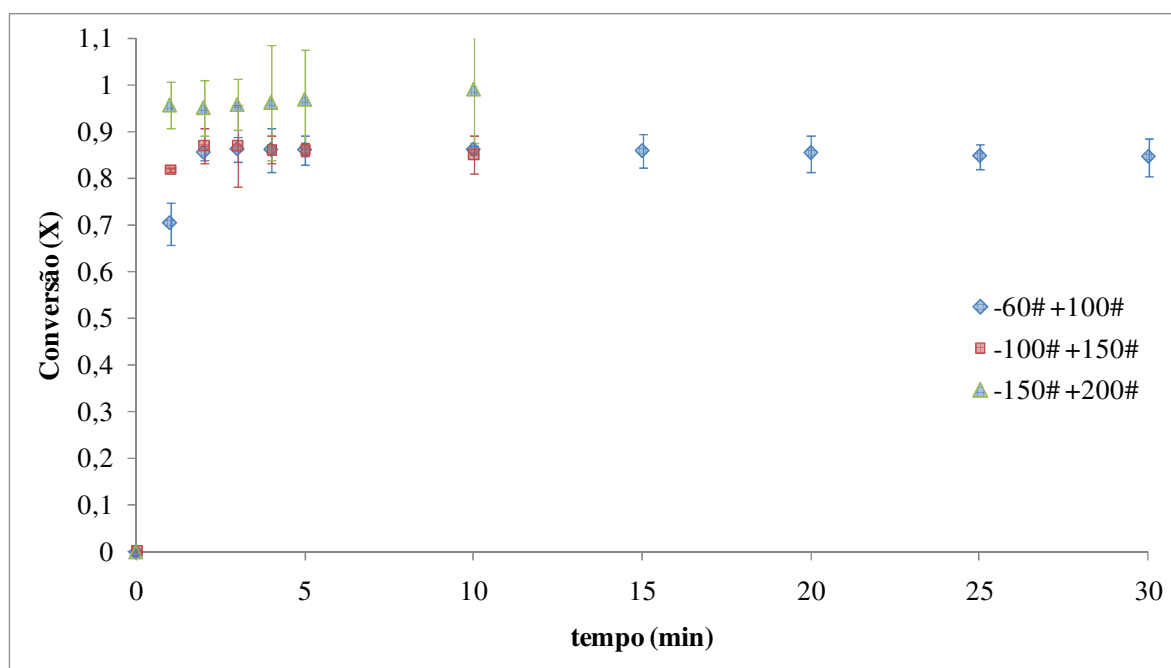


Figura 5.12 – Teste preliminar de lixiviação com barras de erro.

Observa-se pela Figura 5.12, que o ensaio, para a faixa de -150# +200#, possui maior variabilidade experimental e que, considerando a faixa de erro, ele engloba os dois primeiros ensaios utilizando 95% de confiança ($\alpha = 0,05$). Portanto, não se pode afirmar, por este gráfico, que houve uma elevação na taxa de extração utilizando a faixa granulométrica mais fina. Pode ser que a faixa de -100# +150# já corresponda à granulometria ótima.

A definição dos níveis da variável concentração foi feita a partir de uma estimativa utilizando os modelos cinéticos teóricos. Independentemente da etapa controladora, o tempo para a conversão completa da partícula (τ) é inversamente proporcional à concentração do agente lixiviante na solução (C_{Af}) (Tab. 5.2). Portanto, utiliza-se a seguinte relação de estimativa:

$$\tau = \underbrace{\text{cte}}_{\text{constante}} \times \frac{1}{C_{Af}} \quad \therefore \quad \underbrace{\tau \times C_{Af}}_{\text{experimental}} = \underbrace{\tau' \times C'_{Af}}_{\text{estimado}} \quad (5.24)$$

$$C'_{Af} = \frac{\tau \times C_{Af}}{\tau'}$$

A partir da Equação 5.24, pôde-se estimar a concentração da solução lixiviante (C'_{Af}), estipulando-se um tempo para a conversão máxima da partícula (τ').

Por meio dos ensaios preliminares, nota-se que para uma concentração $C_{Af} = 20 \text{ g.L}^{-1}$, o tempo para a conversão total das partículas foi de $\tau \approx 2$ minutos (Figura 5.11). Estipulando-se um tempo total de conversão $\tau' = 5$ minutos, a concentração estimada seria $C'_{Af} = 8 \text{ g.L}^{-1}$. Com esse tempo de 5 minutos e intervalos de 1 em 1 minuto entre as coletas de amostra, teoricamente conseguiriam-se cinco pontos experimentais na região inicial da curva de lixiviação. Tempos maiores poderiam ser escolhidos, porém, a concentração do ácido diminuiria bastante. O problema de soluções muito diluídas é a redução da massa da amostra de concentrado necessária para que o consumo de ácido fique praticamente inalterado. Conforme dito na seção 5.7.3, o consumo de ácido foi estipulado como sendo no máximo 10% m/m. Em todos os modelos, considerou-se que a concentração do agente lixiviante permanecia constante durante todo o ensaio de lixiviação.

Uma vez observado que o tempo de conversão máxima era de cinco minutos, foi utilizado, nos ensaios, um tempo máximo de 10 minutos que, teoricamente, é suficiente para compreender tanto os períodos iniciais quanto a região de patamar. Torna-se evidente que esse valor teórico de tempo deve ser validado.

A partir da definição desse novo nível de concentração (8 g.L^{-1}) e tempo total (10 min), os níveis operacionais para essas variáveis ficaram estabelecidos segundo mostrado na Tabela 5.6.

Tabela 5.6 – Níveis operacionais das variáveis concentração e tempo.

Variável	Níveis
Concentração do Ácido (g.L ⁻¹)	4, 6, 8 e 10
Tempo (min)	0, 1, 2, 3, 4, 5 e 10

5.8.2. Efeito da intensidade de agitação

Muitos processos de lixiviação, principalmente aqueles que utilizam partículas finas, requerem um nível de agitação que permita tanto uma suspensão das partículas sólidas quanto uma mistura eficiente da solução lixiviante (Dreisinger e Abed, 2002). Além das características operacionais de mistura, é possível eliminar a intensidade de agitação como uma variável em um estudo cinético, desde que essa agitação seja grande o suficiente (Wadsworth, 1979).

A intensidade de agitação tem uma maior influência na etapa de transferência de massa, dos reagentes e produtos, entre as partículas sólidas e o seio da solução lixiviante (Estágios 1 e 5 da Fig. 5.1). Ao se elevar a intensidade de agitação, conseqüentemente diminui-se a espessura da camada limite em torno das partículas, facilitando o transporte das espécies reacionais. Porém, essa espessura atinge um valor mínimo ($\approx 10^{-3}$ cm). A partir daí, a agitação deixa de exercer influência no processo de lixiviação (Wadsworth, 1979). Isto significa que o efeito da agitação na transferência de massa através da camada limite foi eliminado. Todavia, o processo de lixiviação pode ainda ser controlado por esse mecanismo. Na Figura 5.13, está ilustrada uma típica curva de variação da taxa de extração em função da intensidade de agitação geralmente encontrada em dissolução de sólidos.

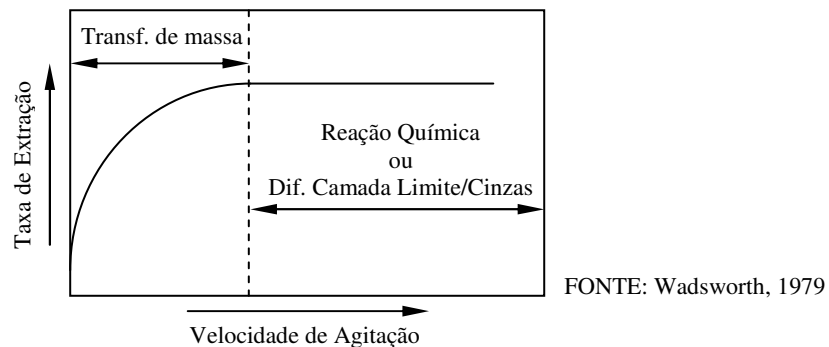


Figura 5.13 – Relação entre a taxa de extração e a intensidade de agitação ilustrando a eliminação da variável agitação em altas velocidades.

Com o intuito de se eliminar o efeito do parâmetro intensidade de agitação, foram realizados quatro ensaios de lixiviação, com rotações de 270, 660, 840 e 1.080 rpm, que estão apresentados na Figura 5.14.

Ao se analisar as curvas da Figura 5.15(a), nota-se que, em intensidades de agitação mais elevadas (660, 840 e 1.080 rpm), a taxa de extração (inclinação inicial das curvas) foi maior, fenômeno esse já esperado. O comportamento semelhante obtido para as condições de 840 e 1.080 rpm indica que a camada limite em torno das partículas atingiu seu valor mínimo e que a intensidade de agitação já não tem mais influência sobre a taxa de extração. O mesmo pode ser dito para a rotação de 660 rpm. Aparentemente, a taxa de extração, nessa condição, se apresenta mais elevada do que para as maiores intensidades de agitação. No entanto, fazendo-se uma análise crítica dos erros experimentais, verifica-se, pela Figura 5.14(b), que os dois primeiros pontos experimentais da curva de 660 rpm possuem uma margem de erro que englobam os pontos experimentais das curvas de maior rotação, indicando a possibilidade de serem iguais. Da mesma forma, isto acontece com os três últimos pontos dessa mesma curva. Analisando a faixa de erro, observa-se que as três últimas curvas estão dentro do intervalo de confiança (95%). Com base no exposto, acredita-se que, para as condições investigadas, a partir de 660 rpm, a intensidade de agitação não exerça mais influência no processo de lixiviação. No entanto, pode ser que esse valor seja ainda inferior a 660 rpm.

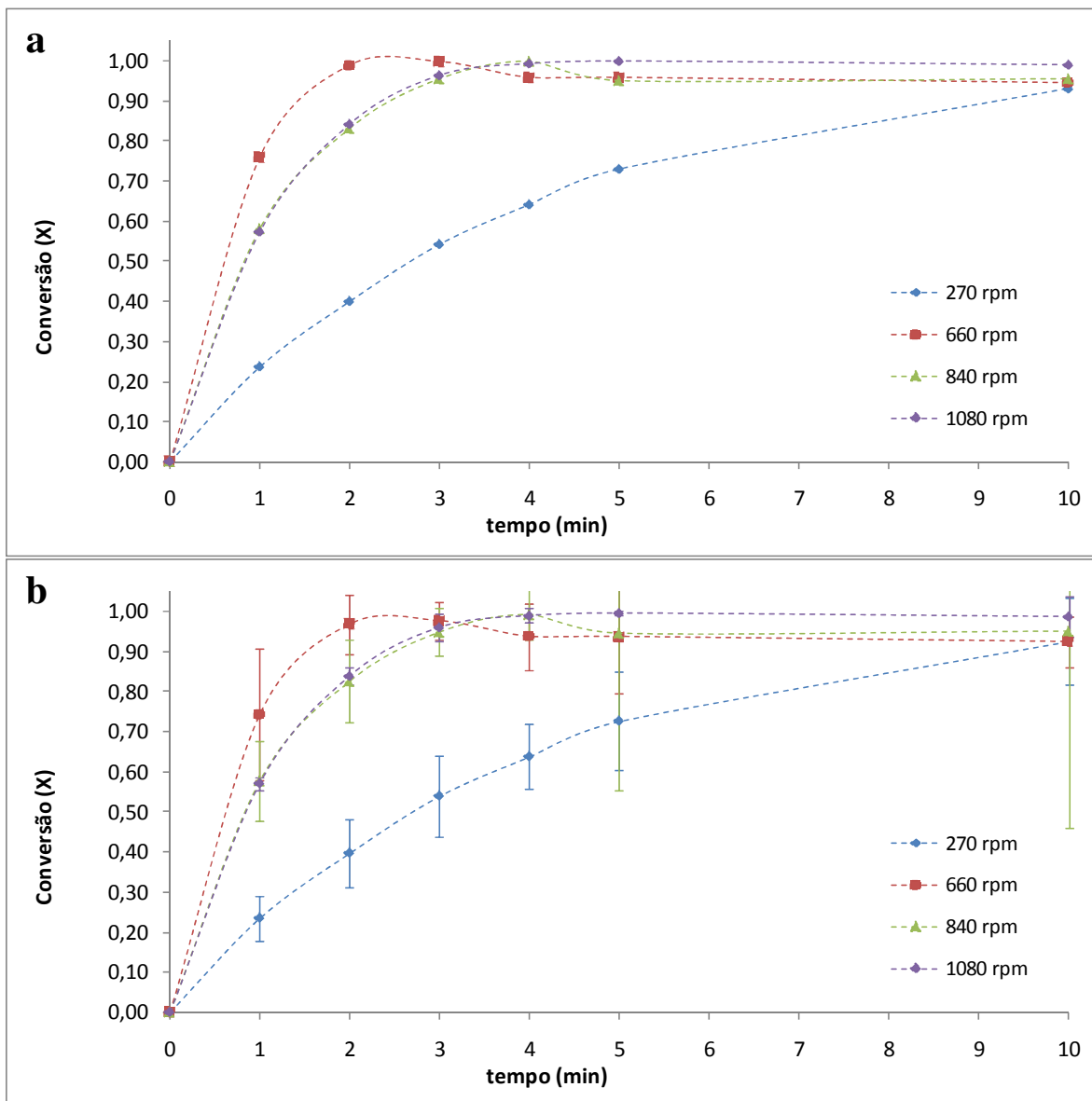


Figura 5.14 – Efeito da intensidade de agitação (a) sem barra de erros e (b) com barra de erros.

(Granulometria = -100# +150#, T = 30°C e C = 4 g.L⁻¹)

Ao se analisar as curvas da Figura 5.14 (a), nota-se que o aumento da intensidade de agitação leva a uma aumento geral na taxa de extração (inclinação inicial das curvas), fenômeno esse já esperado (Fig. 5.13). Um aspecto visivelmente notável, principalmente nos quatro primeiros minutos de reação, é a semelhança entre as curvas de 840 e 1.080 rpm. Essa semelhança indica que a camada limite em torno das partículas atingiu seu valor mínimo e que a intensidade de agitação já não tem mais influência sobre a taxa de extração.

Um comportamento aparentemente fora do esperado ocorreu com a curva de 660 rpm, que apresentou taxa de extração mais elevada do que os maiores valores de agitação. Novamente, necessitou-se fazer uma análise crítica dos erros experimentais entre as curvas. Observa-se, pela Figura 5.14 (b), que os dois primeiros pontos experimentais, da curva de 660 rpm, possuem uma margem de erro que englobam os pontos experimentais das curvas de maior rotação, indicando a possibilidade de serem iguais. Da mesma forma acontece com os três últimos pontos experimentais dessa mesma curva. Aparentemente eles apresentam valores um pouco abaixo dos da curva de 1.080 rpm, mas com valores semelhantes aos da curva de 840 rpm. Novamente analisando a faixa de erro, observa-se que as três últimas curvas estão dentro do intervalo de confiança (95%).

Outro teste estatístico que pode ser utilizado para determinar se a curva de 660 rpm e as curvas de 840 e 1.080 rpm possuem o mesmo resultado é o **Teste t Emparelhado**. Esse teste consiste em analisar as diferenças entre as leituras de conversão, em cada tempo, entre duas curvas. Se não houver diferença entre as curvas, então a média das diferenças (μ_D) deve ser zero (Montgomery e Runger, 2003). O teste baseia-se em duas hipóteses: hipótese nula (H_0) e hipótese alternativa (H_1). A hipótese nula afirma que a média das diferenças entre as curvas é zero ($H_0: \mu_D = 0$), ou seja, que elas possuem valores experimentais iguais. Contrariamente, a hipótese alternativa afirma que as curvas possuem valores diferentes ($H_1: \mu_D \neq 0$). Para se identificar qual das hipóteses é a verdadeira, utiliza-se um valor denominado **p-valor** ou **valor P**. O p-valor é o menor nível de significância (α) que conduz à rejeição da hipótese nula (H_0) com os dados fornecidos (Montgomery e Runger, 2003). Portanto, a hipótese nula seria rejeitada se o nível de significância escolhido for maior que o p-valor (rejeita-se H_0 se $\alpha \geq p$ -valor).

Utilizando um nível de significância de 5% ($\alpha = 0,05$), ou seja, uma confiança de 95% no resultado do teste, foram realizadas quatro comparações entre curvas (660 e 840 rpm, 660 e 1.080 rpm, 840 e 1.080 rpm e 270 e 1.080 rpm). O último par de comparação (270 e 1.080 rpm) serviu para avaliar a veracidade da informação fornecida pelo **Teste t Emparelhado**, uma vez que essas curvas são visivelmente diferentes (Fig. 5.14 (b)). Para a execução do teste, foi utilizado o pacote de análise de dados do *software* EXCEL[®] 2007. Os dados estão apresentados na Tabela 5.7.

Tabela 5.7 – Teste t Emparelhado para a comparação entre curvas de lixiviação em função da intensidade de agitação ($\alpha = 0,05$ e $H_0: \mu_D = 0$).

Variável	660 rpm	840 rpm	Variável	660 rpm	1080 rpm
Média	0,785	0,750	Média	0,785	0,764
Variância	0,126	0,129	Variância	0,126	0,137
Observações	7	7	Observações	7	7
p-valor (bi-caudal)	0,316		p-valor (bi-caudal)	0,580	
Variável	840 rpm	1080 rpm	Variável	270 rpm	1080 rpm
Média	0,750	0,764	Média	0,495	0,764
Variância	0,129	0,137	Variância	0,097	0,137
Observações	7	7	Observações	7	7
p-valor (bi-caudal)	0,119		p-valor (bi-caudal)	0,006	

Pelos resultados apresentados na Tabela 5.7 confirma-se que as curvas de 660, 840 e 1.080 rpm apresentam, com 95% de confiança, os mesmos valores experimentais. Todos os três valores P são superiores aos 5% de nível de significância, resultando em uma não rejeição da hipótese nula ($H_0: \mu_D = 0$). As curvas de 270 e 1.080 rpm apresentam p-valor menor do que 5%, o que confirma que essas duas curvas extremas são diferentes e valida o resultado do teste t emparelhado.

De acordo com os resultados apresentados, decidiu-se escolher, a rotação de 840 rpm como base para os demais ensaios cinéticos, dado que nesse valor seguramente o efeito da intensidade de agitação foi eliminado.

5.8.3. Efeito da temperatura

A dependência da temperatura pode ser utilizada para estimar a energia de ativação, entalpia da ativação e entropia da ativação aparentes (Dreisinger e Abed, 2002). A energia de ativação é um parâmetro extremamente útil na identificação da etapa controladora do processo, embora existam divergências acerca desse assunto.

Segundo Prosser (1996), valores inferiores a 25 kJ/mol caracterizam um controle por processos de transferência de massa (fluido e/ou camada de produto) e processos controlados por reação química podem apresentar tanto valores de energia de ativação altos como baixos. Dreisinger e Abed (2002, *Apud Levenspiel, 1972*) já declaram que sistemas com energia de ativação maior do que 40 kJ/mol são controlados pela reação química (lixiviação linear), enquanto aqueles com valores de energia de ativação inferiores a esse valor são controlados pelos processos de transporte de massa (lixiviação parabólica).

Com o intuito de se estudar o efeito da temperatura, foram realizados quatro experimentos que estão apresentados na Figura 5.15.

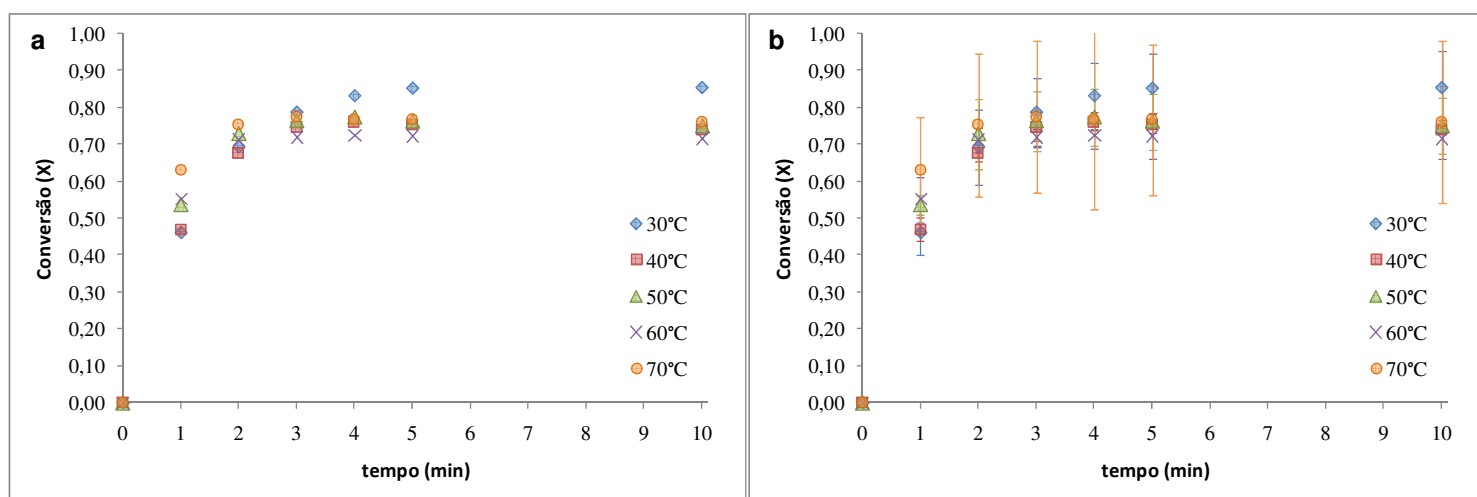


Figura 5.15 - Efeito da temperatura nos ensaios de lixiviação (a) sem barra de erros e (b) com barra de erros. (Granulometria = -60# +100#, $C = 4 \text{ g.L}^{-1}$ e $V_{\text{agitação}} = 840 \text{ rpm}$)

Pela Figura 5.15(a), pode-se observar que a temperatura possui um efeito discreto sobre as curvas de lixiviação e que um pequeno aumento na taxa de extração (inclinação da curva) pode ser notado no tempo de 1 minuto, quando se passa da temperatura de 40 para 50°C e de 60 para 70°C. Além disso, percebe-se que todas as curvas, com exceção da de 30°C, atingem um patamar após 3 minutos de reação. Examinando a Figura 5.15 (a), percebe-se que todas as curvas, com exceção da de 30°C, atingem visivelmente um patamar após 3 minutos de reação. Por apresentar o menor nível de temperatura, já era esperado que a curva de 30°C demonstrasse, em tempos iniciais, um comportamento de ascensão da conversão mais lento em relação aos outros níveis. Portanto, surge a dúvida se os 10 minutos de reação, apresentados na Figura

5.15, foram suficientes para que, dentro desse intervalo de tempo, a curva de 30°C atingisse um patamar de conversão. Para resolver esse impasse, foi realizado um único ensaio utilizando tempos de reação superiores a 10 minutos, que está apresentado na Figura 5.16.

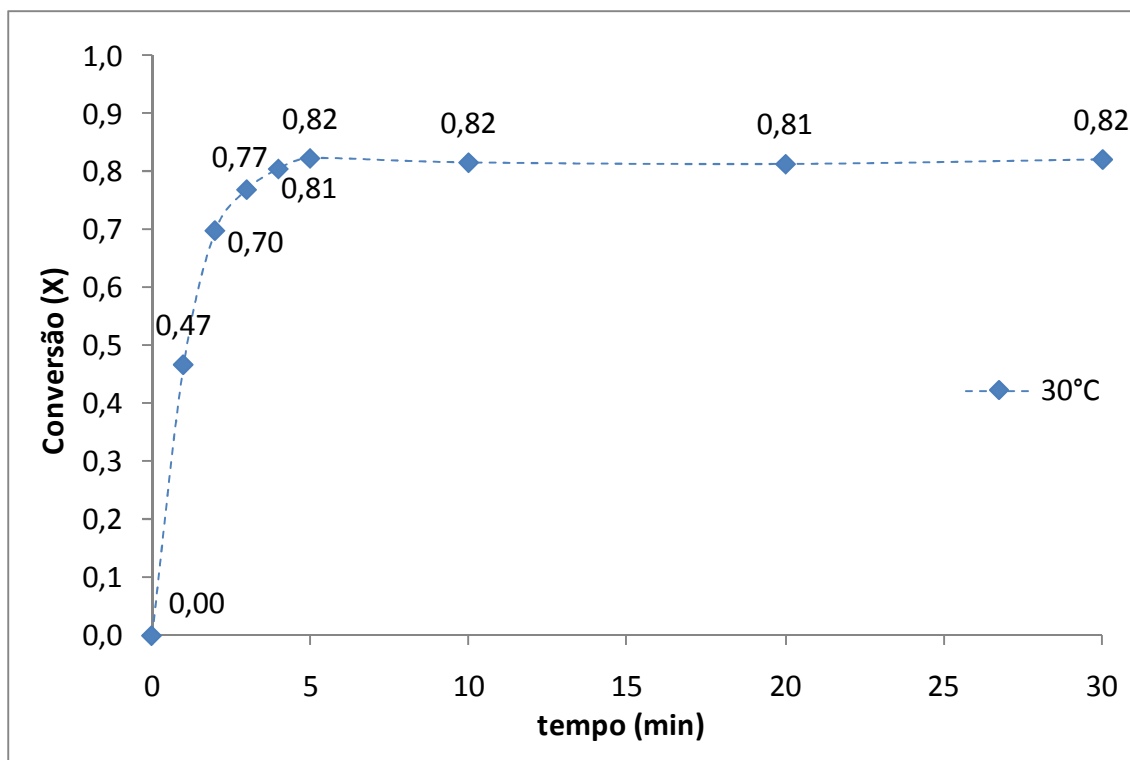


Figura 5.16 – Ensaio de lixiviação da curva de 30°C para tempos superiores a 10 min. Os valores próximos aos dados experimentais são os respectivos valores de conversão.
(Granulometria = -60# +100#, $C = 4 \text{ g.L}^{-1}$ e $V_{\text{agitação}} = 840 \text{ rpm}$)

A partir da Figura 5.16, pode-se concluir que a curva de 30°C atinge um patamar dentro de um intervalo de 10 minutos. A ligeira diferença dessa curva em relação às demais, a partir de 3 minutos de reação, está dentro dos erros experimentais, que podem ser visualizados na Figura. 5.15 (b). Também nessa figura, observa-se que a curva de maior temperatura (70°C) possui, comparativamente, erros experimentais elevados. Essa alta dispersão dos dados para 70°C deve-se à dificuldade de controle do sistema nessa faixa de temperatura; embora o sistema possua condensador e encamisamento, as perdas por evaporação e calor são agravadas com o aumento da temperatura.

O comportamento ilustrado na Figura 5.15, em que não se verificam diferenças significativas na taxa de reação com o aumento da temperatura, parece ser um indício de que as possíveis etapas controladoras do processo sejam as de transferência de massa.

Uma das formas de se comprovar tal suposição é a verificação por meio dos modelos cinéticos teóricos. Ao se fazer um confronto prévio entre as suposições e restrições dos modelos teóricos com o comportamento dos dados experimentais, levanta-se um primeiro ponto conflitante. Todos os modelos teóricos, evidentemente, convergem os dados para uma conversão de 100%. Conforme dito anteriormente, a presença de compostos de zinco, no concentrado ustulado, que são resistentes a condições utilizadas nos experimentos deste trabalho, faz com que as curvas de extração desse material não atinjam um patamar de 100%. Logo, a modelagem pode não representar fisicamente o comportamento real do sistema estudado.

Com a finalidade de se avaliar esse ponto conflitante entre os modelos teóricos e os dados experimentais, foi realizada uma modelagem prévia dos dados referentes à curva de 30°C, que estão apresentadas nas Figuras 5.17 e 5.18.

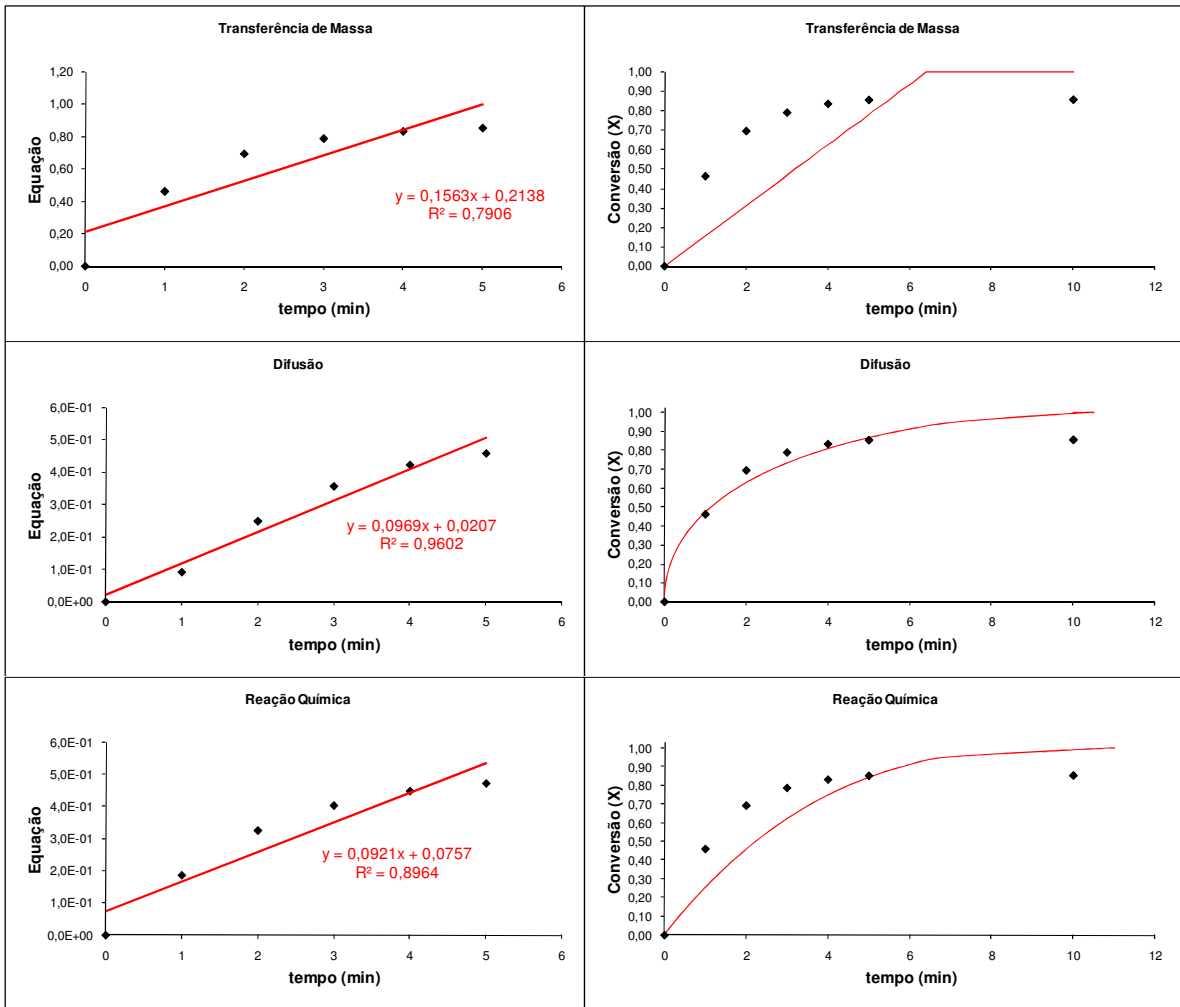


Figura 5.17 – Ajuste dos Modelos de Núcleo em Diminuição aos dados experimentais da curva de 30°C. (Granulometria = -60# +100#, $C = 4 \text{ g.L}^{-1}$ e $V_{\text{agitação}} = 840 \text{ rpm}$)

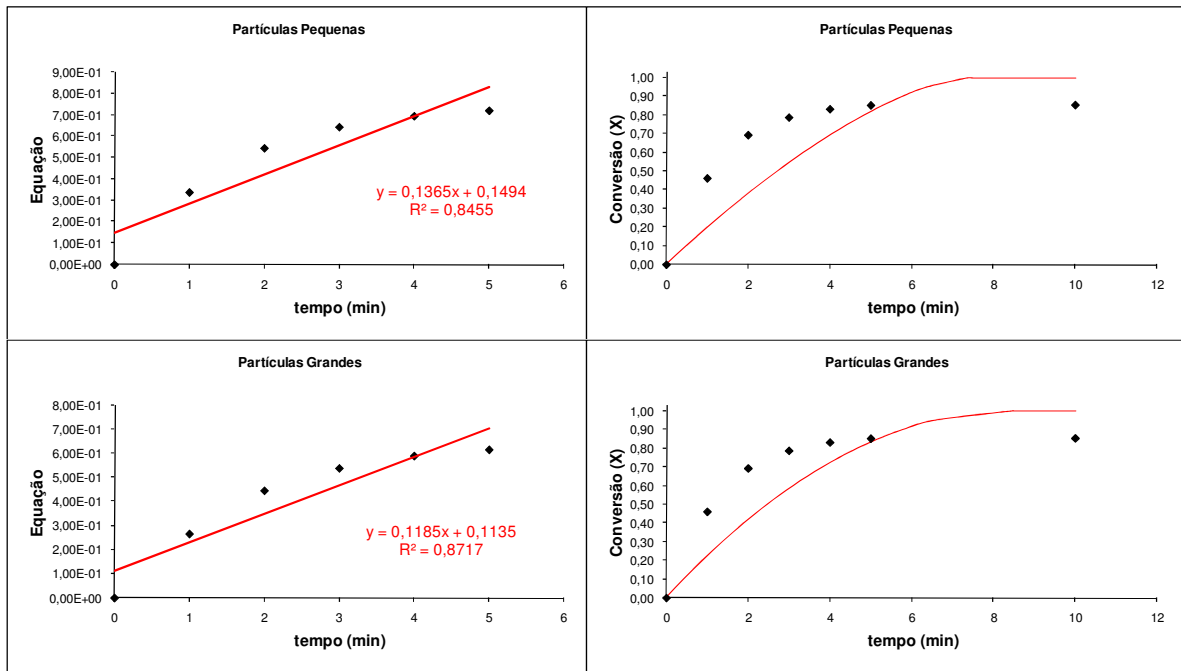


Figura 5.18 – Ajuste dos Modelos de Conversão Progressiva aos dados experimentais da curva de 30°C. (Granulometria = -60# +100#, $C = 4 \text{ g.L}^{-1}$ e $V_{\text{agitação}} = 840 \text{ rpm}$)

A Figura 5.17 representa os ajustes ao Modelo do Núcleo em Diminuição, enquanto a Figura 5.18 representa os ajustes ao Modelo de Conversão Progressiva, sendo a etapa de reação química comum a ambos. Na coluna esquerda das figuras estão os dados linearizados segundo as equações dos respectivos modelos teóricos (Tab. 5.4); na coluna direita estão os dados experimentais de conversão (pontos) com seus respectivos modelos representativos (linha sólida). Em ambas as figuras, observa-se claramente a convergência dos modelos à conversão de 100%, conforme discutido anteriormente. Essa não adequação do modelo aos dados experimentais reflete nos valores dos parâmetros que estão agrupados nas inclinações das equações linearizadas. A inclinação representa o recíproco do tempo para a conversão completa das partículas ($1/\tau$) (Tab. 5.4). Por meio dela, torna-se possível estimar parâmetros como coeficiente de transferência de massa na camada de fluido (k_f), coeficiente de difusão na camada de produtos (D_e) e constante de velocidade de primeira ordem da reação química (k_s). Os dados das inclinações e tempo de conversão total da curva de 30°C estão apresentados na Tabela 5.8.

Tabela 5.8 – Dados das inclinações e de tempos de conversão máxima de partícula para a curva de 30°C.

Modelo	Inclinação ($1/\tau - \text{min}^{-1}$)	τ (min)
Transferência de Massa	0,156	6,40
Difusão na Camada de Produto	0,097	10,31
Reação Química	0,092	10,86
Partículas Pequenas	0,137	7,33
Partículas Grandes	0,118	8,44

Ao se fazer uma análise visual da Figura 5.16, estima-se que o tempo máximo de conversão das partículas está em torno de 5 minutos. Comparando esse tempo com aqueles encontrados pelos modelos (Tab. 5.8), observa-se que esses últimos são superiores ou até mesmo o dobro. Embora o valor de 6,4 minutos, obtido pela equação da etapa de transferência de massa, esteja relativamente próximo aos 5 minutos, constata-se que, por meio da Figura 5.17, a modelagem dessa etapa não condiz com os dados experimentais.

Para que os modelos possam representar melhor o sistema em estudo, algumas modificações nas equações devem ser realizadas. O termo $(1-X_B)$, encontrado nas equações, corresponde à fração não reagida, uma vez que X_B é a conversão da partícula. Esse termo possui o seguinte comportamento:

$$\text{para } \begin{cases} t = 0 & \rightarrow & X_B = 0 & \rightarrow & (1 - X_B) = 1 \\ t = \tau & \rightarrow & X_B = 1 & \rightarrow & (1 - X_B) = 0 \end{cases} \quad (5.25)$$

Quanto X_B atinge um valor máximo ($X_{MÁX}$) em uma curva cinética, porém menor do que 100%, o termo $(1-X_B)$ não se anula e, conseqüentemente, o tempo relativo a essa conversão não corresponde ao tempo total de conversão das partículas (τ). Portanto, para se manter a mesma relação mostrada na Equação 5.25, o termo da fração reagida $(1-X_B)$ deve ser alterado por outra variável (η) que possua o mesmo comportamento. A variável η deve ser uma função de X_B e não alterar a relação entre o tempo e a conversão. A forma mais simples para uma mudança de variável é uma

função de primeiro grau ($\eta = a \cdot X_B + b$; sendo **a** e **b** constantes), que está apresentada na Equação 5.26.

$$\text{para } \begin{cases} t = 0 & \rightarrow & X_B = 0 & \rightarrow & \eta = b = 1 \\ t = \tau & \rightarrow & X_B = X_{MÁX} & \rightarrow & \eta = a \cdot X_{MÁX} + b = 0 \end{cases} \quad (5.26)$$

Resolvendo o sistema para a variável η , obtém-se a seguinte expressão:

$$\eta = 1 - \frac{X_B}{X_{MÁX}} \quad (5.27)$$

O resultado apresentado pela Equação 5.27 é simplesmente a normalização dos valores de conversão em relação ao seu valor máximo. Nota-se também que essa nova variável η possui o mesmo comportamento do termo $(1-X_B)$ em relação ao tempo e que se torna idêntica a ele quando $X_{MÁX}$ é igual à unidade (100% de conversão). As novas alterações na modelagem da curva de 30°C estão apresentadas nas Figuras 5.19 e 5.20.

Após a aplicação da mudança de variável, observa-se que as equações dos modelos se adaptaram à conversão máxima dos dados experimentais e que o Modelo do Núcleo em Diminuição foi o que apresentou os melhores ajustes (Figs. 5.19 e 5.20). De acordo com esse modelo, as etapas de difusão na camada de produtos (cinzas) e reação química foram as que tiveram, respectivamente, os maiores coeficientes de determinação (R^2). Na Tabela 5.9 estão os novos valores das inclinações e tempos de conversão máxima.

Tabela 5.9 – Novos valores das inclinações e de tempos de conversão máxima de partícula para a curva de 30°C.

Modelo	Inclinação ($1/\tau - \text{min}^{-1}$)	τ (min)
Transferência de Massa	0,156	6,40
Difusão na Camada de Produto	0,200	5,01
Reação Química	0,171	5,86
Partículas Pequenas	0,189	5,30
Partículas Grandes	0,186	5,39

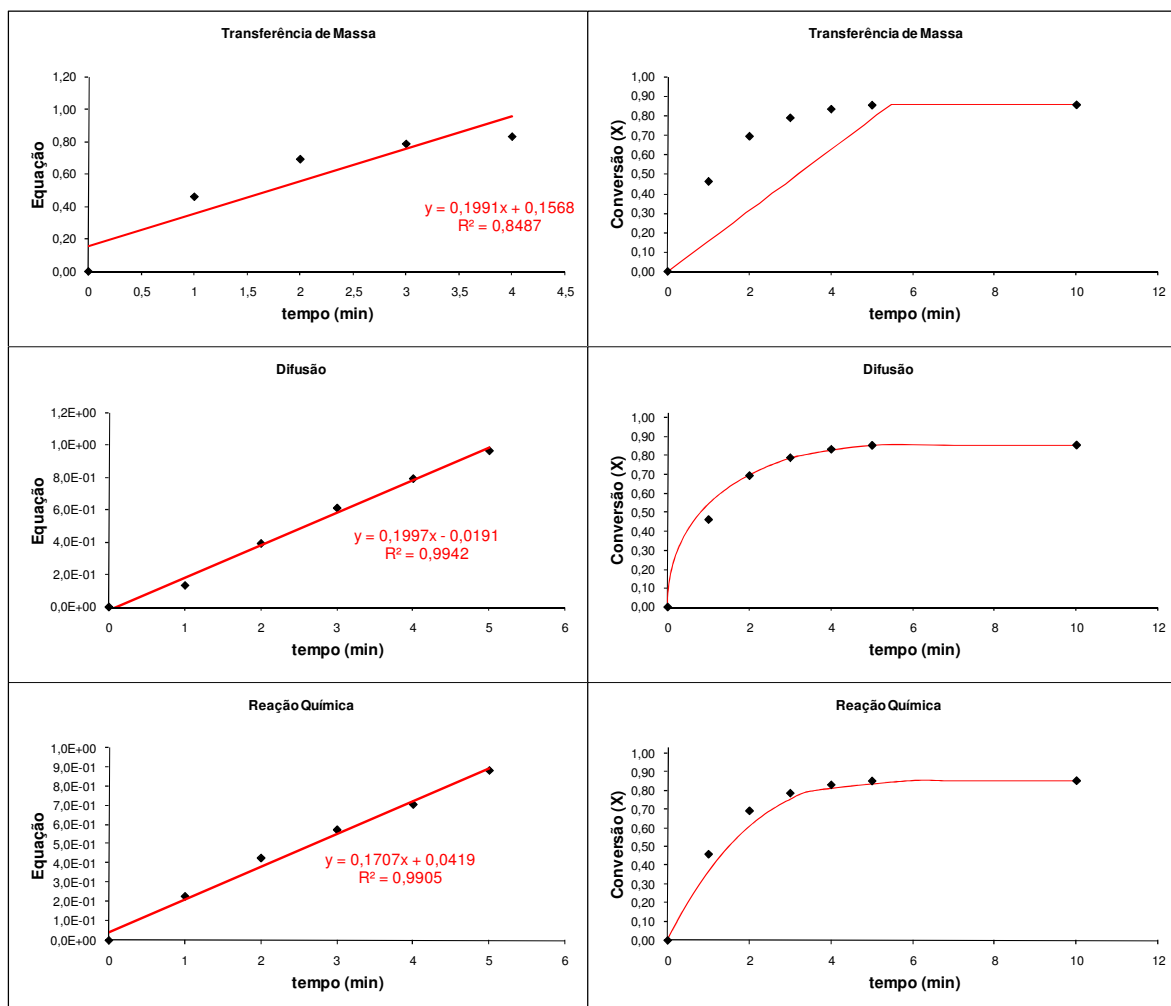


Figura 5.19 – Mudança de variável (Modelo do Núcleo em Diminuição)
(Temperatura = 30°C, Granulometria = -60# +100#, $C = 4 \text{ g.L}^{-1}$ e $V_{\text{agitação}} = 840 \text{ rpm}$).

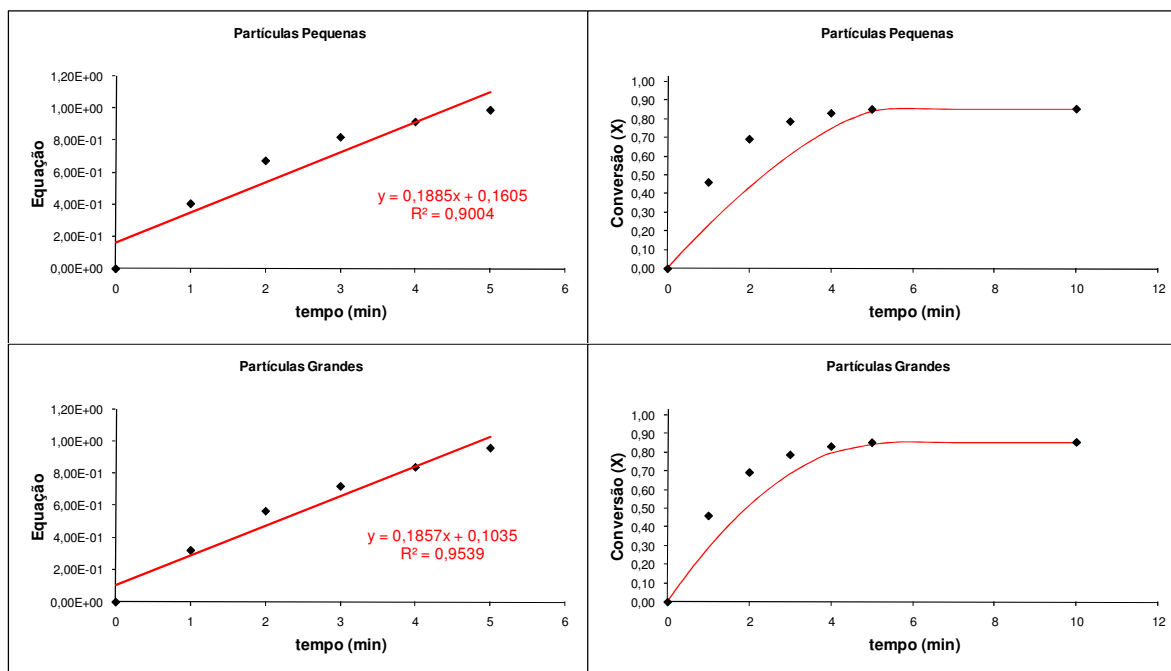


Figura 5.20 – Mudança de variável (Modelo de Conversão Progressiva)
 (Temperatura = 30°C, Granulometria = -60# +100#, C = 4 g.L⁻¹ e V_{agitação} = 840 rpm).

Fazendo uma reanálise dos valores de τ (Tab. 5.9), verifica-se que a mudança de variável nas equações dos modelos promove uma redução na grandeza desse valor, aproximando-o do valor observado experimentalmente (≈ 5 minutos). Dentre as etapas controladoras, a difusão na camada de produtos é a que mais se aproximou dos dados experimentais. Cabe ressaltar que, para os demais níveis de temperatura, a etapa controladora pode se alterar. Por isso, faz-se necessário uma análise global do conjunto de experimentos. Na Figura 5.21 estão os dados experimentais linearizados para as equações de difusão na camada de produto e reação química. Todas as linearizações das demais equações estão apresentadas no Anexo A4.

Analisando os valores dos coeficientes de determinação (R²) e o comportamento das curvas da Figura 5.21, observa-se que os dados demonstram um ajuste ligeiramente melhor para o controle por difusão na camada de produtos do que para o controle por reação química. Porém, esses aspectos não foram suficientes para se definir, a partir das linearizações apresentadas nessa figura, qual a etapa controladora do sistema em estudo. Para tal, são necessários os resultados dos estudos do comportamento de outras variáveis, como granulometria e concentração do ácido, que serão discutidos nos

tópicos adiante. Nesse sentido, ambas as etapas serão consideradas controladoras do processo de lixiviação.

De posse dos valores das inclinações linearizadas em função da temperatura, é possível determinar a energia de ativação (E_a) para cada etapa controladora, que é calculada a partir da curva de Arrhenius (Fig. 5.21(a)), e determinar a entropia e entalpia de ativação utilizando a Teoria do Estado de Transição ou Taxa de Reação Absoluta (Wadsworth, 1979, *apud* Glasstone *et al.*, 1941) (Fig. 5.21(b)).

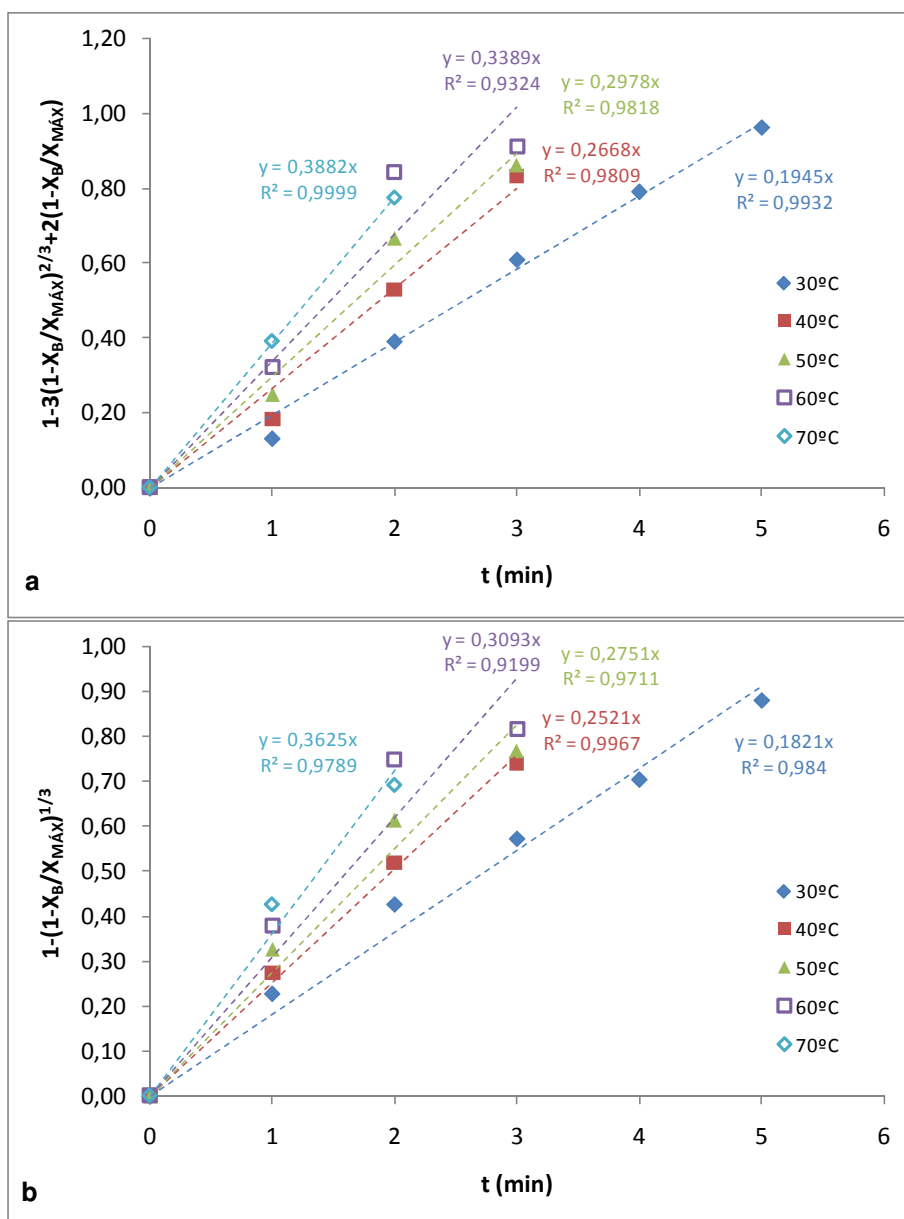


Figura 5.21 – Curvas de linearização para o Modelo do Núcleo em Diminuição – Efeito da Temperatura: (a) Difusão na camada de produto e (b) Reação química.

Tabela 5.10 – Dados da curva de Arrhenius para as etapas de difusão e reação química.

T (°C)	T (K)	1/T (K ⁻¹ × 10 ³)	Difusão		Reação Química	
			Incl (min ⁻¹)	ln (Incl)	Incl (min ⁻¹)	ln (Incl)
30	303,15	3,30	0,19	-1,64	0,18	-1,70
40	313,15	3,19	0,27	-1,32	0,25	-1,38
50	323,15	3,09	0,30	-1,21	0,27	-1,29
60	333,15	3,00	0,34	-1,08	0,31	-1,17
70	343,15	2,91	0,39	-0,95	0,36	-1,01

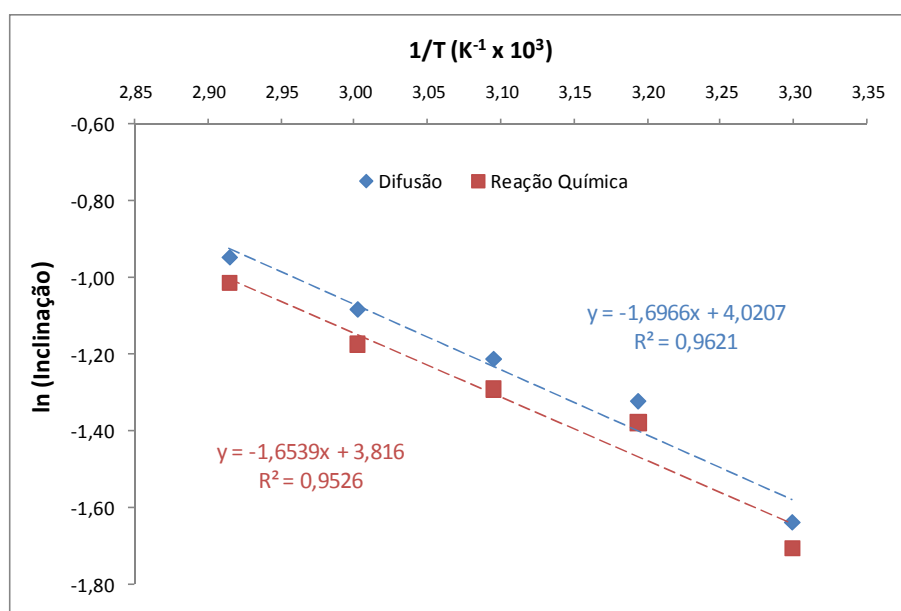


Figura 5.22 – Curvas de Arrhenius para as etapas de difusão na camada de produtos e reação química.

A equação de Arrhenius possui a seguinte forma:

$$k = k_0 \times e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (5.28)$$

Na Equação 5.28, o parâmetro **k**, no contexto da cinética heterogênea não-catalítica, representa as inclinações dos dados linearizados, **k₀** fator pré-exponencial ou fator de frequência, **E_a** energia de ativação em J/mol ou cal/mol, **R** constante universal dos gases (8,314 J·mol⁻¹·K⁻¹ ou 1,987 cal·mol⁻¹·K⁻¹) e **T** temperatura absoluta em Kelvin. A forma linearizada da Equação 5.28 está apresentada na Figura 5.29.

$$\ln(k) = \ln(k_0) - \frac{E_a}{R} \times \left(\frac{1}{T} \right) \quad (5.29)$$

Portanto, a partir dos dados da Figura 5.22 e da Equação 5.29, foram calculados os valores das energias de ativação e fatores de frequência para as duas etapas controladoras (Tab. 5.11).

Tabela 5.11 – Parâmetros de Arrhenius.

	Difusão	Reação Química
k₀	55,74	45,42
E_a (kJ/mol)	14,11	13,75

Ambos os valores de energia de ativação, apresentados na Tabela 5.11, além de serem da mesma ordem de grandeza, estão abaixo dos valores estipulados como limites por Levenspiel (1972) e Prosser (1996) (40 kJ/mol e 25 kJ/mol respectivamente). Segundo Prosser (1996), esse resultado seria inconclusivo para se definir a etapa controladora do processo; enquanto que, pela análise de Levenspiel (1974), a etapa difusiva seria a controladora do processo (lixiviação parabólica), o que está de acordo com a suspeita levantada a partir da análise da Figura 5.15, no início desse item.

Dentre os trabalhos encontrados na literatura sobre lixiviação de compostos de zinco, o que mais se aproxima do sistema aqui estudado é o de Jandová *et al.* (1999). Esses pesquisadores estudaram a lixiviação de diversos tipos de óxidos de zinco em soluções de ácido sulfúrico. Nesse trabalho, os valores de energia de ativação, calculados para o processo de dissolução de óxido de zinco (contaminado com Al, Cr, Cu, Fe, Ni, Mg, e Mn) em solução de 0,5 mol.L⁻¹ de ácido sulfúrico e temperatura variando de 40 a 60°C, foram 7,9 kJ/mol e 24,2 kJ/mol. A diferença entre os valores estava na temperatura de calcinação no preparo dos óxidos, sendo respectivamente 800 e 1.000°C. Comparando os dados da Tabela 5.11, observa-se as etapas de difusão e reação química possuem valores de energia de ativação intermediárias aos encontrados por Jandová *et al.* (1999). Ressalta-se aqui que esse último utilizou óxido de zinco sintético e que este trabalho utiliza um material proveniente da ustulação de um concentrado.

Dados termodinâmicos como entalpia (ΔH^\ddagger) e entropia (ΔS^\ddagger) de ativação também podem ser estimados utilizando a **Teoria do Estado de Transição** ou da **Taxa de Reação Absoluta** (Wadsorth, 1979, *Apud* Glasstone *et al.*, 1941). De acordo com a **Teoria do Estado de Transição**, os reagentes estão em equilíbrio com um complexo ativado, o qual é representado por um intermediário de configuração definida e que se forma antes do desenvolvimento dos produtos (reagentes \rightleftharpoons complexo ativado \rightarrow produtos). Nesse processo, para que se forme um intermediário de transição, antes que o produto seja formado, é necessária uma quantidade de energia denominada energia de ativação (Wadsorth, 1979, *Apud* Glasstone *et al.*, 1941). Por meio dessa teoria, é possível correlacionar a constante da taxa específica, **k'** (inclinações dos dados linearizados), com a entropia e entalpia de ativação. Essa correlação é apresentada pela Equação 5.30.

$$k' = \frac{k \cdot T}{h} \cdot \exp\left[-\frac{\Delta H^\ddagger}{R \cdot T}\right] \cdot \exp\left[\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right] \quad (5.30)$$

Nessa equação, **k**, é a constante de Boltzmann ($k = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$), **h** a constante de Planck ($h = 6,63 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$), **T** a temperatura absoluta em Kelvin e **R** a constante universal dos gases. A forma linearizada da Equação 5.30 está apresentada na Equação 5.31.

$$\ln\left(\frac{k'}{T}\right) = -\frac{\Delta H^\ddagger}{R} \cdot \left(\frac{1}{T}\right) + \ln\left(\frac{k}{h} \cdot \exp\left[\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right]\right) \quad (5.31)$$

Ao se construir uma curva de $\ln(k'/T)$ em função do recíproco da temperatura, o valor de ΔH^\ddagger pode ser calculado pela inclinação dessa curva e o ΔS^\ddagger pela interseção.

Na Figura 5.23 e Tabela 5.12 estão as curvas e os valores dos parâmetros da teoria do estado de transição para as curvas de conversão em função da temperatura.

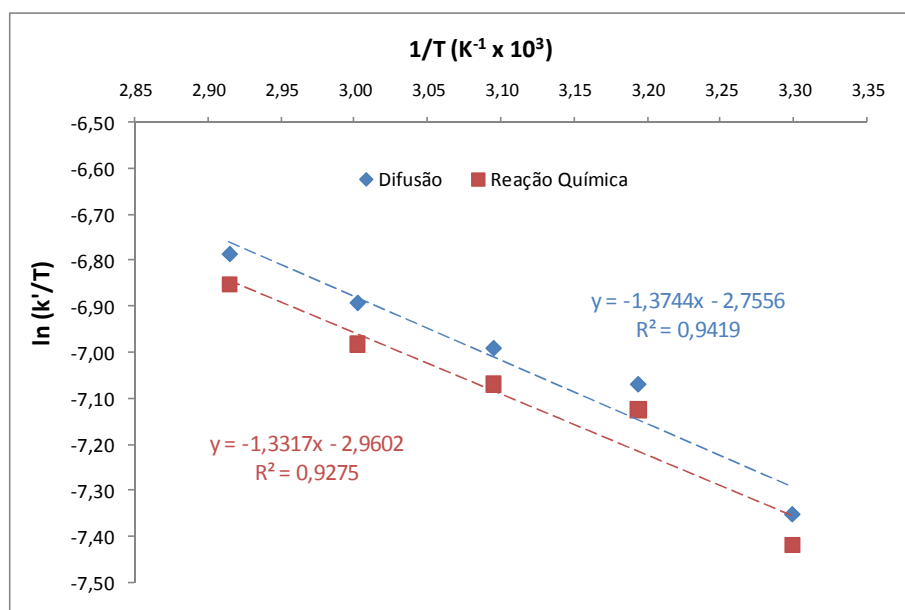


Figura 5.23 – Curvas da Teoria do Estado de Transição para as etapas de difusão na camada de produtos e reação química.

Tabela 5.12 – Valores de entalpia e entropia de ativação.

	Difusão	Reação Química
ΔH^\ddagger (kJ/mol)	11,43	11,07
ΔS^\ddagger (J/mol·K)	-254,50	-256,20

Pelos dados da Tabela 5.12, observa-se que os valores da entalpia de ativação e da energia de ativação (Tab. 5.11) possuem a mesma ordem de grandeza. Segundo Wadsworth (1979), em sistemas hidrometalúrgicos, nos quais as temperaturas são relativamente baixas, a diferença entre a energia de ativação experimental (E_a) e a entalpia de ativação (ΔH^\ddagger) é geralmente menor do que 1 kcal (4,187 kJ). Os valores de E_a e ΔH^\ddagger também sugerem que calor deve ser adicionado ao sistema de lixiviação para que as reações sejam facilitadas (processos endotérmicos, $\Delta H^\ddagger > 0$). Entretanto, segundo o comportamento das curvas de extração apresentados na Figura 5.15 (a), a influência da temperatura no sistema é relativamente baixa, o que é o reflexo da pequena ordem de grandeza da energia de ativação ($E_a < 25$ kJ/mol (Prosser, 1996) e $E_a < 40$ kJ/mol (Levenspiel, 1972)). Em relação aos valores de ΔS^\ddagger , pode-se dizer que os valores encontrados são da mesma ordem de grandeza dos obtidos no trabalho de Dreisinger e Abed (2002) (-212,4 e -242,0 J·mol⁻¹·K⁻¹).

Deve ser salientado que os valores de E_a e ΔH^\ddagger podem ser, na realidade, somente valores aparentes (Wadsworth, 1979). Em sistemas heterogêneos, a etapa de adsorção, no estado de equilíbrio, pode ocorrer antes da reação química na interface sólido/líquido, fazendo com que a entalpia de ativação aparente possa conter a entalpia de adsorção. Similarmente, a entropia de ativação inclui um somatório de termos de entropias associado aos processos de equilíbrio e de regime permanente. Em sistemas heterogêneos, pode não ser possível determinar o valor de ΔS^\ddagger de forma precisa devido à dificuldade de se desacoplar o fator de rugosidade de cada partícula à entropia, a menos que esse fator seja medido separadamente (Wadsworth, 1979).

5.8.4. Efeito da granulometria

Outro parâmetro importante na lixiviação é o tamanho da partícula (granulometria). A granulometria está diretamente relacionada com o grau de liberação dos compostos de interesse, que estão presentes nos minérios e concentrados. Geralmente, a redução do tamanho das partículas implica consideráveis acréscimos na conversão final e aumento na taxa de extração, devido à liberação do material de interesse. Essa diminuição de tamanho também proporciona uma elevação na área superficial total da fase particulada, acelerando, assim, a velocidade da cinética de lixiviação. Porém, a cominuição dos reagentes sólidos, presentes na lixiviação, deve ser executada até um limite previamente estipulado. A demasiada redução do tamanho dos grãos provoca a formação de um material muito fino (denominado simplesmente de “finos”) que causará impactos negativos nas etapas posteriores de separação sólido/líquido, como espessamento e filtração. Adicionalmente, a cominuição será economicamente favorável até que se atinja um dado tamanho limite, pois, após esse tamanho específico, o ganho com o acréscimo na conversão não compensará o gasto energético na etapa de moagem do processo.

Por meio da análise do efeito da granulometria, também pode-se obter indícios sobre a etapa controladora do processo. Sistemas controlados pela difusão na camada de produtos apresentam uma relação quadrática entre o tempo para conversão máxima da partícula e o seu raio ($\tau \propto R^2$) (Tab. 5.4). Já os sistemas controlados pela reação química apresentam uma relação linear ($\tau \propto R$) (Tab. 5.4). Portanto, para se chegar a essa

análise, primeiramente será discutido, no âmbito global, o comportamento das curvas de extração em função da granulometria; em seguida, será feita a modelagem dos dados experimentais e, finalmente, será feita uma avaliação das curvas de τ em função do raio, extraindo delas os parâmetros difusivos e da reação química.

As curvas de extração em função da faixa granulométrica são mostradas na Figura 5.23

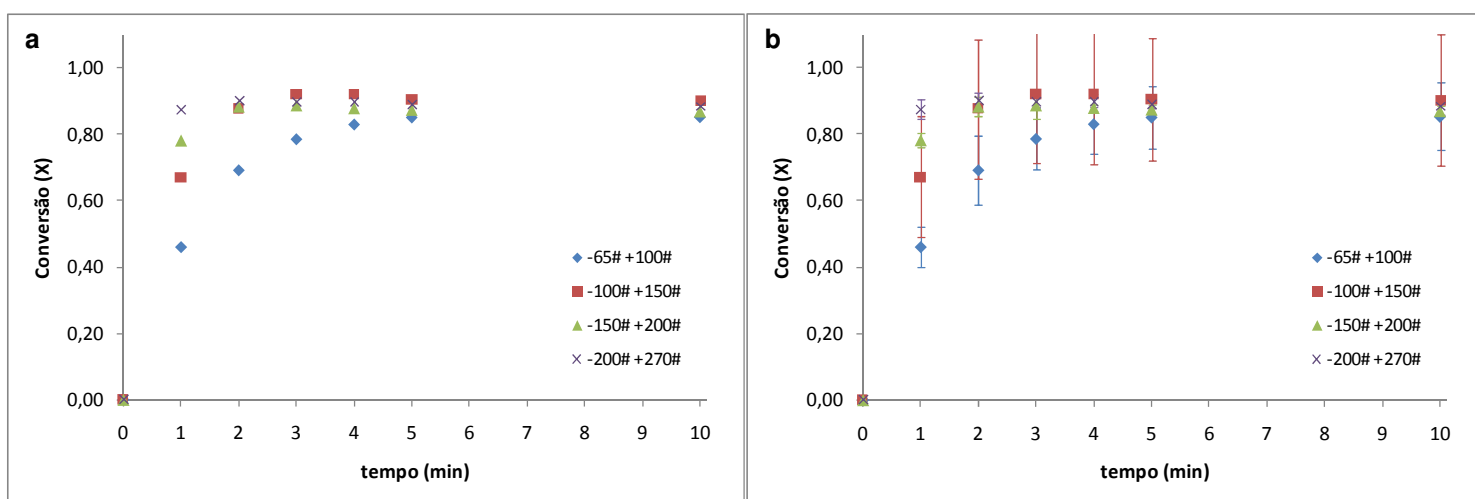


Figura 5.23 - Efeito da temperatura nos ensaios de lixiviação (a) sem barra de erros e (b) com barra de erros. ($T = 30^{\circ}\text{C}$, $C = 6 \text{ g.L}^{-1}$ e $V_{\text{agitação}} = 840 \text{ rpm}$)

Um ponto importante pôde ser observado na Figura 5.23 (a) é que a diminuição do tamanho das partículas não provocou um aumento na conversão máxima da partícula (em torno de 90% para todas as curvas), mas somente a redução do tempo para a conversão máxima da partícula (τ). O tempo τ passou de cerca de 5 minutos, para a fração mais grosseira, para 1,5 minutos para a fração mais fina. Pela Figura 5.23 (b), nota-se que os maiores erros experimentais foram obtidos para a fração -100# +150#, visto que, das granulometrias investigadas, esta foi a única em que o número de réplicas foi igual a dois. Os ensaios para as demais granulometrias foram feitas em triplicata.

Por ser resultado de uma análise de dois experimentos, os erros da curva de -100# +150# se tornam maiores para que o nível de significância de 5% possa ser mantido, sendo, esse aumento, conseqüência da mudança do parâmetro da **Distribuição t**. Esse parâmetro se eleva de 4,303 nos ensaio em triplicata, para 12,706 nos ensaio em duplicata (ver Tab. 5.5). As demais curvas apresentam ensaios relativamente reprodutíveis.

Na Figura 5.24 e na Tabela 5.12 estão apresentados os resultados das modelagens referentes à etapa de difusão na camada de produto e reação química. As outras etapas estão apresentadas no Anexo A4.

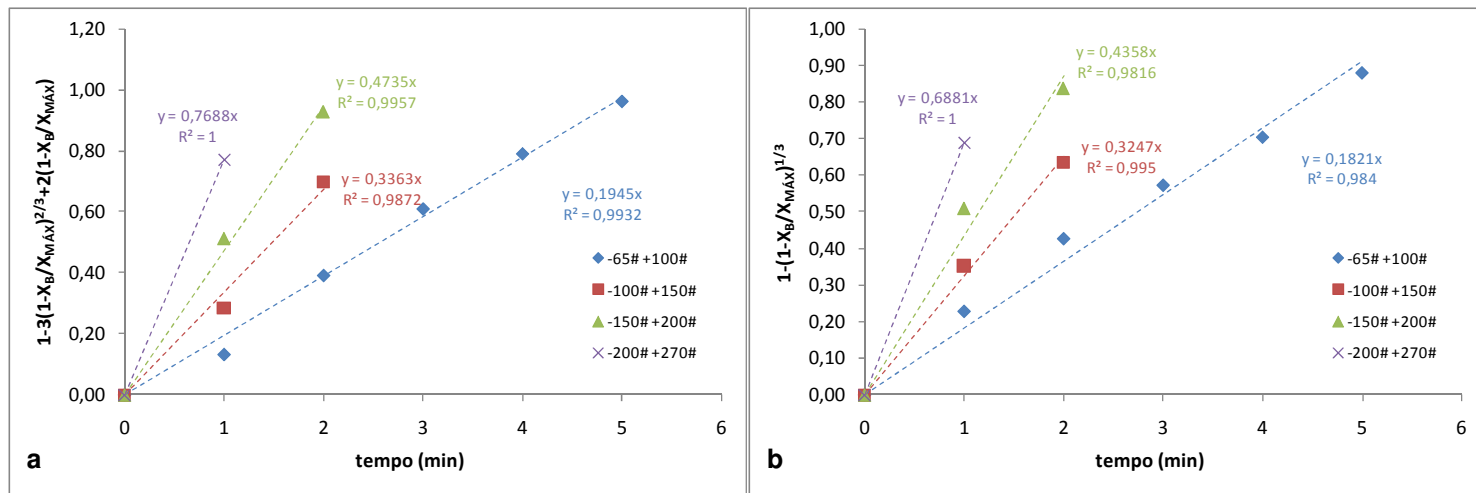


Figura 5.24 – Curvas de linearização para o Modelo do Núcleo em Diminuição – Efeito da Granulometria: (a) Difusão na camada de produto e (b) Reação química.

Tabela 5.12 – Valores das inclinações e de tempos de conversão máxima de partícula para as curvas de extração em função da granulometria.

Faixa Granulométrica	Difusão		Reação Química	
	Inclinação ($1/\tau - \text{min}^{-1}$)	τ (min)	Inclinação ($1/\tau - \text{min}^{-1}$)	τ (min)
-65# +100#	0,195	5,14	0,182	5,49
-100# +150#	0,336	2,97	0,325	3,08
-150# +200#	0,474	2,11	0,436	2,29
-200# -270#	0,769	1,30	0,688	1,45

Apenas pela análise dos coeficientes de determinação (R^2), não foi possível a determinação da etapa controladora, uma vez que, em determinadas faixas granulométricas, a linearização, considerando-se o controle por difusão, é a mais bem ajustada (R^2 mais próximo da unidade), enquanto em outras, a equação de reação química se adapta melhor aos resultados. Outro ponto importante a ser salientado é o número de pontos experimentais disponíveis à linearização. Devido à rápida cinética de lixiviação do concentrado ustulado, somente para o ensaio de fração mais grosseira (-65# +100#) foi possível uma modelagem com mais de 3 pontos experimentais

(Fig. 5.24). Conseqüentemente, a modelagem, para as outras frações granulométricas, fica-se relativamente comprometida no que diz respeito ao comportamento linear, apesar dos valores estimados de tempo para conversão máxima das partículas (Tab. 5.12) estejam de acordo com os dados experimentais apresentados na Figura 5.23.

Conforme dito anteriormente, é possível identificar as etapas controladoras do processo pela análise do comportamento do valor de τ em função do raio da partícula (R). Essas análises foram realizadas para cada curva e para cada etapa controladora, sendo os dados e resultados apresentados na Tabela 5.13 e Figura 5.25.

Tabela 5.13 – Relação entre os valores de τ e raio da partícula.

Faixa Granulométrica	R (μm)	$R^2 \times 10^{-3}$ (μm^2)	Difusão	Reação Química
			τ (min)	τ (min)
-65# +100#	89,75	8,06	5,14	5,49
-100# +150#	63,50	4,03	2,97	3,08
-150# +200#	44,75	2,00	2,11	2,29
-200# +270#	31,75	1,01	1,30	1,45

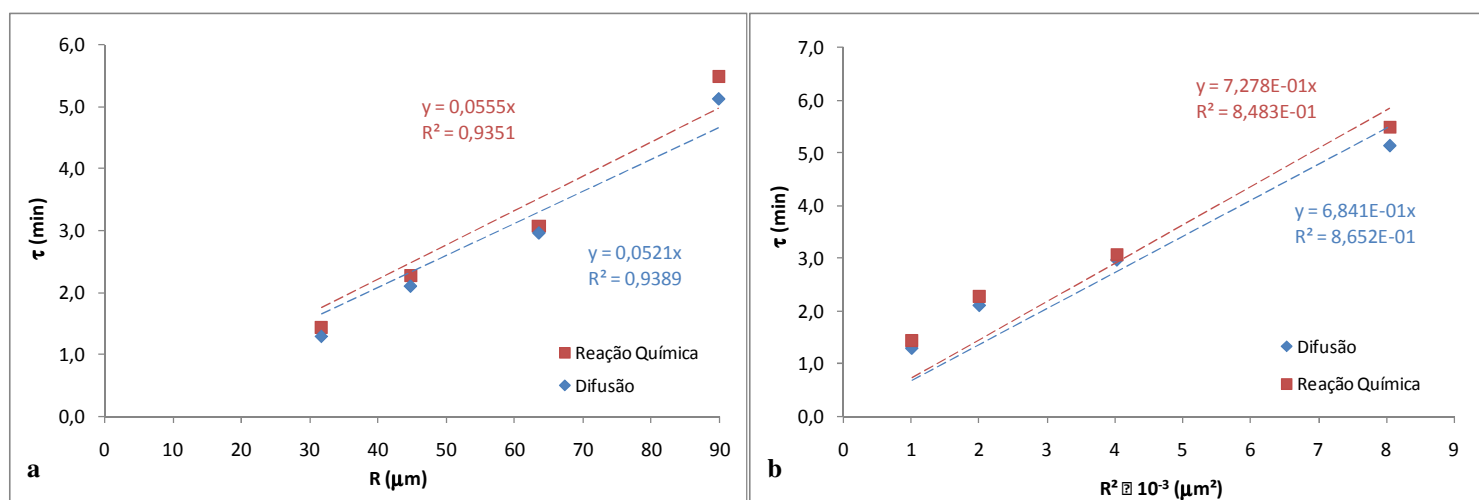


Figura 5.25 – Relação entre o tempo para conversão máxima e o raio. (a) Relação linear e (b) Relação quadrática.

Ambas as linearizações, $\tau \times R$ e $\tau \times R^2$, devem interceptar a origem do plano cartesiano, pois o valor de τ se torna nulo quando o raio da partícula também for nulo

(Cf. Tab 5.4). Nota-se que, embora tanto os dados apresentados na Figura 5.25 (a) quanto os da Figura 5.25 (b) possam ser representados por uma reta, quando se coloca como condição o intercepto com a origem, o ajuste a uma equação de 1º grau é melhor para os dados experimentais apresentados na Figura 5.25 (a). Isto é um indicativo de que a reação química é a provável etapa controladora do sistema, pois, conforme apresentado no início deste item, sistemas controlados pela reação química apresentam uma relação linear ($\tau \propto R$), ao passo que sistemas controlados por difusão na camada de produtos apresentam uma relação quadrática entre o tempo para a conversão máxima da partícula e o seu raio ($\tau \propto R^2$). Para se ter uma melhor comprovação desse resultado, foi realizada a determinação direta do valor do expoente do raio por meio da linearização logarítmica (Eq. 5.32).

$$\tau = \text{cte} \times R^n \xrightarrow{\text{logaritmo}} \ln(\tau) = \ln(\text{cte}) + n \times \ln(R) \quad (5.32)$$

Nessa equação, **cte** é a constante de proporcionalidade e **n** o expoente do raio. Segundo a Equação 5.32, **n** é calculado pela inclinação da curva **ln (τ)** em função de **ln (R)**, que está apresentada na Figura 5.25.

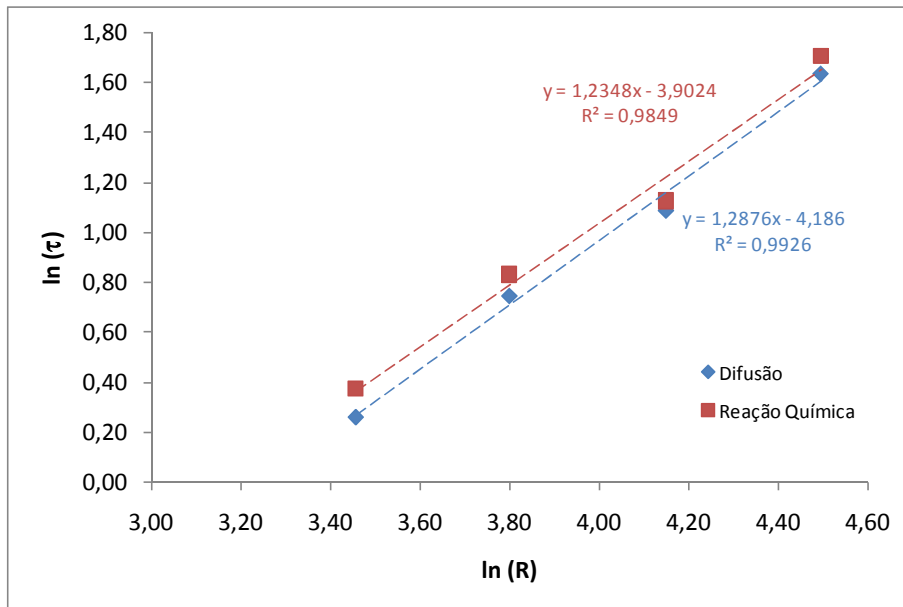


Figura 5.26 – Linearização para a determinação do expoente do raio.

Segundo as linearizações apresentadas na Figura 5.26, o valor do expoente do raio (**n**) varia de 1,23 a 1,29. Pelo fato deste estar mais próximo da unidade (Reação Química) do que do valor de dois (Difusão), torna-se mais um indício de que a reação

química possa ser a etapa controladora do processo. Deve-se ressaltar que essa observação não é conclusiva visto que, para os experimentos com frações mais finas, o número de pontos experimentais na modelagem foi menor ou igual a três (Fig. 5.24). Com isso, o erro na estimativa dos dados por essas curvas se torna maior. Segundo Jandová *et al.* (1999), o comportamento da dissolução em meio sulfúrico do óxido de zinco, tanto em alto grau de pureza quanto impuro, é controlada pela difusão no meio aquoso (camada limite), o que não foi constatado neste trabalho.

A fim de se obter mais indícios experimentais que pudessem embasar a escolha da reação química como etapa controladora do processo, foi observado, para todas as faixas granulométricas investigadas, ao final dos experimentos, a presença de partículas diminutas e em pequena quantidade constituídas de quartzo (SiO₂), esfalerita (ZnS) e anglesita (PbSO₄) (ver Capítulo 4), o que sugere que o controle não pode ser exclusivamente por difusão, pois não houve a formação da camada de produtos em torno da partícula. A estimativa da constante de velocidade de primeira ordem da reação química (k_s) é realizada por meio da inclinação da curva $\tau \times R$, apresentada na Figura 5.25 (a). Segundo o modelo para a etapa de reação química (ver Tab. 5.14), a relação entre τ e R é dada por:

$$\tau = \underbrace{\left(\frac{a \cdot \rho_B}{b \cdot k_s \cdot C_{Af}} \right)}_{\text{inclinação}} \times R \quad (5.33)$$

Nessa equação, a e b são os coeficientes estequiométricos da reação entre ZnO e H₂SO₄ (nesse caso $a = b = 1$), ρ_B a densidade molar do ZnO ($\rho_B = 6,92 \times 10^4 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$, Perry e Green (1984)) e C_{Af} a concentração hidrogeniônica do ácido sulfúrico (nesse caso, para $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 6 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{H}^+] = 6,89 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$). A utilização de $[\text{H}^+]$ ao invés de $C_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ será discutida na próxima seção. De posse desses dados, k_s é estimado da seguinte forma:

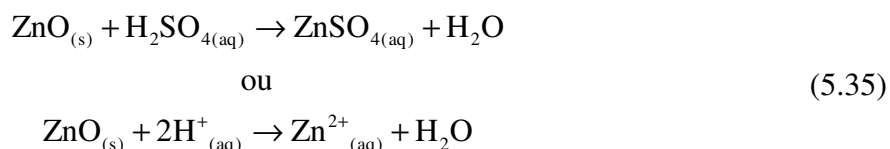
$$\begin{aligned} \text{inclinação} &= \frac{a \cdot \rho_B}{b \cdot k_s \cdot C_{Af}} \\ k_s &= \frac{a \cdot \rho_B}{b \cdot (\text{incl.}) \cdot C_{Af}} \end{aligned} \quad (5.34)$$

$$k_s = 3,00 \times 10^{-2} \text{ cm/s}$$

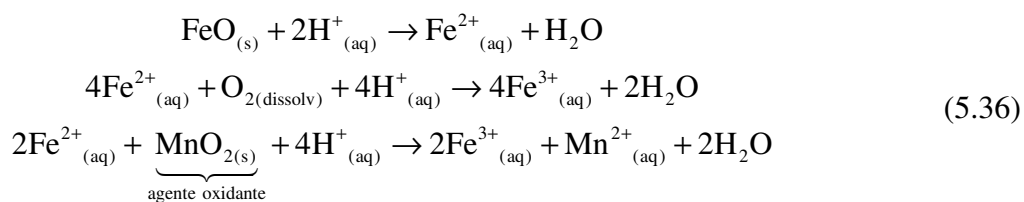
Segundo as considerações dos modelos teóricos, o valor de k_s refere-se a uma reação de primeira ordem, portanto, faz-se necessário comprovar se realmente a modelagem dos dados experimentais satisfaz a essa condição. Para isso, será apresentado, na próxima seção, o efeito da concentração do ácido nas curvas de extração.

5.8.5. Efeito da concentração do ácido

A concentração do agente lixiviante está diretamente ligada à taxa de reação química. No caso da lixiviação em meio sulfúrico dos concentrados ustulados de zinco, objeto deste trabalho, os principais reagentes são o óxido de zinco (ZnO) e o ácido sulfúrico, conforme apresentados na reação química que se segue.



Como o concentrado ustulado contém uma série de outros elementos (impurezas), reações paralelas desses componentes com o agente lixiviante podem ocorrer. Um exemplo é o óxido ferroso (FeO), consome íons H^+ , liberando íons ferrosos para o meio aquoso, reagindo, em seguida, com o oxigênio dissolvido no meio ou com um agente oxidante para elevar seu número de oxidação de +2 para +3, utilizando ainda mais íons H^+ disponíveis (Eq. 5.36).



Outras espécies, a exemplo do íon ferroso, podem também ser consumidoras de H^+ ; no entanto, a influência dessas espécies dependerá de seus teores no concentrado.

Outro ponto relevante é o comportamento de ionização/dissociação do agente lixiviante em meio aquoso. O ácido sulfúrico, embora seja diprótico (dois íons H^+ em sua molécula), apresenta comportamento monoprótico, pois, enquanto a liberação do primeiro íon H^+ ocorre de forma praticamente irreversível (constante de ionização elevada, $K_{a1} \approx 10^3$), a segunda liberação é reversível (constante de ionização baixa,

$K_{a2} \approx 10^{-2}$). No caso extremo de concentração, em que o valor do pH da solução é muito baixo ($\text{pH} < -3$, $C_{\text{H}^+} > 3$ molar), o ácido sulfúrico se torna inativo devido à sua não ionização (H_2SO_4 molecular).

Para o estudo do efeito da concentração, nas curvas de extração, primeiramente será feita uma abordagem global; em seguida, a modelagem das curvas e, finalmente, a análise dos parâmetros dos modelos. Na Figura 5.27, estão apresentadas as curvas de extração em função de quatro concentrações de ácido sulfúrico: 4, 6, 8 e 10 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.

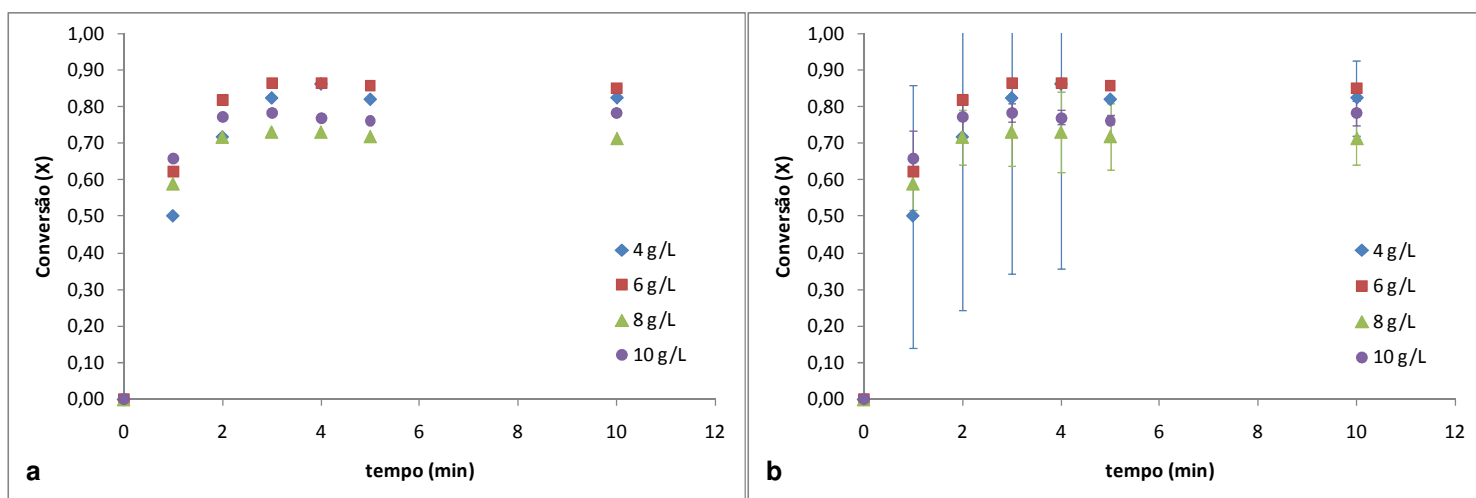


Figura 5.27 - Efeito da temperatura nos ensaios de lixiviação (a) sem barra de erros e (b) com barra de erros. ($T = 30^\circ\text{C}$, Granulometria = --100# +150# e $V_{\text{agitação}} = 840$ rpm)

Pela Figura 5.27 (a), observa-se um ligeiro aumento na conversão final da condição de 4 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ de H_2SO_4 para a de 6 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, uma ligeira queda na conversão de 6 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ para 8 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ e um aumento na conversão dessa concentração para a de 10 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Ao se fazer uma análise mais detalhada dos resultados obtidos (ver Figura 5.27 (b)), observa-se, no entanto, que todas as curvas estão dentro dos intervalos de confiança, com nível de significância de 5% (exceto a curva de 6 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, para a qual não foi obtida réplica, não havendo, portanto, barras de erros). Nos ensaios com 4 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ de H_2SO_4 , houve a perda de uma das réplicas, de forma que os valores para as barras de erro referentes à concentração de 4 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ se tornaram relativamente elevados. E para os ensaios com 6 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ de H_2SO_4 , além da perda de uma das réplicas, ocorreu que um conjunto de dados restantes se mostraram inconsistentes. Devido a esses problemas, não se pode, *a priori*, concluir sobre o efeito da concentração do ácido nas curvas de extração.

A fim de se obter alguma informação sobre o efeito da concentração do ácido nas curvas de extração, foram realizadas as modelagens dos dados experimentais utilizando a reação química como a etapa controladora (Fig. 5.28).

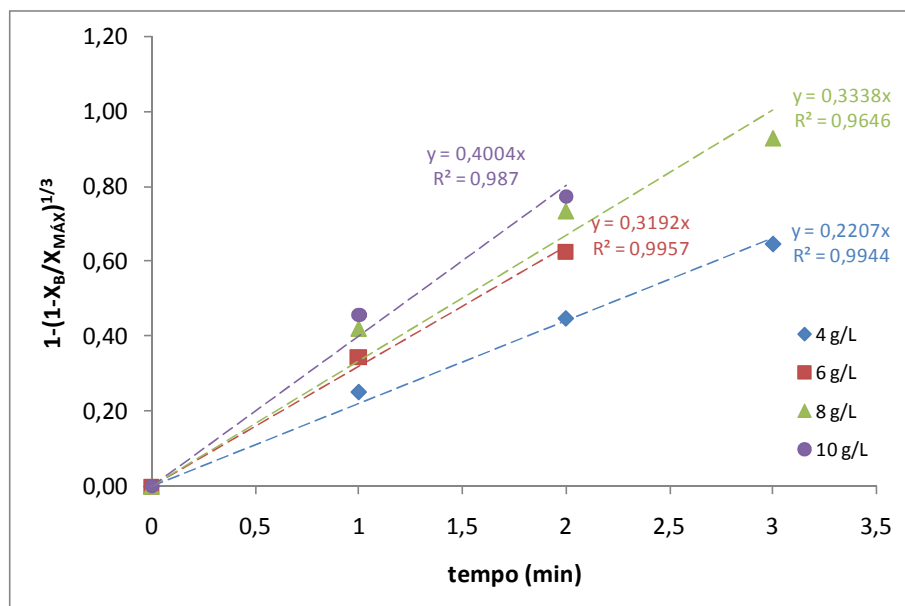


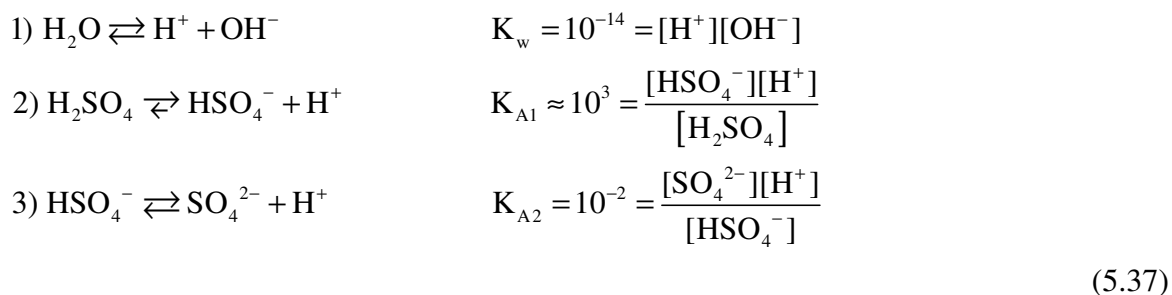
Figura 5.28 – Curvas de linearização para o Modelo do Núcleo em Diminuição (reação química) – Efeito da Concentração.

Diferentemente das primeiras observações extraídas da Figura 5.27 (a), verifica-se, pela análise das inclinações dos modelos com o tempo, um comportamento da taxa de extração de zinco com o aumento da concentração de ácido. Nota-se também que os dados linearizados da curva de 6 g.L⁻¹ possui uma inclinação semelhante à da curva de 8 g.L⁻¹. Por ser uma curva derivada de uma única réplica, decidiu-se eliminá-las nas análises seguintes.

Segundo a Equação 5.33, a relação entre o tempo para conversão máxima da partícula (τ) e a concentração do agente lixiviante (C_{Af}) é inversamente proporcional ($\tau \propto 1/C_{Af}$). O parâmetro C_{Af} geralmente é a espécie do agente lixiviante que se faz efetiva na extração da espécie em questão. Considerando a principal reação química que ocorre na extração de zinco do concentrado ustulado (Eq. 5.35), percebe-se que o íon H^+ é quem efetivamente está envolvido na extração do Zn^{+2} . Portanto, utiliza-se a concentração hidrogeniônica ($[H^+]$) ao invés da concentração do ácido sulfúrico na solução. O cálculo de $[H^+]$, a partir da concentração total de ácido sulfúrico, é feito a

partir das equações de ionização do ácido e da água juntamente com os balanços de massa e de carga. Todo esse procedimento está esquematizado na Equação 5.37.

Equações de Equilíbrio



Balço de Massa

$$C_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\text{total}} = [\text{H}_2\text{SO}_4] + [\text{HSO}_4^-] + [\text{SO}_4^{2-}]$$

Balço de Carga

$$[\text{H}^+] = [\text{HSO}_4^-] + 2[\text{SO}_4^{2-}] + [\text{OH}^-]$$

No conjunto de equações acima, K_w , K_{A1} e K_{A2} são as constantes de ionização da água e dos dois hidrogênios do ácido sulfúrico respectivamente; $C_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ (**total**) é a concentração da solução de ácido sulfúrico utilizada para os experimentos de lixiviação. A Equação 5.37 compreende um sistema de cinco equações e cinco incógnitas que, ao ser resolvido, fornece a concentração hidrogeniônica e a concentração das outras espécies. As relações entre τ e $[\text{H}^+]$ estão apresentados na Tabela 5.14 e na Figura 5.29.

Tabela 5.14 – Dados da modelagem das curvas de extração para o efeito da concentração do agente lixiviante.

C (g·L⁻¹)	C × 10² (mol·L⁻¹)	[H⁺] × 10² (mol·L⁻¹)	τ (min)
4	4,08	4,78	4,53
8	8,16	8,97	3,00
10	10,20	11,04	2,50

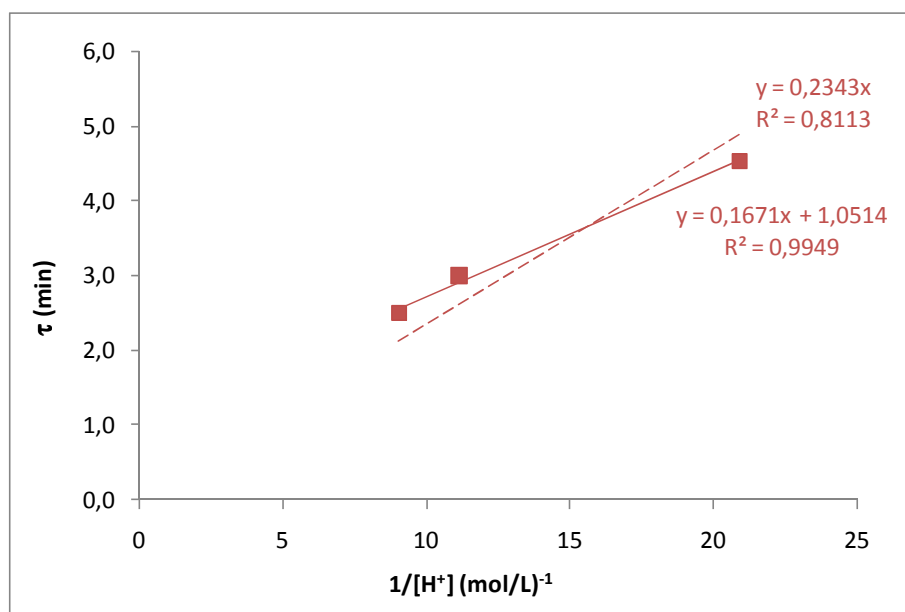


Figura 5.29 – Curva do tempo máximo de conversão das partículas em função do recíproco da concentração hidrogeniônica. A linha tracejada representa regressão linear que passa na origem, enquanto a linha contínua representa a regressão linear sem restrição.

Pelos dados da Tabela 5.14 nota-se que a concentração hidrogeniônica é um pouco superior à concentração de ácido sulfúrico na solução, confirmando assim o comportamento monoprotico desse ácido. Se o ácido sulfúrico fosse completamente diprotico, a concentração hidrogeniônica deveria ser o dobro da concentração do ácido em solução. Em relação aos dados da Figura 5.29 foram realizados dois tipos de linearização devido ao baixo número de pontos experimentais, uma regressão linear passando pela origem (linha tracejada) e uma regressão linear livre de restrições (linha contínua). Como mencionado anteriormente, a relação entre τ e $[H^+]$ é inversamente proporcional passando pela origem (Eq. 5.33), que pode ser observada pela linha tracejada da Figura 5.29. Frequentemente o valor de R^2 está relacionado com a quantidade de variabilidade nos dados explicada ou considerada pelo modelo de regressão (Montgomery e Runger, 2003). No caso da regressão representada pela linha tracejada (Fig. 5.29), o modelo linear aplicado, restrito a passar pela origem, explica 81,13% da variabilidade dos dados. Embora, nesse caso, o valor do coeficiente de determinação ($R^2 = 0,8113$) seja relativamente aceitável, a escassez de pontos experimentais para concentrações mais elevadas compromete uma análise mais abrangente. No outro tipo de regressão linear, foi obtido um coeficiente de correlação maior do que no primeiro caso ($R^2 = 0,9949$), porém, a presença de um termo adicional

na equação linear (constante \mathbf{b} da expressão $\mathbf{y} = \mathbf{a}\cdot\mathbf{X} + \mathbf{b}$) indica uma não adequação ao significado físico da relação entre τ e $1/[\mathbf{H}^+]$. Essa não adequação pode estar relacionada com a variabilidade dos dados experimentais, visivelmente demonstrado na regressão com restrição à origem (linha tracejada). Ambas as regressões, com e sem restrição, sugerem uma tendência linear no comportamento entre τ e $1/[\mathbf{H}^+]$, indicando que a reação química entre ZnO e o H_2SO_4 pode ser considerada, em um primeiro momento, de 1ª ordem. Uma forma de avaliação direta da ordem de reação é a mesma utilizada na Figura 5.26, que se baseia na construção do gráfico $\ln(\tau) \times \ln([\mathbf{H}^+])$. A inclinação dessa curva corresponde ao expoente do termo $[\mathbf{H}^+]$ (Fig. 5.30).

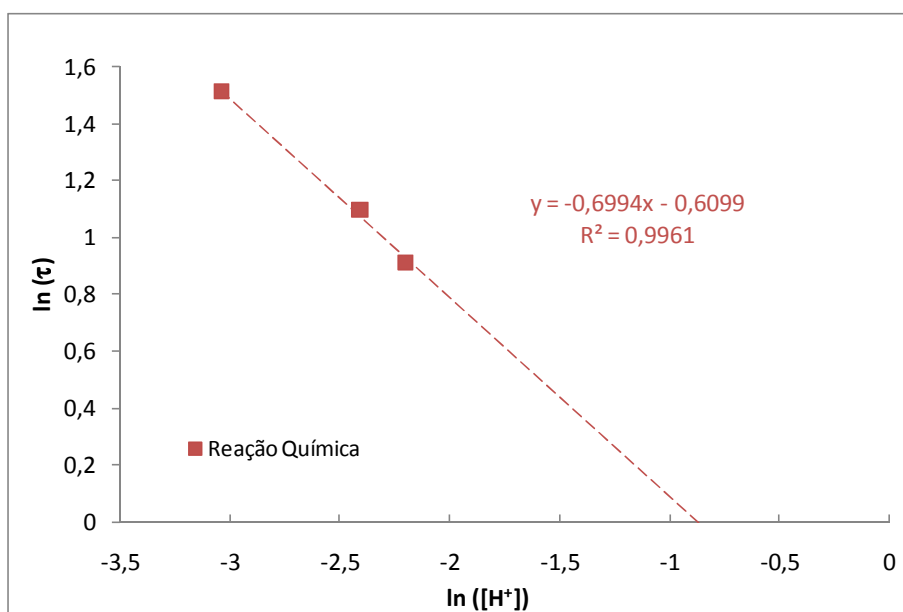


Figura 5.30 – Curva $\ln(\tau) \times \ln([\text{H}^+])$ para a determinação da ordem de reação.

A partir do valor da inclinação da regressão linear da Figura 5.30 determina-se que a ordem da reação química é aproximadamente **0,7** (relativamente próximo à unidade). O valor negativo significa relação inversa entre τ e $[\text{H}^+]$.

Para que se possa comprovar toda essa prospecção a respeito da ordem de reação, seriam necessários mais pontos experimentais acerca do efeito da concentração. Dentre as três variáveis analisadas, a concentração é aquela que requer mais cuidados na escolha de seus níveis. Se a concentração do agente lixiviante for muito baixa, os erros relativos ao preparo das soluções se tornam elevados; se a concentração for muito alta, o

tempo para conversão máxima da partícula (τ) torna-se tão pequeno que inviabilizaria a modelagem matemática, transformando a curva de extração em um patamar.

A ordem da reação química está relacionada ao mecanismo de interação entre os reagentes sólidos e líquidos. Estudos mais detalhados sobre esse possível mecanismo podem ser utilizados para determinar a real ordem de reação e proporcionar uma modificação nos termos de concentração dos modelos cinéticos, o que auxilia no ajuste das equações ao sistema real de estudo.

5.9. Conclusões

No presente capítulo, foram abordados aspectos cinéticos da lixiviação de um concentrado ustulado de zinco em soluções diluídas de ácido sulfúrico. Neste estudo, observou-se que a extração de zinco é muito rápida ($\tau \leq 5$ min), mesmo em condições muito brandas de lixiviação ($C_{Ac} = 4 \text{ g.L}^{-1}$ e $T = 30^\circ\text{C}$). A análise experimental, utilizando os Modelos de Núcleo em Diminuição e Conversão Progressiva, indicou que, matematicamente, tanto a difusão na camada de cinzas quanto a reação química são etapas que descrevem esses ensaios de lixiviação. O controle cinético por transferência de massa através da camada limite em torno das partículas foi descartado, uma vez que na rotação utilizada nos experimentos (840 rpm) o efeito da agitação foi reduzido ao máximo. Do ponto de vista físico, tem-se que as partículas reduzem de tamanho ao longo do tempo, embora ainda permaneçam pequenas partículas de inertes compostas basicamente de quartzo (SiO_2), esfalerita (ZnS) e anglesita (PbSO_4). Sendo assim, a etapa de reação química é a mais adequada para descrever a lixiviação em questão. Os valores estimados para os parâmetros termodinâmicos foram: $13,45 \text{ kJ.mol}^{-1}$, $11,07 \text{ kJ.mol}^{-1}$ e $-256,20 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ para a energia de ativação, entalpia e entropia aparentes, respectivamente. O valor estimado para a constante de velocidade da reação química (k_s) foi $3,00 \times 10^{-2} \text{ cm.s}^{-1}$.

6. SISTEMAS MULTIPARTICULADOS

Nos capítulos anteriores, foram apresentadas a caracterização do concentrado ustulado de zinco e a determinação da etapa controladora do processo de lixiviação desse concentrado em meio sulfúrico. Nesses estudos, foi necessária a utilização de frações granulométricas bem definidas do concentrado, uma vez que o foco era a determinação das características e comportamentos individuais das partículas. No entanto, na prática da metalurgia extrativa, praticamente todo o material sólido utilizado possui uma natureza polidispersa, ou seja, as partículas a serem processadas possuem uma ampla distribuição de propriedades como tamanho, composição mineralógica e outras que contribuem para o comportamento global do sistema (Herbst, 1979). Portanto, para se projetar com elevada precisão um reator, otimizar uma operação pré-existente ou determinar uma estratégia para um controle automatizado que seja efetivo em um processo de extração de metais, é necessário saber descrever, em termos quantitativos, a influência da distribuição das propriedades do material e interações partícula-partícula ou partícula-fluido no comportamento global da reação do sistema (Herbst, 1979).

Nesse sentido, no presente capítulo, serão abordados recursos matemáticos que permitem descrever o comportamento de sistemas multiparticulados, em sistemas hidrometalúrgicos, a partir de dados experimentais de bancada. Primeiramente, serão discutidos os principais pontos essenciais à análise de processos químicos envolvendo sistemas multiparticulados e, em seguida, serão apresentados os resultados dessa análise para os dados de lixiviação do concentrado ustulado de zinco em meio sulfúrico.

6.1. Processos Químicos Multiparticulados

Em muitas operações unitárias hidrometalúrgicas, o material utilizado na alimentação é composto por uma fase dispersa, que apresenta uma distribuição de tamanho de partículas, e uma fase contínua, geralmente um meio aquoso. Alguns exemplos dessas operações são a lixiviação, ustulação, redução gasosa e outras reações fluido-sólido (Bartlett, 1979). Na área mineral, é muito comum a matéria-prima sólida ser proveniente de uma etapa prévia de moagem e de operações de classificação de

partículas. Por isso, se faz necessária uma abordagem cinética heterogênea que englobe uma população de partículas de diferentes tamanhos.

Segundo Bartlett (1979), para se descrever um sistema reacional particulado em um meio fluido e se determinar a conversão da reação em função do tempo reacional, são necessários quatro tipos de informação:

- mecanismo cinético das partículas no reator (Núcleo em Diminuição, Conversão Progressiva, Sólido Poroso, Eletroquímico e outros);
- a etapa controladora e a taxa específica de reação da partícula (reação química superficial, transferência de massa na camada limite e difusão na camada de produtos inertes);
- a distribuição granulométrica da matéria-prima;
- a distribuição de tempos de residência das partículas no reator (DTR).

As duas primeiras informações já foram abordadas detalhadamente no Capítulo 6 (cinética heterogênea). Os resultados apresentados indicaram que o mecanismo mais adequado para descrever a lixiviação sulfúrica do concentrado ustulado é o da conversão progressiva controlada pela etapa de reação química superficial. As duas últimas informações, distribuição granulométrica e DTR, serão descritas a seguir.

6.1.1. Distribuição Granulométrica

Normalmente, conforme já dito, materiais particulados tendem a ser muito heterogêneos, principalmente quanto ao tamanho das partículas. Portanto, é uma necessidade, em sistemas como esses, o conhecimento da distribuição de tamanho, por meio da qual é possível definir diâmetros médios representativos para o sistema particulado em estudo.

Para a obtenção das distribuições de tamanho de partícula, existe uma grande variedade de métodos e equipamentos que podem ser utilizados, como, por exemplo, o peneiramento (Allen, 1981).

O peneiramento é uma das técnicas mais antigas de caracterização de materiais particulados que ainda é amplamente utilizada na atualidade. Seu vasto uso é devido à relativa simplicidade da técnica, baixo investimento capital, alta confiabilidade e outras características (Jillavenkatesa *et al.*, 2001). A classificação por peneiras pode ser utilizada em materiais com uma ampla faixa de tamanhos, que vão desde grãos superiores a 100 mm até 20 μm . De uma forma geral, o método consiste em passar a amostra sólida através de uma série de peneiras empilhadas, com tamanhos decrescentes de abertura, por meio de vibração (Fig. 6.1). A peneira com maior abertura se localiza no topo da pilha enquanto a de menor abertura no fundo. A distribuição de tamanhos é calculada quantificando-se a fração em massa de material retida em cada peneira e correlacionando-a com o valor da abertura da peneira. Também se pode quantificar a distribuição de forma cumulativa, calculando-se a massa retida em todas as peneiras com tamanhos de abertura superiores a um determinado valor.



Figura 6.1 - Exemplo de uma série de peneiras padronizadas para peneiramento

As peneiras utilizadas na análise granulométrica são padronizadas quanto à abertura das malhas e à espessura dos fios de que são feitas. Normalmente, utiliza-se a unidade *mesh* para classificar a peneira quanto ao tamanho da abertura da malha. A unidade *mesh* (#) significa o número de aberturas que uma peneira possui em uma polegada linear (Fig. 6.2).

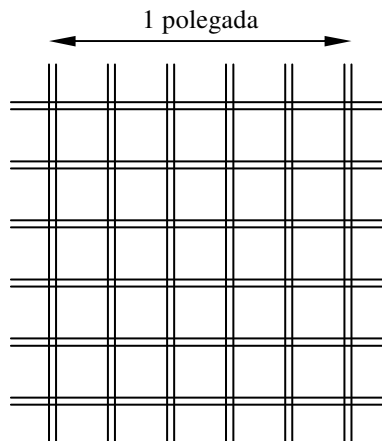


Figura 6.2 – Representação de uma malha de 5 mesh (5#).

O resultado da distribuição granulométrica geralmente é representado por modelos matemáticos provenientes da análise estatística. Os principais modelos de distribuição, que descrevem satisfatoriamente a maioria dos sistemas particulados, são os de Gates-Gaudin-Shumann (GGS), Rosin-Rammler-Bennet (RRB), Sigmóide e Log-Normal (LN). Os equacionamentos desses modelos estão apresentados na Tabela 6.1.

Conforme dito anteriormente, a distribuição granulométrica pode tanto ser representada pela fração mássica retida em cada peneira quanto pela massa cumulativa. A primeira abordagem envolve um tipo de equacionamento matemático denominado *função densidade* ($f(D)$). Se a função densidade for multiplicada por uma diferença infinitesimal de tamanhos de partícula ($f(D).dD$), o resultado será igual à fração mássica das partículas que possuem um tamanho entre os limites D e $D + dD$. A segunda abordagem envolve a *função distribuição* ($F(D)$). Essa função representa a fração cumulativa das massas das partículas que possuem um tamanho menor do que D . A relação matemática entre a função densidade e função distribuição está apresentada na Equação 6.1.

$$F(D) = \int_0^D f(d).d(d) \quad (6.1)$$

Muitas vezes, é necessário caracterizar a distribuição por meio de parâmetros estatísticos como a média (μ) e a variância (σ^2) (Eqs. 6.2 e 6.3). A razão entre o desvio

padrão e a média (σ/μ), denominado *coeficiente de variação (CV)*, fornece a idéia de espalhamento da distribuição em torno do valor médio.

$$\mu = \int_0^{\infty} d.f(d).d(d) \quad (6.2)$$

$$\sigma^2 = \int_0^D (d-\mu)^2 f(d).d(d) \quad (6.3)$$

Uma vez determinada a distribuição granulométrica do sistema particulado, é possível calcular a conversão da reação de lixiviação (X) em um determinado tempo (t), fazendo-se um somatório da ponderação entre a conversão individual de cada tamanho de partícula (cinética) com a sua fração mássica correspondente ao sistema como um todo. Essa abordagem será mais bem detalhada na Seção 6.2, que aborda o balanço populacional.

6.1.2. Distribuição de Tempos de Residência (DTR)

Em um reator ideal de escoamento uniforme, todos os átomos que saem do reator permaneceram dentro dele exatamente o mesmo tempo. Da mesma forma, em um reator batelada ideal, todos os átomos dos materiais dentro do reator estiveram dentro dele por um idêntico período de tempo. O tempo em que os átomos permanecem no reator é chamado de tempo de residência dos átomos no reator (Fogler, 1999).

Os reatores ideais de escoamento uniforme ou pistonado (PFR – *Plug Flow Reactor*) e o de batelada são os dois únicos tipos de reatores nos quais todos os átomos têm o mesmo tempo de residência. Em todos os outros tipos de reatores, mesmo ideais, os vários átomos da alimentação permanecem tempos diferentes dentro do reator, isto é, há uma distribuição dos tempos de residência do material dentro do reator.

Tabela 6.1 – Modelos utilizados na determinação da distribuição granulométrica

	GGs	RRB	Sigmóide	Log-Normal
Parâmetros ajustáveis	m, D ₁₀₀	m, D _{63,2}	m, D ₅₀	log σ, D ₅₀
Função densidade f(d)	$m \frac{D_{\#}^{m-1}}{D_{100}^m}$	$\frac{m}{D_{63,2}^m} D_{\#}^{m-1} \cdot \exp \left[- \left(\frac{D_{\#}}{D_{63,2}} \right)^m \right]$	$\frac{m \left(\frac{D_{50}}{D_{\#}} \right)^{m-1}}{\left[D_{\#} \left(1 + \left(\frac{D_{50}}{D_{\#}} \right)^m \right) \right]^2}$	$\frac{\exp \left[- \left(\frac{\log^2 (D_{\#}/D_{50})}{2 \log^2 \sigma} \right) \right]}{(2\pi)^{1/2} D_{\#} \log \sigma}$
Função distribuição F(d)	$\left(\frac{D_{\#}}{D_{100}} \right)^m$	$1 - \exp \left[- \left(\frac{D_{\#}}{D_{63,2}} \right)^m \right]$	$\frac{1}{1 + \left(\frac{D_{50}}{D_{\#}} \right)^m}$	$1 + \operatorname{erf} \left[\frac{\ln \left(\frac{D_{\#}}{D_{50}} \right)}{\sqrt{2} \cdot \ln \sigma} \right]$
Média (μ)	$\frac{m}{m+1} D_{100}$	$D_{63,2} \cdot \Gamma \left(\frac{m+1}{m} \right)$	-	$D_{50} \exp \left(\frac{1}{2} \log^2 \sigma \right)$
Variância (σ²)	$\left[\frac{m}{m+2} - \left(\frac{m}{m+1} \right)^2 \right] D_{100}^2$	$\left[\Gamma \left(\frac{m+2}{m} \right) - \Gamma^2 \left(\frac{m+1}{m} \right) \right] D_{63,2}^2$	-	$D_{50}^2 \left[\exp \left(2 \log^2 \sigma \right) - \exp \left(\log^2 \sigma \right) \right]$

1) D_# é o tamanho da abertura da peneira.

2) D₁₀₀, D_{63,2} e D₅₀ são os tamanhos das aberturas das peneiras nos quais 100%, 63,2% e 50% do material, respectivamente, possui um diâmetro menor do que o valor de D_#.

3) **erf** é a função erro, definida como: $\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt$

4) **Γ(x)** é a função gama, definida como: $\Gamma(x) = \int_0^{\infty} z^{x-1} \exp(-z) dz$

A distribuição de tempos de residência (DTR) é uma característica da mistura que ocorre no reator químico. O reator de mistura perfeita (CSTR – *Continuous Stirred Tank Reactor*), por exemplo, possui uma DTR de natureza muito diferente daquela de um reator de escoamento uniforme (PFR). Porém, em função da hidrodinâmica dos reatores reais, nem todas as distribuições de tempos de residência são únicas para um tipo particular de reator; e reatores muito diferentes podem apresentar distribuições idênticas (Fogler, 1999). Apesar disso, a DTR exibida por um determinado reator fornece indícios claros do tipo de mistura que ocorre dentro do mesmo e é uma das formas de caracterização mais informativas do reator.

6.1.2.1. Aplicações

Experimentos com traçadores e distribuição de tempos de residência são úteis para as diversas formas de reações na engenharia. Eles proporcionam uma ferramenta de diagnóstico para a detecção de más distribuições e padrões de escoamento dentro de um reator (Carberry e Varma, 1987). Eles são úteis na medida de parâmetros de modelos de escoamentos simplificados e proporcionam um direcionamento para a criação e teste de tais modelos. O conhecimento do conceito da distribuição de tempos de residência simplifica a solução de muitos problemas no projeto de reatores, incluindo a escolha da configuração do reator, otimização e “scale-up”.

É extremamente raro tanto construir um modelo de reator quanto prever o desempenho de um reator somente com a DTR em situações envolvendo escoamentos complexos. A maioria das reações nos reatores é heterogênea e a teoria mais abordada na literatura é rigorosamente aplicada somente para reatores homogêneos. Por isso, torna-se importante conscientizar-se das vantagens assim como das limitações do uso de traçadores na determinação da distribuição de tempos de residência (Carberry e Varma, 1987).

6.1.2.2. *Avaliação das distribuições de tempos de residência*

Um estudo sobre DTR é necessário para prever a influência do escoamento do sistema na cinética da reação. No caso de reações de primeira ordem, é possível prever a composição de saída do processo. No entanto, em casos mais complexos, algumas informações adicionais, como, por exemplo, a natureza do processo de mistura, são essenciais.

Em princípio, toda informação necessária para a análise de um reator está embutida em qualquer função da DTR, desde que essa função seja precisamente conhecida (Naor e Shinnar, 1963). A dificuldade surge quando se tenta fazer a transformação de algumas informações abstratas em conceitos mais fisicamente significativos. O método mais comum é comparar as distribuições experimentais com funções obtidas a partir de alguns modelos teóricos idealizados. Esse método tem a desvantagem de que, em uma primeira análise, funções distribuições provenientes de vários modelos físicos diferentes aparentam ser similares.

Um importante aspecto de interesse geral é o espalhamento nos tempos de residência ou o desvio do escoamento do sistema real em relação ao sistema de escoamento uniforme ou pistonado. A medida do espalhamento é o coeficiente de variação (algumas vezes chamado de desvio padrão relativo). Um segundo aspecto de importância é a propriedade chamada estagnação, que é uma propriedade relacionada à segregação, ao desvio de material (*bypass*) e ao volume morto. A estagnação está geralmente associada a sistemas em que o escoamento total pode ser decomposto em dois escoamentos conectados em paralelo e um dos componentes tem um tempo de residência médio significativamente maior que os outros (Naor e Shinnar, 1963).

6.1.2.3. Conceitos básicos

Cada partícula na saída de um sistema possui uma história prévia. A duração da permanência da partícula no sistema é definida em termos estatísticos. A cada distribuição de tempos de residência pode-se associar uma função $F(t)$ com a seguinte propriedade: *A fração de partículas que possui um tempo de residência t ou menor é igual a $F(t)$.* A fração de partículas, cujo tempo de residência exceda o valor t , é dada pela função complementar $F^*(t)$ que é definida por:

$$F^*(t) = 1 - F(t) \quad (6.4)$$

$F(t)$ é uma função crescente em t que possui valor de 0 no tempo 0 e tende assintoticamente a 1 quando t tende a infinito. O complementar $F^*(t)$ é uma função decrescente que se iguala a 1 no tempo 0 e tende assintoticamente a 0 quando o tempo progride. $F(t)$ e $F^*(t)$ também podem ser interpretados como probabilidades. $F(t)$ é a probabilidade de uma única partícula ter permanecido no sistema por um tempo t ou menor; em contrapartida, $F^*(t)$ é a probabilidade do tempo de residência dessa partícula exceder o valor de t .

A função densidade, $E(t)$, é definida como a derivada da função $F(t)$:

$$E(t) = \frac{dF(t)}{dt} = -\frac{dF^*(t)}{dt} \quad (6.5)$$

A função $E(t)$, quando multiplicada por um diferencial de tempo (dt), significa a *probabilidade de uma partícula possuir um tempo de residência entre os valores de t e $t+dt$.* O valor médio da função densidade $E(t)$, denominado tempo médio de residência, é definido pela seguinte equação:

$$\tau = \mu_1 = \int_0^{\infty} t.E(t).dt = \int_0^{\infty} F^*(t).dt \quad (6.6)$$

A Equação 6.6 também representa a definição do primeiro momento (μ_1) da função $E(t)$, que é amplamente aceita como uma medida do valor central da distribuição. Em sistemas de reatores com densidade constante (fluidos incompressíveis), o valor τ iguala-se ao volume de reação (V) dividido pela vazão volumétrica (Q) (Eq. 6.7), e é conhecido como constante de tempo do sistema ou tempo espacial.

$$\tau = \frac{V}{Q} \quad (6.7)$$

Para fins de comparação, é muito comum normalizar a distribuição de tempos de residência para que o tempo espacial, ou valor médio, seja igual à unidade. Para tal, uma variável adimensional de tempo (θ) é definida, segundo mostrado na Equação 6.8.

$$\theta = \frac{t}{\tau} = \frac{t}{\mu_1} \quad (6.8)$$

Outra medida importante é a variância da distribuição, σ^2 , ou segundo momento em relação à média (μ_2), que pode ser descrita por duas expressões distintas (Eqs. 6.9 e 6.10).

$$\sigma^2 = \mu_2 = \int_0^{\infty} [t - \mu_2]^2 .E(t).dt = \int_0^{\infty} [t - \tau]^2 .E(t).dt \quad (6.9)$$

$$\sigma^2 = 2 \cdot \int_0^{\infty} t \cdot F^*(t) \cdot dt - \left[\int_0^{\infty} F^*(t) \cdot dt \right]^2 \quad (6.10)$$

A variância mede a dispersão da distribuição em relação ao valor médio, a qual também é frequentemente representada pelo coeficiente de variação (CV) (Eq. 6.11).

$$CV = \frac{\sqrt{\sigma^2}}{\tau} = \frac{\sqrt{\mu_2}}{\mu_1} \quad (6.11)$$

Quando necessário, momentos superiores podem ser computados usando métodos padrão. O n-ésimo momento da função densidade $\mathbf{E}(t)$ é definido como:

$$\mu_n = \int_0^{\infty} t^n \cdot E(t) \cdot dt = CV \cdot \int_0^{\infty} t^{CV-1} \cdot F^*(t) \cdot dt \quad (6.12)$$

6.1.2.4. Modelos teóricos comuns de funções de distribuição

Nas situações em que as propriedades do sistema são conhecidas, as funções de distribuição podem ser deduzidas a partir das equações fundamentais. Quando uma partícula entra em um reator intensamente agitado, a probabilidade de esta deixar o sistema torna-se independente do momento em que ela entrou, ou seja, independente de sua história. Nesse caso, o tempo de residência possui a seguinte função densidade:

$$E(t) = \frac{e^{-t/\tau}}{\tau} \quad (6.13)$$

Esse tipo de mistura e sua distribuição de tempos de residência são, muitas vezes, pertencentes ao reator de mistura perfeita (CSTR) ou exponencial.

Na prática da engenharia química, é comum o sistema ser composto não somente de um reator de mistura, mas de diversos tanques conectados em série (Carberry, Varma, 1987). Nesse caso, a função densidade de todo o sistema possui a seguinte formulação:

$$E(t) = \frac{t^{n-1}}{(n-1)! \tau_i^n} \cdot e^{-t/\tau_i} \quad (6.14)$$

Nessa equação, n representa o número de reatores CSTR em série e τ_i é a razão entre o tempo médio de residência de todo o sistema e o número de reatores ($\tau_i = \tau/n$). Para esse tipo de configuração de reatores, a relação entre n e CV é expressa pela Equação 6.15.

$$CV = \frac{1}{\sqrt{n}} \quad (6.15)$$

No caso extremo em que o número n de reatores CSTR tende ao infinito, tem-se o escoamento pistonado (PFR), para o qual a função densidade é representada pela função delta de Dirac ($\delta(t)$) (Eq. 6.16).

$$E(t) = \delta(t - \tau)$$

$$E(t) = \begin{cases} 0 & t \neq \tau \\ \infty & t = \tau \end{cases} \quad (6.16)$$

Todas as funções de distribuição podem ser representadas, em qualquer grau desejado de precisão, por um modelo teórico obtido a partir de uma configuração de reatores ideais conectados em rede.

6.1.2.5. Função intensidade

A distribuição de tempos de residência é uma propriedade determinística do sistema de escoamento (Carberry e Varma, 1987). Algumas vezes, é mais vantajoso interpretá-la probabilisticamente. Conforme já mencionado, $F(t)$ é a probabilidade de uma dada molécula ter um tempo de residência t ou menor no reator, e $E(t)dt$ é a probabilidade de uma partícula que entra no sistema no tempo $t=0$, deixá-lo em um tempo entre t e $t+dt$. No entanto, um problema um pouco diferente pode ser proposto. Pode-se desejar saber a probabilidade de uma partícula, que esteja no sistema por um determinado tempo t , deixá-lo no próximo elemento de tempo dt . A essa probabilidade, conhecida como função intensidade ou probabilidade de escape, denomina-se $\lambda(t)$, que representa a distribuição de probabilidade condicional. Conforme mostrado na Equação 6.17, $\lambda(t)$ pode ser expressa da seguinte forma (Naor e Shinnar, 1963):

$$\lambda(t) = \frac{E(t)}{F^*(t)} = -\frac{d(\ln F^*(t))}{dt} \quad (6.17)$$

A transformação de $\lambda(t)$ para $E(t)$ é dada pela Equação 6.18.

$$E(t) = \lambda(t) \cdot e^{-\int_0^t \lambda(t') dt'} \quad (6.18)$$

Por definição, espera-se que a função $\lambda(t)$ seja constante no caso de um reator de mistura perfeita, visto que a chance de escape é independente da história prévia.

O uso da função intensidade permite uma definição inequívoca de estagnação: “um sistema com estagnação é aquele cuja probabilidade de escape ou função intensidade decresce em algum intervalo de tempo” (Naor e Shinnar, 1963). Para

exemplificar essa definição, estão apresentados na Figuras 6.3 e 6.4 alguns exemplos teóricos de distribuições cumulativas e funções intensidade para sistemas compostos por tanques de mistura.

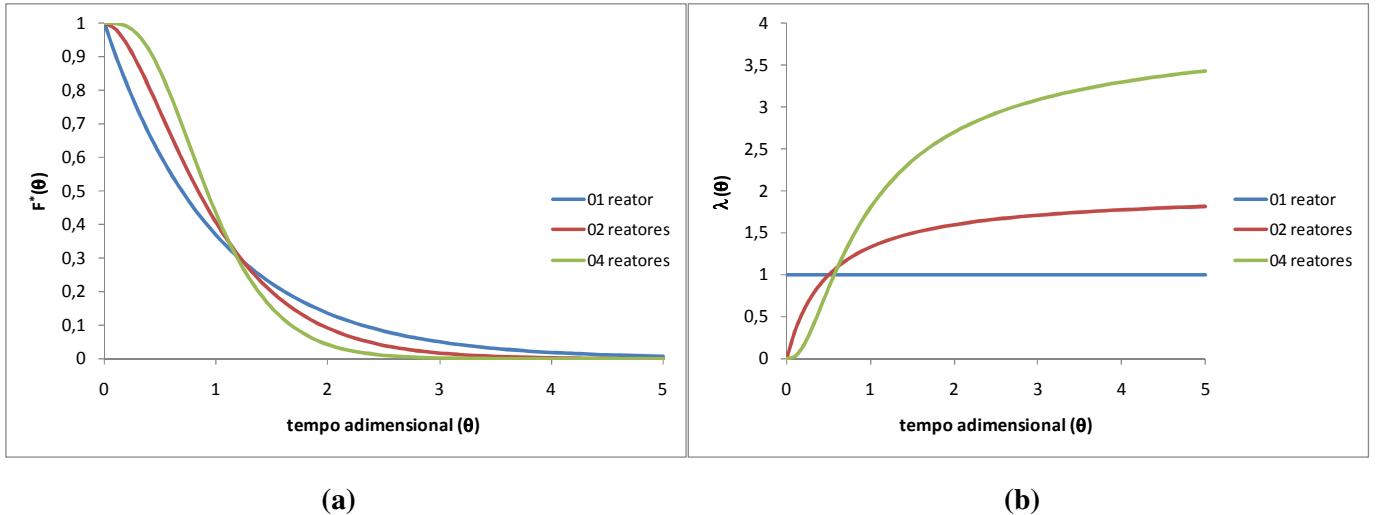


Figura 6.3 - Distribuições de tempos de residência teóricos para reatores de mistura perfeita (CSTR) em série. (a) Distribuição cumulativa complementar - $F^*(\theta)$ e (b) Função intensidade - $\lambda(\theta)$.

A função intensidade de um tanque de mistura perfeita é uma constante, indicando que a probabilidade de escape ($\lambda(\theta)$) para qualquer partícula é a mesma (Fig. 6.3 (b)). Para dois ou mais reatores CSTR idênticos e em série, a função $\lambda(\theta)$ começa a partir da origem e aumenta monotonicamente para um valor assintótico, que é igual ao número de reatores. Como não houve decréscimo da função $\lambda(\theta)$, pode-se afirmar que, nos sistemas apresentados na Figura 6.3, não se observa o fenômeno de estagnação. Torna-se claro, nesse caso, que a probabilidade de escape de uma partícula, para fora da cascata de reatores, aumenta à medida que o tempo evolui.

Uma boa representação do fenômeno de estagnação é obtida por um sistema de reatores CSTR que possui dois caminhos paralelos com tempos de residência muito distintos. A função intensidade para tais sistemas deve decrescer em algum intervalo de tempo t , o que pode ser observado pela Figura 6.4b.

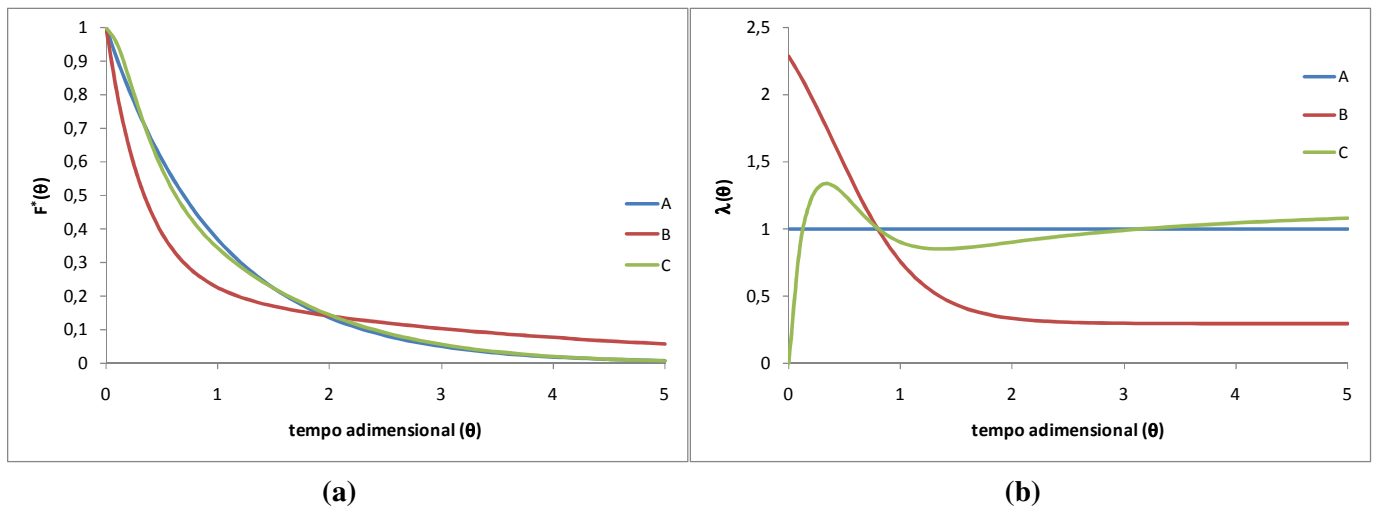


Figura 6.4 - Distribuição teórica de tempos de residência ressaltando o efeito de estagnação:

(a) Distribuição cumulativa complementar – $F^*(\theta)$; (b) – Função intensidade - $\lambda(\theta)$.

Configurações: A – Um reator CSTR ideal; B – Dois CSTR em paralelo; 25% do escoamento passa através do tanque com tempo de residência 10 vezes maior que o outro; C – Dois subsistemas em paralelo cada um composto por dois CSTR em série; 50% do escoamento passa em cada subsistema sendo que um caminho possui tempo de residência 4 vezes maior que o outro.

Na curva A, da Figura 6.4b, está representada a função $\lambda(\theta)$, para um reator de mistura perfeita, sem a ocorrência de estagnação ($\lambda(\theta) = \text{constante}$). Na curva B, da mesma figura, está representado um sistema de dois reatores CSTR em paralelo, com 25% do escoamento passando pelo reator que possui um tempo de residência 10 vezes maior do que o outro. Nesse caso, observa-se a presença do fenômeno de estagnação sob a forma de zonas mortas. Inicialmente, o material entra no sistema de reatores com elevada probabilidade de escape. Parte da alimentação (25%) fica estagnada no reator com elevado tempo de residência, enquanto a outra parte prossegue o percurso normalmente. O resultado é uma queda da probabilidade de escape do material dentro do sistema com o decorrer do tempo (Fig. 6.4 (b)). Na curva C, estão representados dois subsistemas em paralelo contendo, cada um, 2 reatores CSTR em série. Nessa

representação, 50% do escoamento passam pelo subsistema que apresenta tempo de residência quatro vezes maior do que o outro. Quando o material entra nessa configuração de reatores, sua probabilidade de escape é zero. Ao atingir o subsistema com menor tempo de residência, a probabilidade de escape se eleva rapidamente, caracterizando um desvio de parte do material (*bypass*) (Fig. 6.4 (b)). O restante de material, que prosseguiu pelo subsistema de maior tempo de residência, ficou estagnado em uma zona morta, sendo esta representada pela queda na curva $\lambda(\theta)$ (Fig. 6.4 (b)). Após um determinado tempo, a curva $\lambda(\theta)$ volta a subir, indicando que o material está sendo eliminado do sistema. Portanto, pela análise das curvas $\lambda(\theta)$, é possível se observar, claramente, quando ocorre o fenômeno de estagnação nos reatores. Porém, torna-se evidente que pela simples inspeção das curvas $F^*(t)$ (Figs. 6.3a e 6.4a), as informações de estagnação não são visualmente distinguidas. Isto mostra que a função $\lambda(\theta)$ é uma ferramenta essencial na detecção de problemas de mistura dos materiais dentro dos reatores reais.

6.1.2.6. Medidas das funções de distribuição

Dois métodos distintos para a determinação da distribuição de tempo de residência são normalmente empregados: teste tipo pulso e teste tipo degrau. Ambos têm como base a introdução de um material traçador e na medição de sua concentração, em função do tempo, na saída do sistema.

No primeiro método, o traçador é injetado durante um intervalo de tempo extremamente curto na entrada do sistema (entrada tipo pulso). Nesse caso, a concentração do traçador (C) na saída é proporcional à função densidade $E(t)$ com o fator de proporcionalidade sendo a razão entre a quantidade de traçador injetado (m_t) e a vazão volumétrica de entrada (Q), conforme mostrado pela Equação 6.19. A desvantagem desse método está na dificuldade de se determinar a função $E(t)$ em tempos muito grandes devido às baixas concentrações do traçador.

$$C(t)|_{\text{saída}} = \left(\int_0^{\infty} C(t) \cdot dt \right) E(t) = \left(\frac{m_t}{Q} \right) E(t) \quad (6.19)$$

O segundo método consiste na introdução do traçador na forma de uma função degrau, que pode ser realizada de duas formas. Na primeira, a concentração inicial do traçador é zero e, a partir de um determinado tempo, a mesma é elevada instantaneamente para uma constante $C(0)$. Se a concentração do traçador na saída for dada por $C(t)$, em que t é medido a partir da mudança de concentração na entrada, obtém-se:

$$F(t) = \frac{C(t)}{C(0)} \quad (6.20)$$

Alternativamente, a concentração inicial do traçador em todo o sistema pode ter um valor constante ($C^*(0)$) e, então, repentinamente, a concentração na entrada é reduzida a zero. Novamente, se $C^*(t)$ for a concentração de traçador na saída em função do tempo, então:

$$F^*(t) = \frac{C^*(t)}{C^*(0)} \quad (6.21)$$

Uma desvantagem desse método está na região onde $C(t)/C(0)$ ou $C^*(t)/C^*(0)$ é próximo da unidade, visto que a função distribuição ($E(t)$) é de difícil determinação experimental com precisão adequada. No entanto, essa imprecisão pode ser superada pela medida de ambos $C(t)$ e $C^*(t)$ em experimentos consecutivos.

Para medir a distribuição de tempo de residência, o traçador deve ser um traçador verdadeiro e o sistema deve estar em regime permanente. Partículas de sólidos coloridos ou isótopos do mesmo material em que o escoamento é investigado podem, na maioria dos casos, ser considerados como traçadores verdadeiros. Muitas vezes, isto não

é possível e outros traçadores podem ser usados. Um exemplo disso é o uso de um soluto na fase aquosa em um sistema sólido-líquido. Considerando-se que o sistema seja completamente homogêneo, espera-se que a variação da concentração desse soluto na saída do reator em função do tempo (função-resposta) forneça dados semelhantes aos obtidos utilizando-se traçadores verdadeiros. Mas é importante ressaltar que o método utilizado é apenas uma função-resposta para uma mudança de concentração e não uma medida da distribuição de tempos de residência no reator (Naor e Shinnar, 1963). Funções-resposta podem fornecer valiosas informações assim como a distribuição de tempos de residência, mas é importante reconhecer a diferença entre elas. Em alguns casos, a função-resposta pode ser completamente diferente da distribuição de tempos de residência.

6.2. Balanço Populacional

As primeiras tentativas de quantificação do comportamento de sistemas multiparticulados eram muito simplificadas. Em alguns casos, a distribuição das propriedades do material era suprimida pelo uso do conceito de “partícula média” como forma de representar o conjunto de partículas (Herbst, 1979). Após a década de 1960, começaram a surgir formas mais rigorosas de modelagens matemáticas que reconheciam a natureza polidispersa de materiais particulados, como o *Balanço Populacional*.

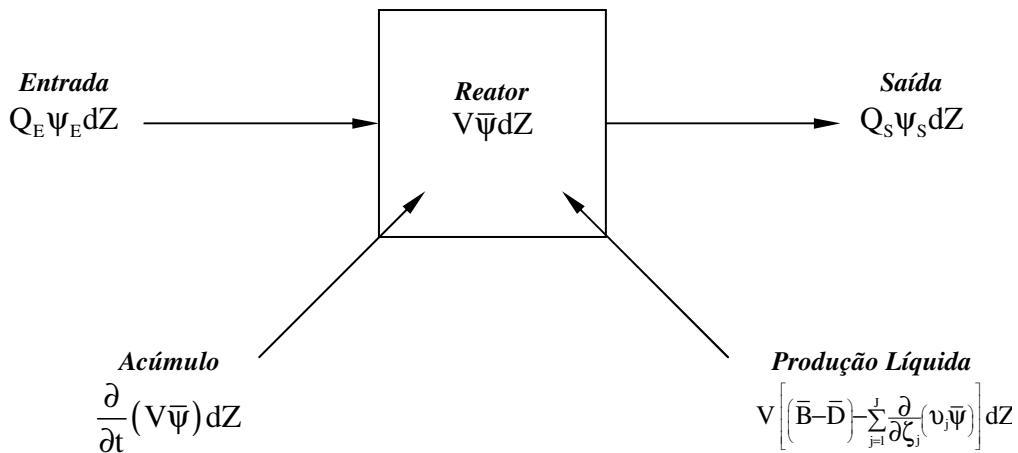
O *balanço populacional*, como método de modelagem, proporciona o rastreamento do comportamento de cada tipo de partícula dentro de um conjunto e sua influência sobre as outras partículas (Herbst, 1979). Seu uso foi desenvolvido e aprimorado em diversas operações de engenharia química, como a cristalização (Randolph e Larson, 1971), reatores de leito fluidizado (Levenspiel *et al.*, 1968), combustão (Dickinson e Marshall, 1968) e outros. Dentro da metalurgia extrativa, o balanço populacional se mostrou abrangente o suficiente para permitir o tratamento da

maioria dos sistemas de importância nessa área (Herbst, 1979). Processos hidrometalúrgicos em batelada, frequentemente utilizados para a recuperação de minerais a partir da dissolução de minérios, são passíveis à modelagem utilizando o recurso de balanço populacional (LeBlanc e Fogler, 1987). Nesta seção, serão apresentados os principais fundamentos do balanço populacional e sua inserção no estudo de lixiviação de concentrados ustulados de zinco em meio sulfúrico.

6.2.1. Formulação matemática

Dois grupos de pesquisadores, Hurlbut/Katz e Randolph/Larson, reconheceram que a fase dispersa em um meio é constituída de um número contável de entidades que possuem uma distribuição de propriedades (Herbst, 1979). Esses grupos, então, propuseram uma equação para a continuidade do número de partículas, denominada *Balanço Populacional*, que é desenvolvida a partir de uma equação geral de conservação (Eq. 6.22), representada, matematicamente, na Figura 6.5.

$$\text{Acúmulo} = \text{Entrada} - \text{Saída} + \text{Produção líquida} \quad (6.22)$$



FONTE: Herbst (1979)

Figura 6.5 – Representação matemática do balanço populacional.

Na Figura 6.5, os subscritos E e S representam, respectivamente, entrada e saída, Q é a vazão volumétrica, ψ é o número de partículas por unidade de volume e $\bar{\psi}$ o número médio de partículas dentro do reator por unidade de volume, Z representa a propriedade do sistema, V é o volume do reator, \bar{B} e \bar{D} são, respectivamente, as taxas médias de surgimento e de desaparecimento das partículas, ζ é a propriedade da partícula, v é a taxa de mudança da propriedade ζ da partícula e a produção líquida representa a mudança de propriedade relativa à diferença entre a formação e o consumo das partículas, conforme explicado mais adiante.

A Equação 6.22 pode ser, então, representada matematicamente da seguinte forma:

$$\frac{\partial}{\partial t}(V\bar{\psi}) = Q_E\psi_E - Q_S\psi_S + V \left[(\bar{B} - \bar{D}) - \sum_{j=1}^J \frac{\partial}{\partial \zeta_j} (v_j\bar{\psi}) \right] \quad (6.23)$$

Para se entender o equacionamento do balanço populacional, deve-se, primeiramente, compreender que o reator apresentado na Figura 6.5 pode ser um moinho, um reator de lixiviação, um leito fluidizado ou qualquer tipo de reator que contenha uma população de partículas. Em um tempo t , o reator possui um número total de $n(t)$ partículas por unidade de volume e $f_0(\zeta_1, \zeta_2, \dots, \zeta_J; t)d\zeta_1d\zeta_2 \dots d\zeta_J$ é a fração numérica dessas partículas com a propriedade Z_1 entre $\zeta_1 + d\zeta_1$, propriedade Z_2 entre $\zeta_2 + d\zeta_2$, etc. A fração numérica representa a razão entre o número de partículas com uma determinada propriedade e o número total de partículas da população. As propriedades podem ser tamanho, massa, composição química, área superficial, etc. O número de partículas por unidade de volume dentro do reator com as devidas propriedades, em intervalos específicos, é dado por:

$$\bar{\psi}dZ = n(t)f_0(\zeta_1, \zeta_2, \dots, \zeta_J; t)d\zeta_1 d\zeta_2 \dots d\zeta_J \quad (6.24)$$

O acúmulo das partículas dentro de um reator de volume V é dado pela taxa de variação do número de partículas, com certa propriedade, em função do tempo.

$$\text{Acúmulo} = \frac{\partial}{\partial t}(V\bar{\psi})dZ \quad (6.25)$$

A taxa que as partículas, com uma determinada propriedade, entram no reator é igual ao número total de partículas por unidade de volume na corrente de entrada, n_E , multiplicado pela vazão volumétrica, Q_E , e pela fração numérica de partículas na entrada com as propriedades de interesse, $f_{0E}(\zeta_1, \zeta_2, \dots, \zeta_J; t)d\zeta_1 d\zeta_2 \dots d\zeta_J$.

$$\text{Entrada} = n_E Q_E f_{0E}(\zeta_1, \zeta_2, \dots, \zeta_J; t)d\zeta_1 d\zeta_2 \dots d\zeta_J = Q_E \psi_E dZ \quad (6.26)$$

Similarmente, a equação para a taxa de saída é dada por:

$$\text{Saída} = n_S Q_S f_{0S}(\zeta_1, \zeta_2, \dots, \zeta_J; t)d\zeta_1 d\zeta_2 \dots d\zeta_J = Q_S \psi_S dZ \quad (6.27)$$

A produção líquida de partículas com uma determinada propriedade é resultante de dois fenômenos: 1) surgimento e desaparecimento dentro do reator causados por quebra de partículas, coalescência e outros; 2) geração devido a mudanças contínuas, como as reações químicas. A produção líquida causada pelo primeiro fenômeno é dada pela taxa média de surgimento das partículas (número por unidade de tempo), $V\bar{B}dZ$, menos a taxa de desaparecimento, $V\bar{D}dZ$. O segundo fenômeno é representado em termos do número de fluxo para cada propriedade, $-\left(\frac{\partial}{\partial \zeta_j}\right)(v_j \bar{\psi})$, em que v_j é a taxa de mudança da propriedade ζ_j da partícula ($v_j = d\zeta_j/dt$), denominada *velocidade* da propriedade ζ_j . Esse último termo está relacionado com a cinética do processo (variação

temporal de uma propriedade). Portanto, a expressão geral da produção líquida, englobando os dois fenômenos acima descritos, é representada pela seguinte expressão:

$$\text{Produção líquida} = V \left[(\bar{B} - \bar{D}) - \sum_{j=1}^J \frac{\partial}{\partial \zeta_j} (v_j \bar{\Psi}) \right] \quad (6.28)$$

Finalmente, substituindo as Equações 6.25 a 6.28 na equação de conservação (Eq. 6.22), obtém-se a expressão final do Balanço Populacional (Eq. 6.23).

Nos processos envolvendo reação química, o termo de produção líquida é função da concentração dos reagentes. Essa dependência é obtida a partir do balanço de massa para a fase contínua (Eqs. 6.29 e 6.30).

$$\text{Acúmulo} = \text{Entra} - \text{Sai} + \text{Produzido} \quad (6.29)$$

$$\frac{d(VC_i)}{dt} = Q_E C_{i,E} - Q_S C_{i,S} + r_i V \quad (6.30)$$

Na Equação 6.30, C_i , $C_{i,E}$ e $C_{i,S}$ são as concentrações da espécie i dentro do reator, na corrente de entrada e na de saída, respectivamente. V é o volume do reator e r_i a taxa de geração da espécie i por unidade de volume do reator.

6.2.2. Balanço populacional aplicado à lixiviação

Dentre as diversas aplicações do *balanço populacional*, pode-se destacar seu uso na modelagem de processos hidrometalúrgicos envolvendo a etapa de lixiviação. Na literatura, existem duas abordagens diferentes do balanço populacional. Uma envolve o desenvolvimento de equações para a descrição de processos de lixiviação em batelada (Herbst, 1979; LeBlanc e Fogler, 1987), que são aplicadas, principalmente, na modelagem de ensaios de bancada. A outra permite descrever, matematicamente,

processos contínuos de lixiviação (Sepulveda e Herbst, 1978; Herbst, 1979). Essa última é de grande importância na correlação entre os dados obtidos em ensaios de bancada e dados de uma planta piloto ou de uma planta industrial. Nas seções subseqüentes, serão apresentadas as principais características de cada abordagem e suas influências na equação geral do balanço populacional.

6.2.2.1. *Lixiviação em batelada*

A principal característica de um processo em batelada é a inexistência de entrada e saída de reagentes e produtos no reator ($Q_E = Q_S = 0$), simplificando todos os termos de fluxo de material na equação do balanço populacional (Eq.6.23) e na equação do balanço de massa (Eq. 6.30). Além dessa característica, é muito comum considerar que, durante a lixiviação, não há crescimento de partículas devido à aglomeração e nem redução de tamanho devido à quebra de partículas por atrito. Portanto, os termos de surgimento e desaparecimento, na expressão do balanço populacional, são considerados nulos ($\bar{B} = \bar{D} = 0$). Aplicando-se essas simplificações, o equacionamento geral para sistemas em batelada é dado pelas Equações 6.31 e 6.32.

Balanço Populacional

$$\frac{\partial}{\partial t}(V\bar{\psi}) = -V \sum_{j=1}^J \frac{\partial}{\partial \zeta_j} (v_j \bar{\psi}) \quad (6.31)$$

Balanço de Massa

$$\frac{d(VC_i)}{dt} = r_i V \quad (6.32)$$

LeBlanc e Fogler (1987) desenvolveram um equacionamento para a dissolução de partículas sólidas em um reator batelada. O parâmetro analisado foi o tamanho da

partícula, D , em função do tempo t . A expressão do balanço populacional para esse sistema, a volume constante, resultou na seguinte equação:

$$\frac{\partial}{\partial t} [\bar{\psi}(D, t)] = - \frac{\partial}{\partial D} [v(D) \bar{\psi}(D, t)] \quad (6.33)$$

Na Equação 6.33, o termo $v(D)$ se refere à taxa de variação do tamanho da partícula em função do tempo ($v(D) = dD/dt$), que é determinada pela etapa controladora do processo. Se a etapa controladora for a transferência de massa na camada de fluido em torno da partícula, dD/dt pode ser equacionado da seguinte forma:

$$- \frac{dD}{dt} = \frac{4D_f C_{Af}}{\rho_B} \left(\frac{1}{D} \right) \quad (6.34)$$

Nessa expressão, D_f é o coeficiente de difusão na camada de fluido da espécie a ser extraída contida no sólido, ρ_B a sua densidade molar e C_{Af} a concentração molar do fluido lixiviante.

Se a etapa controladora for a reação química na superfície da partícula, dD/dt pode ser dado por:

$$- \frac{dD}{dt} = \frac{2k_s C_{Af}}{\rho_B} \quad (6.35)$$

Na Equação 6.35, k_s representa a constante de velocidade de reação de primeira ordem. Com o intuito de se obter uma fórmula geral para a taxa de redução de tamanho da partícula, LeBlanc e Fogler (1987) propuseram a seguinte expressão:

$$-v(D) = -\frac{dD}{dt} = \left(\frac{2KC_{Af}}{\rho_B} \right) D^\beta = \alpha D^\beta \quad (6.36)$$

Os parâmetros K e β dependerão da etapa controladora, sendo estes apresentados na Tabela 6.2.

Tabela 6.2: Parâmetros K e β em função da etapa controladora do processo.

	Transferência de Massa	Reação Química
K	$2D_f$	k_s
β	-1	0

Substituindo a expressão 6.36 na equação do balanço populacional (Eq. 6.33), obtém-se a expressão geral para um sistema em batelada (Eq. 6.37), com a condição inicial dada pela Equação 6.38.

$$\frac{\partial}{\partial t} [\bar{\psi}(D, t)] - \alpha D^\beta \frac{\partial \bar{\psi}(D, t)}{\partial D} = \alpha \beta D^{\beta-1} \bar{\psi}(D, t) \quad (6.37)$$

Condição Inicial

$$\bar{\psi}(D, 0) = f(D, 0) N(0) \quad (6.38)$$

A condição inicial, expressa pela Equação 6.38, indica que o número inicial de partículas com tamanho D ($\bar{\psi}(D, 0)$) é igual à fração numérica dessas partículas ($f(D, 0)$) multiplicada pelo número total de partículas presentes em uma dada população ($N(0)$). A fração numérica é obtida a partir dos modelos de distribuição granulométrica apresentados na Tabela 6.1.

A resolução da Equação 6.37 pode ser simplificada pelo uso de números adimensionais, apresentados na Tabela 6.3.

Tabela 6.3: Números adimensionais para o balanço populacional de um sistema em batelada.

Número Adimensional	Função
Diâmetro	$D^* = D/D'$
Função Distribuição	$\Psi^* = \frac{D'\bar{\Psi}}{N(0)} = D'f(D^*)$
Tempo	$\theta = \frac{\alpha(1-\beta)}{(D')^{1-\beta}} t = \frac{t}{\tau}$

D' é o parâmetro do modelo da distribuição apresentados na Tabela 6.1.

A Equação 6.37 na forma adimensional e a sua solução estão apresentadas nas Equações 6.39 e 6.40.

$$\frac{\partial \Psi^*}{\partial \theta} - \frac{(D^*)^\beta}{1-\beta} \frac{\partial \Psi^*}{\partial D^*} = \frac{\beta}{1-\beta} (D^*)^{\beta-1} \Psi^* \quad (6.39)$$

Solução

$$\Psi^*(D^*, \theta) = \frac{1}{(D^*)^\beta} H \left[(D^*)^{1-\beta} + \theta \right] \quad (6.40)$$

O termo H , presente na solução (Eq. 6.40), é determinado utilizando-se a condição inicial adimensional (Eq. 6.38) e o modelo de distribuição granulométrica que representa o sistema particulado. A determinação do termo H será mais bem detalhada no item 6.4 (Resultados e Discussão).

A variável de interesse, em sistemas de lixiviação, é a conversão fracional da espécie de interesse em função do tempo ($X(t)$). Essa conversão (Eq. 6.41) é dada pela

razão entre a quantidade de material extraído no tempo t e a quantidade de material inicialmente presente nas partículas. Essa quantidade, $M(t)$, pode ser tanto a massa quanto o número de moles da espécie de interesse.

$$X(t) = \frac{M(0) - M(t)}{M(0)} = 1 - \frac{M(t)}{M(0)} \quad (6.41)$$

No entanto, o balanço populacional utiliza o número de partículas ($\bar{\Psi}$) para caracterizar um sistema ao invés da massa. Para se fazer essa conversão de número para massa de partículas, utiliza-se a seguinte relação:

$$\bar{\Psi}_{\text{massa}}(D) = \frac{D^3 \bar{\Psi}(D)}{\int_0^{\infty} D^3 \bar{\Psi}(D) d(D)} \quad (6.42)$$

Uma vez que a massa em um determinado tempo t , $M(t)$, é igual a $\int_0^{\infty} \bar{\Psi}_{\text{massa}}(D, t) d(D)$, a expressão da conversão da partícula se transforma em:

$$X(t) = 1 - \frac{\int_0^{\infty} D^3 \bar{\Psi}(D, t) dD}{\int_0^{\infty} D^3 \bar{\Psi}(D, 0) dD} \quad (6.43)$$

Expressando a Equação 6.43 na forma adimensional, obtém-se:

$$X(\theta) = 1 - \frac{\int_0^{\infty} (D^*)^3 \Psi^*(D^*, \theta) dD^*}{\int_0^{\infty} (D^*)^3 \Psi^*(D^*, 0) dD^*} \quad (6.44)$$

O desenvolvimento proposto por LeBlanc e Fogler (1987) considera que a razão sólido-líquido da polpa lixivante é muito baixa, ou seja, a concentração do agente lixivante permanece praticamente inalterada ao fim da reação. A fim de se incluir o efeito da razão sólido-líquido na modelagem do sistema, é necessário, a partir da equação de balanço de massa (Eq. 6.32), desenvolver uma equação que relaciona a concentração do agente lixivante em função do tempo ($C_A(t)$). Herst (1979) deduziu essa relação, sendo, a expressão final, da seguinte forma:

$$C_A(t) = C_{A0} \left(1 - \frac{X(t)}{\eta} \right) \quad (6.45)$$

$$\eta = \frac{b}{a} \frac{VC_{A0}}{n_{B0}}$$

A concentração $C_A(t)$ é função da concentração inicial do agente lixivante, C_{A0} , da conversão fracional da partícula $X(t)$ e da razão molar η . O parâmetro η é a razão entre o número de moles inicial do agente lixivante (VC_{A0}) e o número de moles inicial da espécie a ser extraída (n_{B0}), ponderados pelos coeficientes estequiométricos a e b do reagente da fase aquosa e sólida respectivamente ($aA_{\text{aquoso}} + bB_{\text{sólido}} \rightarrow \text{produtos}$).

A partir da Equação 6.45, observa-se que, para uma baixa razão sólido-líquido ($n_{B0} \ll VC_{A0}$), a razão molar torna-se um número muito grande ($\eta \rightarrow \infty$) e, por sua vez, a concentração do agente lixivante torna-se constante ($C_A(t) = C_{A0}$). Por outro lado, se a razão sólido-líquido for muito alta, a concentração $C_A(t)$ tenderá a zero rapidamente, pois há muito material sólido para consumir uma restrita quantidade de agente lixivante.

Tendo sido definidos o parâmetro de conversão $X(\theta)$, a solução do balanço populacional e o consumo do agente lixivante, é possível modelar a dissolução de sólidos polidispersos em meios aquosos.

6.2.2.2. *Sistemas contínuos*

Em sistemas de lixiviação com operação contínua, o termo de acúmulo nas Equações 6.23 e 6.30 é nulo. Nesse caso, o balanço populacional e o balanço de massa se reduzem às seguintes expressões:

$$Q_E \Psi_E - Q_S \Psi_S + V \left[(\bar{B} - \bar{D}) - \sum_{j=1}^J \frac{\partial}{\partial \zeta_j} (v_j \bar{\Psi}) \right] = 0 \quad (6.46)$$

$$Q_E C_{i,E} - Q_S C_{i,S} + r_i V = 0 \quad (6.47)$$

Para se prever as condições de saída de reatores contínuos, a partir das Equações 6.46 e 6.47, uma das seguintes condições deve prevalecer (Herbst, 1979):

1. Os reatores de lixiviação se comportam como reatores CSTR (mistura perfeita). No reator CSTR, a composição de saída possui características iguais ao do material dentro do reator. Isso implica que, no equacionamento do balanço populacional, o número de partículas por unidade de volume de polpa, com uma determinada propriedade, na saída do reator, é igual ao número de partículas por unidade de volume de polpa, com a mesma propriedade, dentro do reator ($\Psi_{saída} = \bar{\Psi}_{reator}$). O mesmo se aplica ao balanço de massa para a espécie i ($C_{i,saída} = C_{i,reator}$).
2. Caso os reatores não se comportem como reatores CSTR, as mudanças na fase dispersa devem obedecer a uma cinética linear e a fase dispersa deve estar completamente homogeneizada na fase contínua. Essa condição se traduz na ponderação dos resultados obtidos nos ensaios em batelada pela distribuição de tempos de residência nos reatores contínuos (Eqs. 6.48 e 6.49).

$$\Psi_{saída} = \int_0^{\infty} \Psi_{batelada}(t) \cdot E(t) dt \quad (6.48)$$

$$C_{saída} = \int_0^{\infty} C_{batelada}(t).E(t)dt \quad (6.49)$$

A primeira condição pode ser encontrada no trabalho de Sepulveda e Herbst (1978). Esses pesquisadores desenvolveram as equações do balanço populacional para um sistema de lixiviação, constituído de uma cascata de reatores de mistura em série, para sistemas em contracorrente e co-corrente, com ou sem recirculação. Já no presente trabalho, em que diversas configurações de reatores em cascata serão analisadas, o segundo caso será abordado.

A partir das definições das Equações 6.48 e 6.49, pode-se deduzir a equação do rendimento para um fluido em um reator de mistura. Para tal, supõe-se que o fluido seja composto de inúmeros pequenos agregados de mesmo tamanho (conceito de macrofluido), cada um deles sendo um reator descontínuo (batelada). A conversão de cada agregado depende somente do tempo de permanência no reator e da cinética de reação. Assim, a fração do reagente convertido na corrente de saída é obtida pela determinação da extensão da reação em todos os agregados que saem do reator (Levenspiel, 1974). A fração do material reagido pode ser representada pela Equação 6.50.

$$\bar{X} = \int_0^{\infty} X(t).E(t).dt \quad (6.50)$$

O termo $(X(t))$ representa a conversão de um agregado reagente que apresenta um tempo de permanência no reator entre t e $t+\Delta t$; o termo $E(t)$ representa a fração da corrente de saída constituída de agregados que possuem um tempo de permanência entre t e $t+\Delta t$.

O conceito de macrofluido é de particular importância nos sistemas heterogêneos, visto que uma das duas fases de tais sistemas usualmente aproxima-se de

um macrofluido. A fase sólida de um sistema sólido-fluido pode ser tratada exatamente como um macrofluido pelo fato de cada partícula ser um agregado distinto de moléculas (Levenspiel, 1974).

Neste ponto, vale a pena ressaltar que a Equação 6.50 é conexão necessária que permite a união dos dados da cinética heterogênea da partícula reacional ($X(t)$), obtidos na segunda parte deste trabalho, com os dados da distribuição do tempo de residência $E(t)$.

6.3. Metodologia

A metodologia deste capítulo está dividida em três partes: ensaio de peneiramento a úmido, simulação dos dados de conversão para sistemas em batelada e simulação dos dados de conversão para sistemas contínuos.

6.3.1. Ensaio de peneiramento a úmido

Para a determinação da distribuição granulométrica, optou-se pelo ensaio de peneiramento a úmido, pelo fato da amostra apresentar grande quantidade de partículas finas. Antes da separação por faixas de tamanho, o concentrado ustulado de zinco, proveniente da empresa Votorantim Metais Zinco – Unidade de Três Marias (MG), foi previamente homogeneizado e quarteado, resultando em amostras representativas com massa de aproximadamente 35 g cada. Uma das amostras ($m = 34,73$ g) foi submetida a um peneiramento a úmido utilizando oito peneiras com as seguintes aberturas: 60# (246 μm), 80# (175 μm), 100# (147 μm), 150# (104 μm), 200# (74 μm), 270# (53 μm), 325# (43 μm) e 400# (37 μm). Após a secagem das frações retidas nas peneiras, foram medidas as massas de cada uma delas utilizando uma balança semi-analítica com $\pm 0,01$ g de precisão. De posse desses dados, foi realizada a análise granulométrica com base no ajuste de quatro modelos de distribuição mais amplamente utilizados na

literatura: GGS, RRB, Sigmoidal e Log-Normal. A escolha do modelo para representar a amostra de concentrado ustulado foi baseada no menor valor da soma das diferenças quadráticas entre os dados experimentais e o modelo, que mede o desvio entre esses valores.

6.3.2. Simulação dos dados de conversão para sistemas em batelada

Uma vez definida a equação do modelo de distribuição granulométrica, deduziu-se a expressão do balanço populacional para um sistema em batelada, utilizando as Equações 6.38 e 6.40. Os parâmetros utilizados no equacionamento desse balanço foram provenientes dos dados extraídos da análise granulométrica, da cinética heterogênea (capítulo anterior) e da propriedade (densidade molar) da espécie de interesse (Zn na fase sólida). A partir da equação do balanço populacional deduzida e das Equações 6.44 e 6.45, avaliou-se o efeito de variáveis operacionais em função do tempo, como razão sólido-líquido, grau de cominuição (tamanho da partícula e coeficiente de variação) e distribuição do tamanho das partículas.

A escolha dessas variáveis reside na importância que elas representam para um sistema de lixiviação. A razão sólido-líquido influencia no consumo do agente lixiviante que, conseqüentemente, altera a força-motriz para a extração da espécie de interesse. Adicionalmente, essa alteração terá um impacto na conversão da reação de lixiviação, podendo aumentá-la ou diminuí-la. O grau de cominuição está relacionado tanto ao tamanho quanto ao grau de dispersão do sistema particulado, cujos efeitos possuem influência na cinética de extração. A distribuição do tamanho de partículas em função do tempo é uma forma de avaliar se o modelo engloba as mudanças contínuas e simultâneas de diferentes partículas, ou seja, se em tempos iniciais o cálculo da conversão está voltado às partículas menores (maior velocidade de reação) e se em tempos finais ela está voltada às partículas maiores (menor velocidade de reação).

A fim de se avaliar o efeito das variáveis acima citadas foram propostos os níveis operacionais que estão apresentados na Tabela 6.4. A escolha desses níveis foi baseada nos dados de análise granulométrica e cinética de lixiviação.

Tabela 6.4 – Níveis operacionais para a simulação da conversão em sistemas em batelada.

Parâmetros	Níveis Operacionais
Concentração do Ácido (C_{A0} - mol.L ⁻¹)	1
Razão Molar (η) [*]	½, 1, 5, 10 e ∞
Diâmetro do Modelo ^{**} (D' - μm)	10, 50, 100 e 200
Coefficiente de Variação (CV)	½, 1 e 5
Tempo Adimensional (θ)	0, 10, 20, 50 e ∞

* η é a razão entre o número de moles inicial do agente lixiviante (H_2SO_4) e o número de moles inicial de zinco presente no concentrado ustulado.

** O valor de D' varia de acordo com o modelo de distribuição granulométrica. GGS: $D' = D_{100}$. RRB: $D' = D_{63,2}$. Sigmóide e Log-Normal: $D' = D_{50}$.

O cálculo dos valores de conversão a partir do balanço populacional foi realizado com o auxílio do *software* Mathcad, versão 11.0a.

6.3.3. Simulação dos dados de conversão para sistemas contínuos

A simulação dos dados de conversão para sistemas contínuos foi realizada utilizando uma cascata de reatores de mistura perfeita (CSTR). Para fins de comparação entre um sistema de lixiviação em batelada e um contínuo, determinou-se, inicialmente, uma curva padrão de conversão *versus* tempo em um reator sem escoamento (batelada). Para a construção dessa curva padrão, utilizou-se a equação de conversão do balanço populacional em função do tempo adimensional (Eq. 6.44), juntamente com o modelo de distribuição granulométrica determinada na Seção 6.4.1. Optou-se pelo tempo adimensional a fim de se excluir o efeito da concentração do agente lixiviante e razão

sólido-líquido nos resultados em sistemas contínuos. Após a construção da curva padrão, foi definido o tempo adimensional de referência a partir do qual o valor de conversão permanece praticamente inalterado. Esse tempo adimensional de referência foi usado como valor de tempo espacial (τ) para cada reator CSTR. Igualando-se os dois valores de tempo, criou-se um ponto de comparação entre o sistema em batelada e contínuo, visto que o tempo espacial pode ser usado para representar o tempo médio de residência em um reator de mistura. Definido o parâmetro tempo, calculou-se, a partir da Equação 6.50, a conversão média para cinco diferentes configurações de sistemas contínuos (um reator CSTR, 2, 3, 4 e 5 reatores CSTR em série). A configuração que proporcionou o mesmo grau de conversão de um reator em batelada serviu como configuração-base para a avaliação dos efeitos de problemas hidrodinâmicos presentes em reatores reais (desvio e zonas mortas). Os níveis operacionais utilizados para avaliar esses dois efeitos estão apresentados na Tabela 6.5. Esses níveis foram escolhidos a fim de abranger desde a ausência de problemas hidrodinâmicos até a situação em que os mesmos correspondem a 50% do volume do reator.

Tabela 6.5 – Níveis operacionais para a simulação de sistemas contínuos.

Parâmetro	Níveis Operacionais
Razão entre volume desviado (<i>bypass</i>) e volume do reator	0, 0,25 e 0,5
Razão entre volume morto e volume do reator	0, 0,25 e 0,5

Para o cálculo dos dados das curvas de distribuição de tempos de residência (DTR), foi empregado o *software* RTD, versão 3.14.0.0. A integração numérica, utilizada para se calcular o valor da conversão (Eq. 6.50), foi realizada com o *software* Origin®, versão 7.0.

6.4. Resultados e Discussão

Os resultados e discussão estão divididos em três partes. A primeira refere-se à distribuição granulométrica e a determinação do modelo que melhor se ajusta aos dados experimentais. A segunda parte é a avaliação dos efeitos da razão sólido-líquido, grau de cominuição na conversão de lixiviação e o comportamento da distribuição granulométrica em função do tempo de reação. Por último, estão apresentados os dados comparativos de conversão entre um sistema em batelada e um sistema contínuo de reatores de mistura.

6.4.1. Determinação da distribuição granulométrica

Existem formas distintas de se representar os dados de uma distribuição granulométrica. Foram utilizadas as das frações mássicas retidas em cada peneira e as das frações mássicas retidas cumulativas. Na Figura 6.6, estão representadas as formas gráficas utilizadas de análise granulométrica para o concentrado ustulado de zinco após a etapa de moagem.

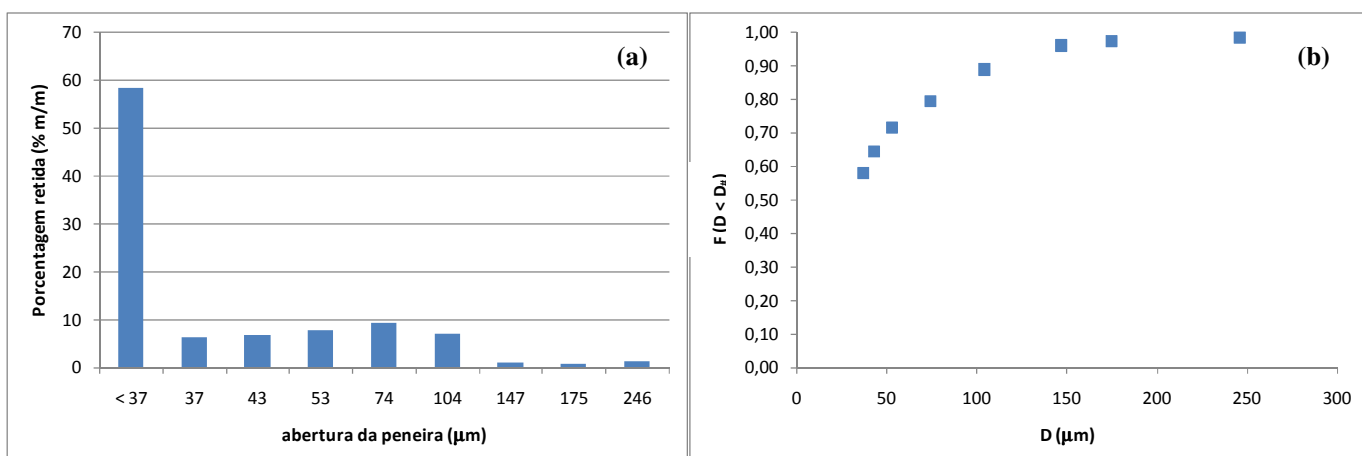


Figura 6.6 - Distribuição granulométrica do concentrado ustulado de zinco. a) Fração mássica retida em cada peneira. b) Fração mássica cumulativa passante na peneira com abertura $D_{\#}$ ($F(D < D_{\#})$).

A partir da distribuição fornecida pela Figura 6.6 (a), pode-se observar que o concentrado utilizado na Votorantim Metais Zinco - Unidade de Três Marias é composto por um material com grande quantidade de finos ($\approx 58\%$ da massa total com diâmetro menor do que $37 \mu\text{m}$ (400 #)). Essa quantidade de finos implica que outras técnicas de análise granulométricas devem ser utilizadas para caracterizar essa fração do material (ciclosizer, difratômetro a laser e outros). Este trabalho, no entanto, abordará a outra fração do material ($\approx 42\%$). Embora a presença dos finos seja muito significativa no concentrado, sua participação na cinética de lixiviação fica restrita somente ao consumo do agente lixiviante, visto que o tempo de reação dessa fração é menor do que 1,5 minutos aproximadamente (ver os resultados cinéticos do capítulo anterior). Cabe ressaltar que um dos objetivos deste capítulo é modelar a conversão do conjunto de partículas em função do tempo, e que as frações que mais influenciam no tempo de extração são as mais grosseiras. Na Figura 6.6 (b), está a representação cumulativa da fração mássica passante na peneira de abertura $D_{\#}$. A partir dessa representação, foi determinado o melhor modelo que representa o sistema particulado em questão.

A determinação do modelo de distribuição granulométrica é realizada pela linearização das funções de distribuição (Tab. 6.1), que estão apresentadas na Tabela 6.6.

Tabela 6.6 – Quadro de linearização dos principais modelos de distribuição granulométrica.

Modelo	Ordenada	Abscissa	Inclinação	Intercepto
GGs	$\ln[F(D_{\#})]$	$\ln(D_{\#})$	m	$-m \cdot \ln(D_{100})$
RRB	$\ln\left[\ln\left[1 - F(D_{\#})\right]^{-1}\right]$	$\ln(D_{\#})$	m	$-m \cdot \ln(D_{63,2})$
Sigmóide	$\ln\left[\ln\left[\frac{1 - F(D_{\#})}{F(D_{\#})}\right]\right]$	$\ln(D_{\#})$	-m	$m \cdot \ln(D_{50})$

O modelo Log-Normal, por apresentar a função erro (erf(x)), não é utilizado da mesma forma que os modelos apresentados na Tabela 6.6. A determinação de seus parâmetros será discutida a parte. Os dados experimentais linearizados segundo os modelos GGS, RRB e Sigmóide e os ajustes aos dados experimentais são mostrados nas Figuras 6.7 e 6.8.

Segundo os valores do coeficiente de correlação linear (R^2), mostrados na Figura 6.7, pode-se observar que o modelo RRB, comparado aos modelos GGS e Sigmóide, é o que melhor se ajusta aos dados experimentais. Esse ajuste pode ser confirmado pela comparação entre os dados experimentais e o modelo apresentados na Figura 6.8.

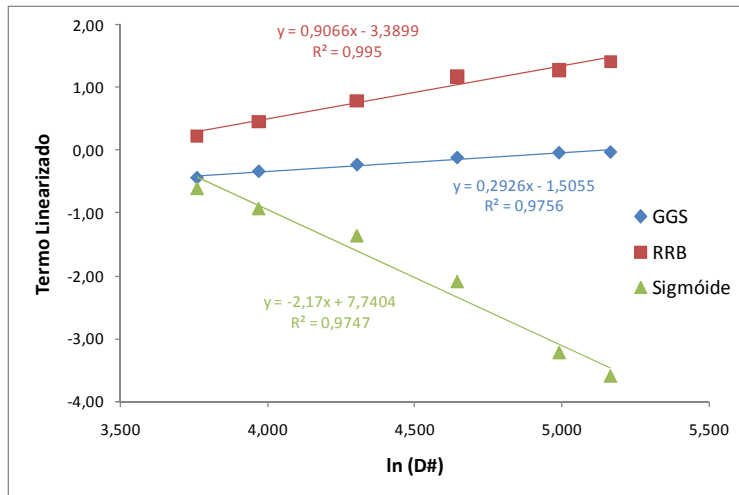


Figura 6.7 – Linearização da distribuição granulométrica do concentrado ustulado de zinco segundo os modelos GGS, RRB e Sigmóide.

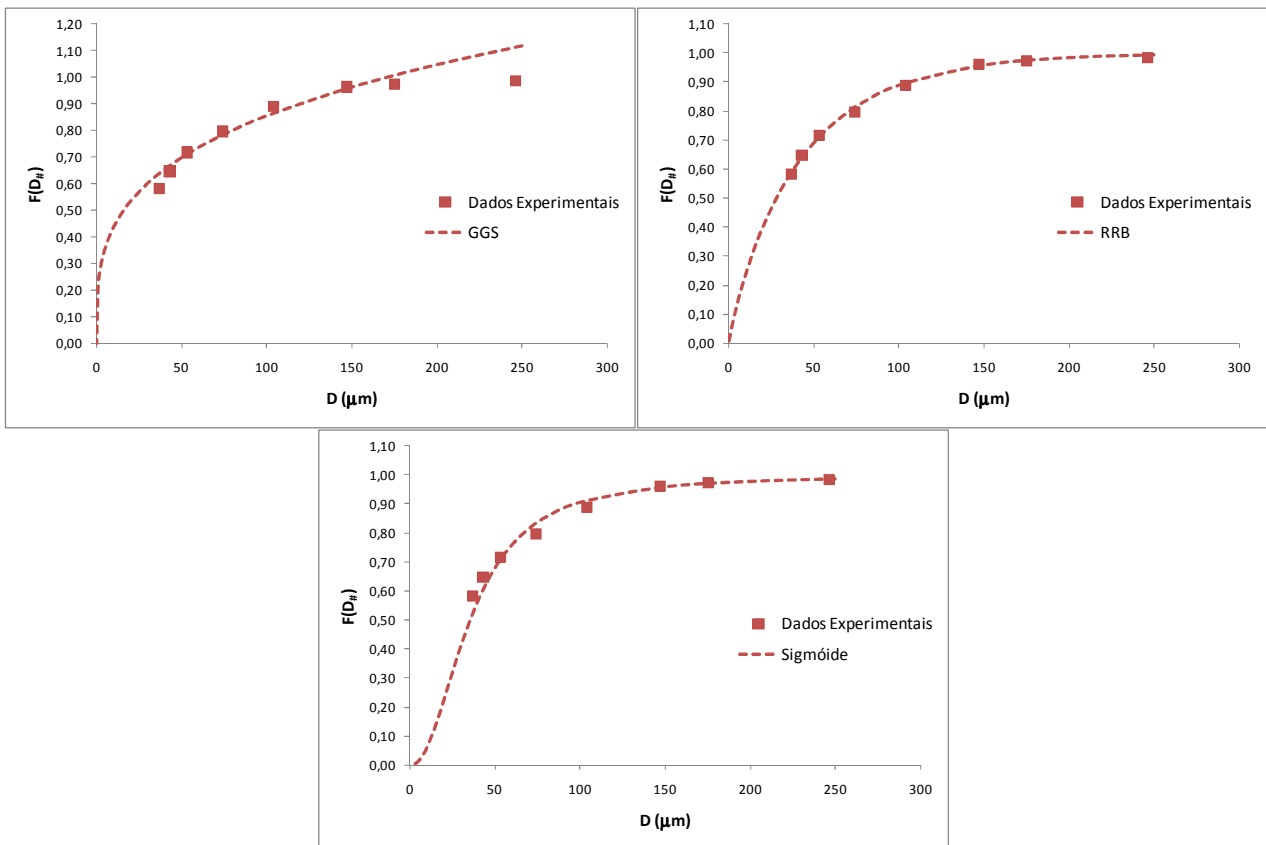


Figura 6.8 – Ajuste dos dados experimentais de distribuição cumulativa aos modelos GGS, RRB e Sigmóide

O modelo Log-Normal possui dois parâmetros a serem determinados ($\ln\sigma$ e D_{50}) (Tabela 6.1). Primeiramente, estimou-se o valor de D_{50} (diâmetro $D_{\#}$ correspondente a $F(D_{\#}) = 0,5$) utilizando o melhor ajuste entre os modelos apresentados anteriormente ($D_{50} = 28,07 \mu\text{m}$, segundo o modelo RRB). Em seguida, determinou-se o parâmetro $\ln\sigma$, por meio de iterações, até que a soma quadrática da diferença entre o modelo e os dados experimentais ($\sum(\text{modelo} - \text{experimental})^2$) fosse minimizada. O resultado do ajuste dos dados experimentais ao modelo Log-Normal está apresentado na Figura 6.9.

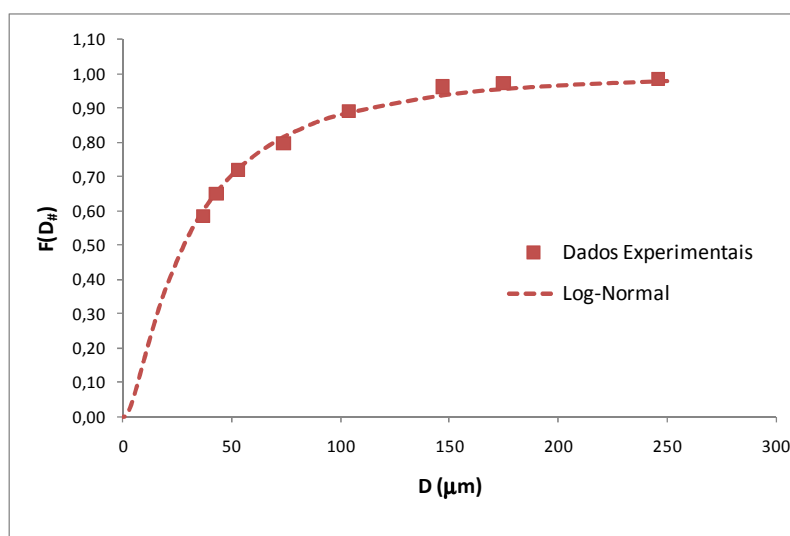


Figura 6.9 – Ajuste dos dados experimentais ao modelo Log-Normal.

A fim de se comparar o ajuste do modelo Log-Normal com os demais modelos, foram calculadas as somas das diferenças quadráticas entre os modelos e os dados experimentais (Tab. 6.7). Observa-se, pelos valores da Tabela 6.7, que os modelos que apresentam os menores valores dessas diferenças são o RRB e o Log-Normal, sendo o primeiro o que melhor representa a faixa mais grosseira do concentrado ustulado de zinco após a moagem. A equação final da distribuição granulométrica, segundo o modelo RRB, está apresentada na Equação 6.51. A partir dos dados obtidos pelo modelo

RRB, calculou-se a média (μ), a variância (σ^2) e o coeficiente de variação (CV), utilizando as equações da Tabela 6.1. Os resultados estão apresentados na Tabela 6.8.

Tabela 6.7 – Soma das diferenças quadráticas dos modelos de distribuição granulométrica e os dados experimentais.

D# (μm)	F(D#)				
	Experimental	Log-Normal	GGS	RRB	Sigmóide
246	0,984	0,978	1,111	0,993	0,985
175	0,973	0,955	1,005	0,974	0,970
147	0,962	0,937	0,955	0,955	0,956
104	0,890	0,887	0,864	0,897	0,912
74	0,796	0,815	0,782	0,812	0,832
53	0,716	0,722	0,709	0,709	0,706
43	0,647	0,654	0,667	0,640	0,604
37	0,582	0,601	0,638	0,589	0,524
Soma quad.		0,0018	0,0216	0,0006	0,0072

Função Densidade

$$f(D_{\#}) = 0,03D_{\#}^{-0,09} \cdot \exp\left[-\left(\frac{D_{\#}}{42,06}\right)^{0,91}\right], \quad D_{\#} \text{ em } \mu\text{m} \quad (6.51)$$

Função Distribuição (Cumulativa)

$$F(D_{\#}) = 1 - \exp\left[-\left(\frac{D_{\#}}{42,06}\right)^{0,91}\right], \quad D_{\#} \text{ em } \mu\text{m}$$

Tabela 6.8 – Parâmetros estatísticos do concentrado ustulado de zinco (pós-moinho) segundo o modelo RRB.

Parâmetro	Valor
Média (μ)	44,0 μm
Variância (σ^2)	2.343,0 μm^2
Coefficiente de variação (CV)	1,1

6.4.2. Balanço populacional para ensaios em batelada

Após a determinação do modelo de distribuição granulométrica, foi feito o equacionamento do balanço populacional para o sistema em estudo. Utilizando os parâmetros adimensionais da Tabela 6.3 e a função densidade do modelo RRB ($f(D_{\#})$) (Tab. 6.1), pôde-se chegar à expressão de $\Psi^*(D^*)$ para o tempo inicial (Eq. 6.52).

$$\Psi^*(D^*, 0) = m(D^*)^{m-1} \exp\left[-(D^*)^m\right] \quad (6.52)$$

De posse dessa expressão, determinou-se a função H , proveniente da solução do balanço populacional (Eq. 6.40).

$$\begin{aligned} \Psi^*(D^*, 0) &= \frac{1}{(D^*)^\beta} H\left[(D^*)^{1-\beta}\right] = m(D^*)^{m-1} \exp\left[-(D^*)^m\right] \\ H(D^*, \theta) &= m \frac{\left[(D^*)^{1-\beta} + \theta\right]^{m/1-\beta}}{\left[(D^*)^{1-\beta} + \theta\right]^2} \exp\left\{-\left[(D^*)^{1-\beta} + \theta\right]^{m/1-\beta}\right\} \end{aligned} \quad (6.53)$$

A solução geral do balanço populacional, para o sistema em batelada, pôde, então, ser desenvolvida:

$$\Psi^*(D^*, \theta) = \frac{m}{(D^*)^\beta} \left[(D^*)^{1-\beta} + \theta \right]^{m+\beta-1/\beta} \exp \left\{ - \left[(D^*)^{1-\beta} + \theta \right]^{m/\beta} \right\} \quad (6.54)$$

Pelo estudo cinético, foi determinado que a etapa controladora da lixiviação do concentrado ustulado de zinco era a reação química na superfície da partícula. De acordo com os parâmetros definidos na Tabela 6.2, a reação química como etapa controladora possui a constante $\beta = 0$. Substituindo o valor de β na expressão geral (Eq. 6.54), obteve-se a expressão final do balanço populacional para o sistema em estudo (Eq. 6.55).

$$\Psi^*(D^*, \theta) = m \left[D^* + \theta \right]^{m-1} \exp \left[- (D^* + \theta)^m \right] \quad (6.55)$$

A partir da expressão final (Eq. 6.55), da equação da conversão das partículas (Eq. 6.44), da equação da concentração do agente lixiviante (Eq. 6.45) e da definição de α dada pela Equação 6.35 e Tabela 6.2, realizou-se o estudo do efeito de diversas variáveis operacionais no processo de extração de zinco. Todas as curvas obtidas pelo equacionamento do balanço populacional foram simuladas utilizando os parâmetros encontrados pelo estudo cinético do concentrado ustulado de zinco e da análise granulométrica. Esses parâmetros encontram-se sumariados na Tabela 6.9. Os resultados desse estudo serão apresentados nos tópicos seguintes.

Tabela 6.9 – Parâmetros utilizados no equacionamento do balanço populacional.

Origem	Parâmetro	Valor
Análise Granulométrica	$D_{63,2}$	42,06 μm
	m	0,91
	$D_{\text{máx}}$	246 μm
	μ	44,0 μm
	σ^2	2.343,0 μm^2
	CV	1,1
Cinética	Modelo	Conversão Progressiva
	Etapa controladora	Reação Química
	k_s	$3 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$
Propriedade da Espécie Sólida (Zn)	ρ_s	$6,92 \cdot 10^4 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$

6.4.2.1. Efeito da razão sólido-líquido no consumo do agente lixiviante ($C_B(t)$) e na conversão ($X(t)$)

A razão sólido-líquido está diretamente relacionada com a razão estequiométrica (η) entre o agente lixiviante e a espécie de interesse presente na fase sólida. Uma polpa lixiviante com alta razão sólido-líquido ($\eta < 1$) consumirá rapidamente o agente lixiviante (Fig. 6.10 (a)), diminuindo a força-motriz necessária à extração. A conversão não atingirá o seu valor máximo, pois não haverá agente lixiviante disponível para extrair a espécie de interesse (Fig. 6.10 (b)). Em suspensões com pequena quantidade de sólidos ($\eta \rightarrow \infty$), a força-motriz permanece inalterada ($C_A(t) = C_{A0}$), proporcionando uma máxima extração em um menor tempo possível (Fig. 6.10 (b)). Esse caso é o mais indicado para a obtenção de dados cinéticos de lixiviação, uma vez que a influência da

concentração do agente lixiviante é removida. Quando o sólido e líquido estão presentes na razão estequiométrica ($\eta = 1$), a conversão atingirá o valor máximo no maior tempo possível ($t \rightarrow \infty$), visto que a força-motriz é reduzida continuamente à medida que a espécie metálica é extraída (Fig. 6.10 (b)). Para soluções com razões intermediárias, com valores de η entre 1 e ∞ , o agente lixiviante está presente em excesso e é consumido rapidamente nos primeiros minutos de reação, permanecendo constante após a extração máxima das espécies metálicas (Fig. 6.10 (a)). As curvas de extração (conversão), nessa condição, tornam-se semelhantes à curva de $\eta = \infty$ (Fig. 6.10 (b)), independentemente de quanto é esse excesso. A concentração final do agente lixiviante, que permanece constante após a extração máxima das espécies metálicas, é comumente denominada, em plantas hidrometalúrgicas de processamento de zinco, *acidez livre*. Cabe ressaltar, que a conversão máxima pode ser de 100%, como mostrado na Figura 6.10 (a), ou menor quando parte do zinco presente no concentrado não é solubilizado nas condições utilizadas para a lixiviação. Nesse último caso, a curva de extração atingirá um patamar em um valor de conversão equivalente ao percentual da espécie presente na forma solúvel e, conseqüentemente, as curvas para $\eta < 1$, atingirão um patamar de conversão em valores inferiores aos obtidos se todo o zinco fosse solúvel. Na lixiviação de zinco, a partir de concentrados ustulados, o percentual de zinco solúvel, na etapa de lixiviação neutra, é aproximadamente 85%, conforme pode ser observado pelas curvas cinéticas do Capítulo 8. Portanto, para se obter uma correlação entre os dados de lixiviação do concentrado ustulado e as curvas obtidas pelo balanço populacional, o cálculo da conversão deve ter como base a fração solúvel e não o teor total de zinco.

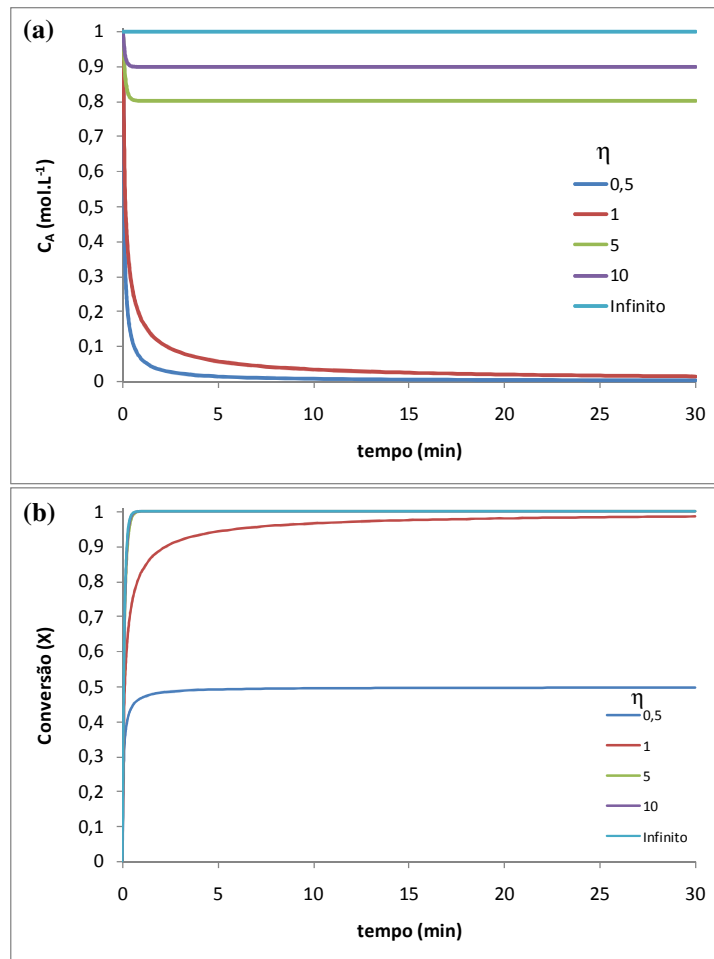


Figura 6.10 – Efeito da razão sólido-líquido na concentração do agente lixiviante (a) e na conversão (b). ($D_{63,2} = 42,06 \mu\text{m}$, $C_{A0} = 1 \text{ mol.L}^{-1}$)

Um aspecto importante, observado na Figura 6.10 (b), é que, independentemente do valor do parâmetro η , a cinética de lixiviação permanece inalterada, em tempos tendendo a zero ($\left. \frac{dX}{dt} \right|_{t \rightarrow 0} = \text{cte.}$). Isto se deve ao fato de que, para todos os valores de η , a concentração inicial de agente lixiviante (C_{A0}) é a mesma. O que altera, nessa região, é a quantidade de material que consumirá esse agente lixiviante, acarretando mudanças nos valores da conversão máxima e no tempo necessário para se atingir essa conversão.

No processamento de concentrados de zinco, em plantas hidrometalúrgicas, a razão sólido-líquido é otimizada considerando-se a produção final, que é atrelada à demanda comercial. Embora uma razão sólido-líquido baixa forneça uma maior extração do metal, em um menor tempo, o licor produzido será muito diluído, o que implica o processamento de um volume muito grande de material com baixa concentração metálica. Nesse sentido, é necessário se trabalhar com um maior número de reatores para que a conversão final seja satisfatória.

6.4.2.2. *Efeito do grau de cominuição na conversão (X(t))*

A etapa de moagem interfere diretamente nos parâmetros dos modelos de distribuição granulométrica. Quanto maior o grau de cominuição, menor será o tamanho médio das partículas (μ) e, por conseqüência, menor será o tempo de reação das partículas (Fig. 6.11). Conforme discutido anteriormente, partículas com menores tamanhos possuem maior grau de liberação e maior área superficial, proporcionando um aumento na taxa de extração. Outro fator importante, muitas vezes desprezado na cinética de sistemas multiparticulados, é o coeficiente de variação (CV). O parâmetro CV é uma medida do espalhamento da distribuição granulométrica em torno de um valor de tamanho médio (μ). Na Figura 6.12, está ilustrado o efeito desse parâmetro nas curvas de extração. Nessa figura, observa-se que distribuições granulométricas com um mesmo tamanho médio de partículas possuem curvas de extração com características diferentes. Quando se eleva o valor de CV, há um aumento tanto da quantidade de frações mais finas quanto da de frações mais grosseiras. As frações mais finas tendem a aumentar a taxa de extração do sistema particulado em tempos iniciais $\left(\frac{dX}{dt}\Big|_{t \rightarrow 0}\right)$, visto que estas reagem mais rapidamente (Fig. 6.11). Uma vez passado o tempo de reação das partículas mais finas, a curva de extração sofre uma considerável desaceleração devido à alta quantidade de partículas grosseiras, aumentando, assim, o tempo necessário para se atingir a máxima conversão.

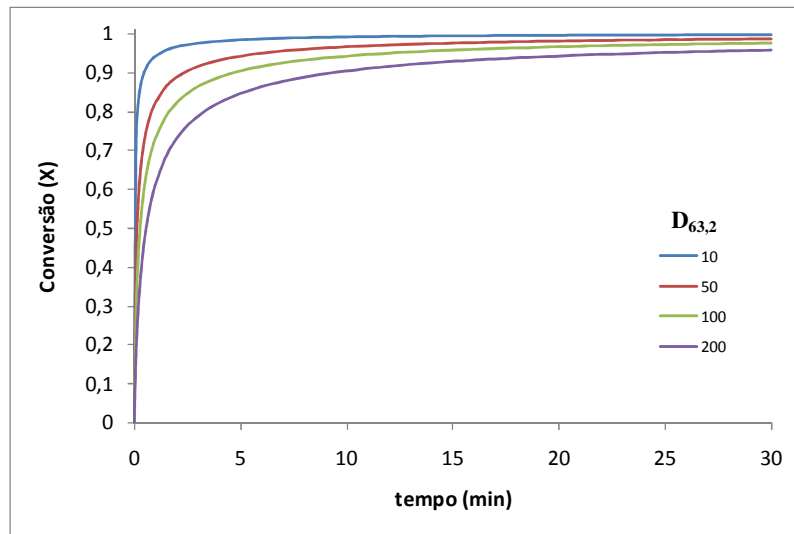


Figura 6.11 – Efeito do tamanho da partícula na conversão. Os valores de $D_{63,2}$ iguais a 10, 50, 100 e 200, do modelo RRB, correspondem aos valores de tamanho médio (μ) de 10,5 μm , 52,3 μm , 104,6 μm e 209,2 μm , respectivamente. ($CV = 1,1$, $C_{A0} = 1 \text{ mol.L}^{-1}$).

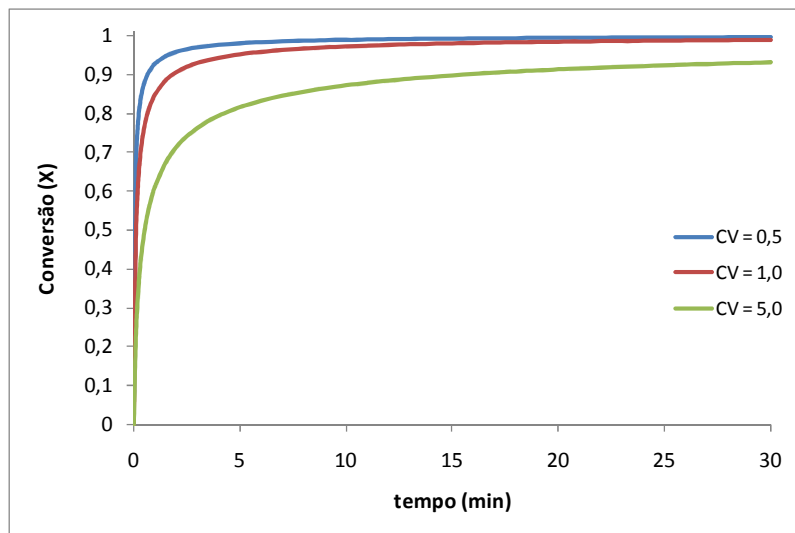


Figura 6.12 – Efeito do coeficiente de variação da distribuição granulométrica (CV) na conversão ($\mu = 44,0 \mu\text{m}$, $C_{A0} = 1 \text{ mol.L}^{-1}$).

Na Figura 6.12, somente é perceptível o efeito do aumento da quantidade da fração mais grosseira no tempo para se atingir conversões mais elevadas. Esse fato é explicado pela alta velocidade de extração de zinco em meio sulfúrico - a partir de concentrados ustulados - comprovada no estudo cinético do Capítulo 8. Em estudos de extração envolvendo minerais mais resistentes à lixiviação, como, por exemplo, calcopirita (CuFeS_2) em meio ácido (Sepulveda e Herbst, 1978), é possível observar claramente a elevação inicial e a desaceleração acentuada da taxa de reação em função do tempo e em função do valor de CV.

Portanto, pode-se concluir que, em se tratando de grau de cominuição de sistemas particulados, não só o tamanho médio das partículas na alimentação de uma planta hidrometalúrgica influencia os resultados das curvas de lixiviação, mas o grau de espalhamento da distribuição (CV) possui um efeito significativo na extração, não devendo ser desprezado no estudo cinético.

6.4.2.3. Comportamento da distribuição granulométrica em função do tempo

Conforme já mencionado, a cinética de lixiviação de sistemas multiparticulados sofre a influência dos diversos tamanhos de partículas contidas na alimentação. Inicialmente (antes da lixiviação e pós-moagem, ou seja $t = 0$), o sistema particulado possui uma distribuição granulométrica bem definida que pode ser representada por um dos modelos apresentados na Seção 6.1.1. Para o concentrado ustulado de zinco, essa distribuição é mostrada na Figura 6.13. Quando a alimentação é posta em contato com o agente lixiviante, as partículas começarão a reagir, fazendo com que as mesmas diminuam de tamanho. Como as partículas menores possuem uma taxa de reação mais elevadas, elas desaparecem logo nos tempos iniciais, fazendo com que a distribuição granulométrica possua uma maior quantidade de partículas grosseiras. Esse fenômeno provoca um deslocamento do pico das distribuições em direção às partículas de maior

tamanho (D^*), também mostrado na Figura 6.13. A diminuição da altura do ponto máximo da distribuição granulométrica indica que as partículas estão desaparecendo em consequência da reação química. No caso extremo de tempo infinito de reação, todas as partículas já se encontram dissolvidas, apresentando uma distribuição de tamanhos constante e igual a zero. Na lixiviação sulfúrica de concentrados ustulados de zinco, a distribuição granulométrica não atingirá o valor zero em tempos infinitos, uma vez que a matriz sólida é composta por sílica e outros compostos não reativos às condições normais de extração de zinco a partir desse material.

Para sistemas cuja reação química é a etapa controladora, a Figura 6.13 pode tanto representar o modelo de conversão progressiva, o qual se aplica à lixiviação sulfúrica de concentrados ustulados de zinco, quanto o modelo do núcleo em diminuição. Na conversão progressiva, a Figura 6.13 expressa a variação do tamanho da partícula em função do tempo; no modelo do núcleo em diminuição, essa mesma figura representa a distribuição de tamanho dos núcleos de cada partícula, os quais se reduzem à medida que a reação química se processa.

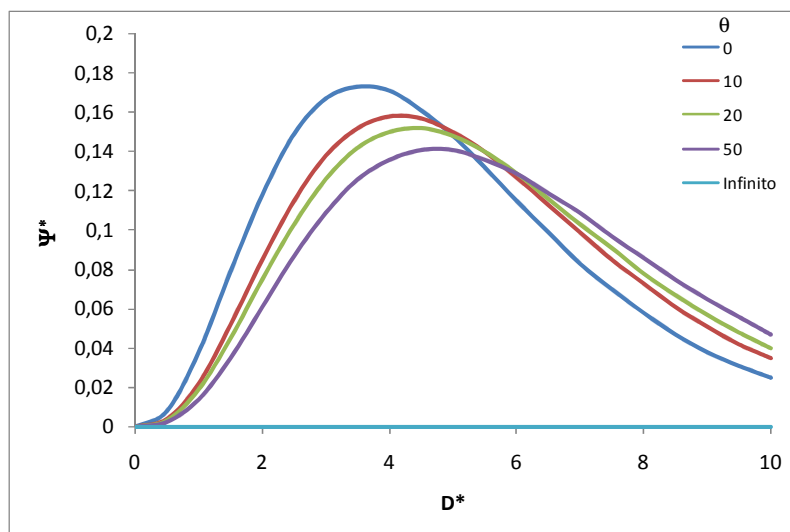


Figura 6.13 – Distribuição do tamanho de partículas do concentrado ustulado de zinco, para diferentes tempos adimensionais de reação (θ), segundo o modelo RRB.

O comportamento apresentado na Figura 6.13 é um indicativo de que o método do balanço populacional somente contabiliza as partículas não reagidas no cálculo da conversão, proporcionando uma atualização, de tempos em tempos, da distribuição efetiva de partículas que contribuem para a cinética do sistema.

6.4.3. Balanço populacional em sistemas contínuos

Para a avaliação do comportamento da lixiviação em sistemas contínuos, foi realizada a correlação entre os dados de conversão em batelada e os dados de DTR. Os dados em batelada, utilizados como referência, calculados a partir da Equação 6.44, estão apresentados na Figura 6.14. A partir dos dados calculados, utilizados na curva da Figura 6.14, a conversão atinge um patamar a partir de um tempo adimensional θ aproximadamente igual a 6. Com base nesse tempo, foi avaliado o comportamento da conversão em um sistema de reatores de mistura em série (CSTR), com e sem zonas mortas e desvios, que serão abordados nos itens subsequentes.

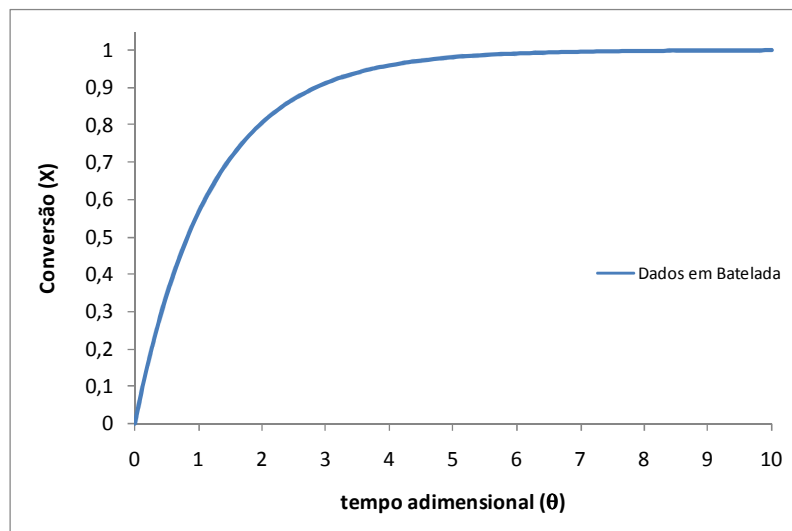


Figura 6.14 – Curva de conversão em batelada lixiviação do concentrado ustulado de zinco, em meio sulfúrico, em função do tempo adimensional. (Distribuição RRB com parâmetro $m = 0,91$)

6.4.3.1. *Reatores de mistura em série sem desvios e zonas mortas*

Na Figura 6.15, estão apresentados o comportamento da função DTR para três configurações de reatores de mistura perfeita (CSTR). Um único reator CSTR apresenta uma DTR na forma de exponencial decrescente, o que implica que, em tempos muito pequenos, grande parte do material dentro do reator deixa o reator e o restante é mantido em contato com uma alimentação nova, possuindo tempos de residência maiores. À medida que se adicionam reatores em série, o tempo médio de residência aumenta, favorecendo a conversão da partícula. Porém, ocorre uma maior dispersão da função de tempo de residência do material nos reatores, podendo aumentar excessivamente o tempo de determinadas partículas que já reagiram e diminuir o tempo de outras que não reagiram ainda (Fig. 6.15). A adição de reatores no sistema também causa um deslocamento do pico da curva $E(\theta)$ para a direita, o que indica que, em tempos iniciais, o material não alcança a saída do último reator, restringindo-se apenas aos primeiros. Os valores de conversão, calculados a partir da Equação 6.50, aqui reapresentada em função de θ (Eq. 6.56), e utilizando os dados de conversão (X), mostrados na Figura 6.14, e os dados teóricos de $E(\theta)$, mostrados na Figura 6.15, para um sistema contínuo composto de reatores CSTR, estão apresentados na Tabela 6.10.

$$\bar{X} = \int_0^{\infty} X(t).E(t).dt = \int_0^{\infty} X(\theta).E(\theta).d\theta \quad (6.56)$$

Pelos dados dessa tabela, observa-se que um reator CSTR, comparado a um reator em batelada, possui menor conversão, visto que o reator contínuo apresenta uma distribuição de tempos de residência ($E(t)$). No reator em batelada, essa distribuição não existe, uma vez que todas as partículas possuem o mesmo tempo de reação. Também se pode observar que são necessários 3 reatores CSTR em série, com tempo adimensional total médio igual a 18 (3 x 6), para se atingir o mesmo grau de conversão de um reator em batelada. A partir de 4 reatores, o aumento percentual da conversão torna-se

relativamente pequeno, devendo-se levar em conta a relação custo/benefício ao se adicionar mais reatores.

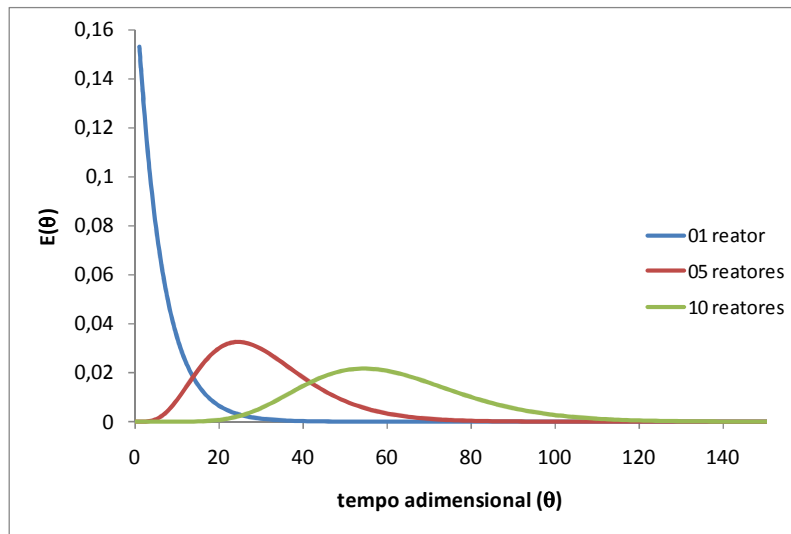


Figura 6.15 – Função distribuição de tempos de residência para reatores de mistura perfeita (CSTR) ($\tau = \theta = 6$).

Tabela 6.10 – Valores de conversão média para reatores em batelada e reatores de mistura perfeita (CSTR) com tempo adimensional e espacial iguais a $\theta = \tau^* = 6$.

Reatores	Conversão Média (\bar{X})
01 (batelada)	99,11 %
01 (CSTR)	83,12 %
02 (CSTR em série)	97,09 %
03 (CSTR em série)	99,49 %
04 (CSTR em série)	99,91 %
05 (CSTR em série)	99,98 %

* O tempo espacial τ (razão entre o volume do reator e a vazão volumétrica) refere-se a cada unidade de CSTR.

Cabe ressaltar que, em sistemas contínuos reais, os reatores podem apresentar um comportamento que se desvia do modelo de mistura perfeita CSTR, causados por

problemas hidrodinâmicos (desvio e zonas mortas). A influência desses problemas na conversão será abordada no próximo item.

6.4.3.2. *Reatores de mistura em série com desvios e zonas mortas*

Na seção anterior, verificou-se que 3 reatores CSTR em série proporcionariam o mesmo grau de conversão de um reator em batelada. Para esse sistema, foi avaliado o efeito do “bypass” ou curto-circuito nos reatores, cujos resultados estão apresentados na Figura 6.16.

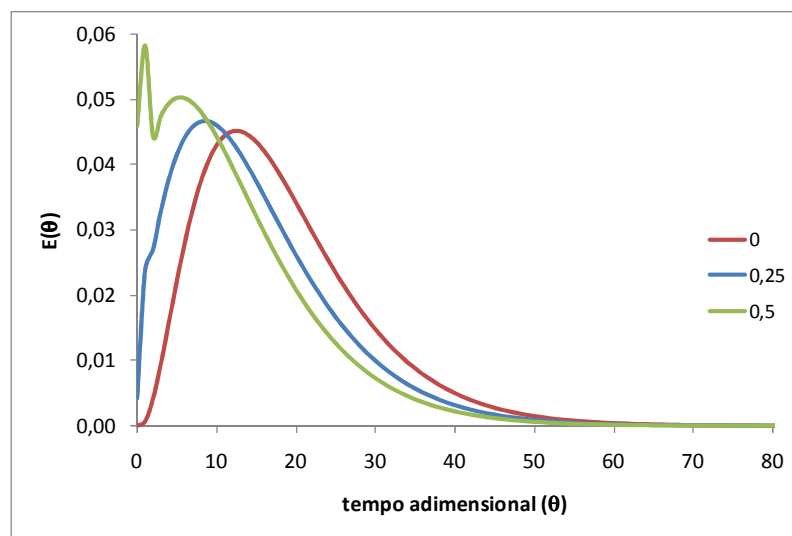


Figura 6.16 – Funções DTR para um sistema de 03 reatores CSTR em série com diferentes razões entre o volume desviado (volume do *bypass*) e o volume do reator. ($\tau = 6$)

A presença do desvio faz com que uma determinada quantidade de polpa apresente um tempo médio de residência menor, não se misturando completamente dentro do reator. Esse efeito é observado pelo deslocamento das curvas de DTR para a esquerda (Fig. 6.16). Observa-se também, pela Figura 6.16, o surgimento de um pico adicional na função DTR à medida que a razão entre o volume desviado e o volume do reator aumenta, indicando que existe uma quantidade de material com tempo de

residência muito menor do que o tempo de residência médio do sistema. O resultado desse efeito é a diminuição da conversão média do sistema causada pela diminuição do tempo de residência, o que pode ser comprovado pelos dados da Tabela 6.11.

Tabela 6.9 – Valores de tempo médio de residência e conversão média para uma cascata de 03 reatores CSTR em série com desvio (*bypass*).

Volume desviado/volume do reator	Tempo Médio de Residência	Conversão Média(\bar{X})
0,00	18,0	99,49 %
0,25	14,4	97,44 %
0,50	10,5	93,94 %

* O tempo médio de residência, nesta tabela, é adimensional.

O efeito da presença de zonas mortas nas curvas de DTR, para 3 reatores CSTR em série, está apresentado na Figura 6.17.

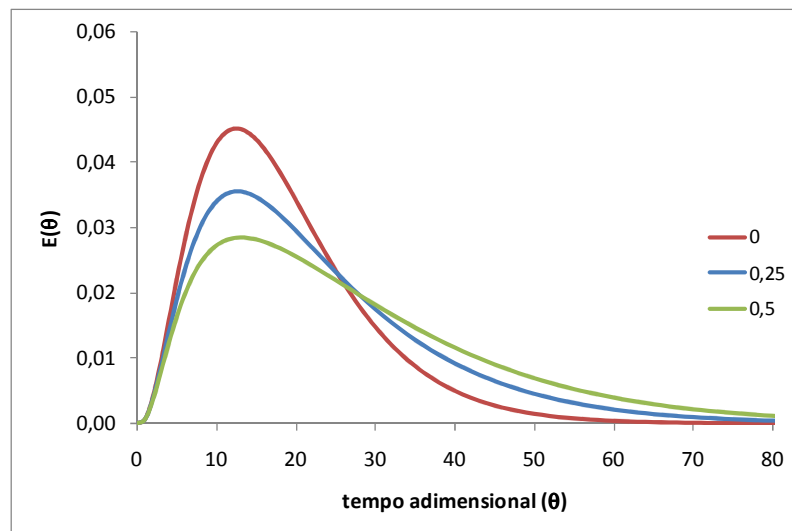


Figura 6.17 – Funções DTR para um sistema de 03 reatores CSTR em série com diferentes razões entre o volume morto e o volume do reator. ($\tau = 6$)

As zonas mortas são regiões de estagnação de material dentro do reator, que impedem o escoamento livre da polpa, acarretando o aumento do tempo de residência médio do sistema. Pela Figura 6.17, observa-se que o aumento da razão entre o volume morto e o volume do reator suaviza o decréscimo da função DTR, indicando que há uma parte significativa da polpa com elevado tempo de residência (zona morta).

O aumento do tempo médio de residência favorece discretamente a conversão, conforme pode ser notado pelos dados da Tabela 6.12. No entanto, a presença de zonas mortas diminui o volume efetivo de processamento do reator, implicando na queda da produção final.

Tabela 6.12 – Valores de tempo médio de residência e conversão média para uma cascata de 03 reatores CSTR em série com zonas mortas.

Volume morto/volume do reator	Tempo Médio de Residência	Conversão Média(\bar{X})
0,00	18,0	99,49 %
0,25	22,5	99,68 %
0,50	27,0	99,70 %

* O tempo médio de residência, nesta tabela, é adimensional.

Em plantas hidrometalúrgicas de zinco, é comum se utilizar uma cascata de reatores de mistura dispostos em série. Por se tratarem de reatores reais, estes se desviam da idealidade pelo fato de apresentarem problemas hidrodinâmicos (desvios e zonas mortas), que podem afetar na homogeneização entre as fases fluida e sólida. A determinação do tempo de residência para os reatores reais é realizada com o uso de traçadores, conforme discutido na Seção 6.1.2.6. Cabe ressaltar também que a alimentação do fluido e do sólido nem sempre ocorre no primeiro reator. Muitas configurações industriais subdividem a alimentação sólida nos primeiros reatores com o intuito de se ter um melhor controle de parâmetros operacionais, como o pH. Nesses

casos, a abordagem do balanço populacional deve ser realizada em cada reator individualmente.

Neste trabalho, não foi realizada a simulação da etapa de lixiviação neutra da Votorantim Metais Zinco – Unidade de Três Marias, visto que a distribuição dos reatores e os parâmetros específicos de operação por se tratar de dados sigilosos. Nesse sentido, optou-se por efetuar o estudo dos efeitos das configurações de reatores de mistura na lixiviação de concentrados ustulados de zinco.

6.5. Conclusões

Neste capítulo, foram desenvolvidas formulações matemáticas que permitiram descrever o comportamento do concentrado ustulado de zinco (sistema multiparticulado) no processo de lixiviação. Para tal, determinou-se que o concentrado ustulado possui uma distribuição granulométrica que é mais bem representada pelo modelo RRB (Rosin-Rammler-Bennet). A partir desse modelo, foi possível desenvolver o equacionamento do balanço populacional para um sistema de lixiviação em batelada que permitiu a investigação dos efeitos da razão sólido-líquido e grau de cominuição (tamanho médio de partícula e coeficiente de variação) na cinética de extração de zinco. Como resultado desse estudo, determinou-se que um tempo adimensional igual a 6 seria necessário para se atingir aproximadamente a conversão máxima. Ao se utilizar reatores CSTR em série, cada um com o mesmo tempo médio de residência ao de um reator em batelada, determinou-se que seriam necessários 3 reatores contínuos para se atingir o mesmo grau de conversão. Ao se incluir o efeito de desvio hidrodinâmico (“bypass”), observou-se que a conversão pode reduzir, devido à diminuição do tempo de residência, de 99,49% para 93,94% se esse efeito representar 50% do volume do reator. Já a inclusão do efeito de zonas mortas não provoca uma mudança significativa na conversão do sistema, porém, sua presença diminui o volume efetivo de processamento do reator.

7. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A metodologia científica, desenvolvida neste trabalho, possui uma abordagem abrangente no contexto da extração mineral utilizando rotas hidrometalúrgicas. Independentemente da matéria-prima utilizada para a extração da espécie de interesse e do processamento que este foi submetido antes da etapa de lixiviação, a caracterização, de fato, é de grande importância para se conhecer o material de trabalho e identificar alguns aspectos que podem prejudicar a eficiência das etapas subsequentes. No presente estudo, por exemplo, a detecção da presença da ferrita de zinco (ZnFe_2O_4) no concentrado ustulado e, mais importante ainda, o conhecimento do mecanismo de sua formação fornece um direcionamento no sentido da melhoria da etapa de ustulação. O controle de variáveis, como a granulometria do concentrado sulfetado que entra no forno ustulador, influencia, de certa forma, na formação da ferrita, uma vez que a sua formação depende do tempo de residência das partículas no forno, o qual está relacionado com a separação, por difusão, das espécies Zn e Fe. Em consequência da redução do ZnFe_2O_4 , as curvas de conversão em função do tempo podem atingir patamares superiores aos encontrados pelo estudo cinético (aproximadamente 80%), maximizando, assim, a eficiência da etapa de lixiviação neutra. Nessa etapa, o controle da composição e a forma sob as quais as espécies estão presentes na alimentação tornam-se mais significativas do que a cinética de extração de ZnO, uma vez que esta é muito elevada. Nesse sentido, torna-se válido o estudo de condições de lixiviação que possam reduzir a extração das espécies indesejáveis, diminuindo a sobrecarga das etapas de purificação. Aliado ao exposto, uma atenção especial deve ser voltada ao circuito de moagem do concentrado ustulado, visto que as características do sistema multiparticulado por si só, como a distribuição granulométrica, afetam na distribuição dos tempos de residência das partículas nos reatores que, conseqüentemente, afetam na curva de extração da espécie de interesse.

8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Devido à grande abrangência do assunto abordado neste estudo, são apresentadas, a seguir, algumas sugestões para a continuidade deste trabalho.

- a. Realizar caracterizações dos resíduos sólidos após diferentes tempos de reação, utilizando as técnicas de MEV/EDS, com o intuito de se obter mais indícios experimentais que comprovem o mecanismo e a etapa controladora do processo de extração de zinco em meio sulfúrico.
- b. Determinar o volume dos poros, utilizando a técnica de porosimetria de intrusão de mercúrio, uma vez que a técnica de adsorção gasosa de N_2 não se mostrou adequada para esse tipo de análise.
- c. Desenvolver uma metodologia para amostragem de suspensão reacional com elevada razão sólido/líquido, evitando o uso de diferentes experimentos em batelada para cada tempo reacional.
- d. Realizar a determinação dos íons de lítio utilizando a técnica de emissão, uma vez que esses apresentam baixo potencial de ionização.
- e. Avaliar o possível efeito da presença de íons contaminantes, comumente presentes na suspensão reacional (Fe, Ca, Mn, Cu e outros), na cinética de extração de zinco.
- f. Verificar a adequação de outros modelos cinéticos não-catalíticos como, por exemplo, o modelo do grão.
- g. Determinar a distribuição granulométrica da faixa mais fina (< 400#) a fim de se avaliar seu efeito nas curvas de extração de zinco a partir de concentrados ustulados pós-moagem.
- h. Realizar ensaios de DTR em plantas-piloto, validando os resultados obtidos pelo balanço populacional.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Abdel-Aal, E. A. – *Kinetics of acid leaching of low-grade zinc silicate ore* – Hydrometallurgy, 55, 247 – 254, 2000.

Abdel-Rehim, A.M. - *Thermal and XRD analysis of Egyptian galena* - Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 86 (2), 393–401, 2006.

Acero, P.; Cama, J.; Ayora, C. - *Sphalerite dissolution kinetics in acidic environment* - Applied Geochemistry 22 (9), 1872–1883, 2007.

Allen, R. W.; Haigh, C. J.; Hamdorf, C. J. – *An improved method of removing dissolved ferric iron from iron-bearing solutions* - Australian Patent 424, 095, 1970.

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

Andrade Lima, L. R. P.; Hodouin, D. – *Residence time distribution of an industrial mechanically agitated cyanidation tank* – Minerals Engineering, 18 (2005) 613 – 621.

Ault, A.R.; Frazer, E.J. - *Effects of certain impurities on zinc electrowinning in high-purity synthetic solutions* - Journal of Applied Electrochemistry 18 (4), 583–589, 1988.

Aydogan, S.; Aras, A.; Canbazoglu, M. - *Dissolution kinetics of sphalerite in acidic ferric chloride leaching* - Chemical Engineering Journal 114, 67–72, 2005.

Babu, M. N.; Sahu, K. K.; Pandey, B. D. – *Zinc recovery from sphalerite concentrate by direct oxidative leaching with ammonium, sodium and potassium persulphates* – Hydrometallurgy, 64 (2002) 119 – 129.

Balarini, J. C.; Sena, A. R.; Moreira, C. A.; Reis, J. C. J.; Esteves, K. C. M.; Aquino, L. P.; Salum, A. – *Estudo cinético da lixiviação do ustulado de zinco da Votorantim Metais/Zinco - Unidade Três Marias (VMZ - UTM – Três Marias/MG)* – Trabalho de conclusão de curso, Departamento de Engenharia Química, UFMG – Belo Horizonte, Julho (2004).

Bartlett, R. W., Chemical Process Analysis and Design for Multiparticle Systems, In: **Sohn, H. Y.; Wadsworth, M. E.** (Ed.) Rate Processes of Extractive Metallurgy, Plenum Press, New York, p. 113 - 131, 1979.

Brook Hunter (*Apud*: IZA – International Zinc Association), 2002.

Brown, J. B. – *Jarosite – goethite stabilities at 25°C, 1 atm*, Miner. Deposita, 6, 245, 1971

Brundle, C. R.; Evans, C. A. J.; Wilson, S. – *Encyclopedia of Materials Characterization*, Butterworth-Heinemann, 1992.

Carberry, J. J.; Varma, A. – *Chemical Reaction and Reactor Engineering* — cap. 2, 1987, Marcel Dekker, Inc.

Casaroli, S.J.G.; Cohen, B.; Tong, A.R.; Linkson, P.; Petrie, J.G. - *Cementation for metal removal in zinc electrowinning circuits* - Minerals Engineering 18, 1282–1288, 2005.

Chen, T.T.; Dutrizac, J.E. - *Mineralogical changes occurring during the fluid-bed roasting of zinc sulfide concentrates* - JOM Journal of the Minerals Metals and Materials Society 56 (12), 46–51, 2004.

Choi, B. S.; Wan, B.; Philyaw, S.; Dhanasekharan, K.; Ring, T. A. – *Residence time distributions in a stirred tank: Comparison of CFD predictions with experiment* — Ind. Eng. Chem. Res. 43, (2004), 6548 - 6556.

Çopur, M.; Özmetin, C.; Özmetin, E.; Kocakerim, M. M. – *Optimization study of the leaching of roasted zinc sulphide concentrate with sulfuric acid solutions* — Chemical Engineering and Processing, 2003 – artigo em impressão.

Corriou, J. P.; Gély, R.; Viers, P. – *Thermodynamic and Kinetic Study of the Pressure Leaching on Zinc Sulfide in Aqueous Sulfuric Acid* – Hydrometallurgy, 21 (2000) 85-102.

Cutler, I. B., Sintering. In: **Sohn, H. Y.; Wadsworth, M. E.** (Ed.) *Rate Processes of Extractive Metallurgy*, Plenum Press, New York, p. 329, 1979.

DNPM - Departamento Nacional de Produção Mineral – www.dnpm.gov.br – Acesso: Outubro 2009.

DNPM (Departamento Nacional de Produção Mineral) – *Perfil analítico do zinco 2006 (ano-base 2005)*.

Dickinson, D. R.; Marshall, W. R., The Rates of Evaporation of Sprays, *AIChE J.*, (14) 541, 1968.

Dimitrov, R.; Vanykov, A.; Ivanov, I. - *Mechanism of zinc sulphide oxidation* - Godishnik na Visshiya Khimiko-Tekhnologicheski Institut, Sofiya, 14(4), 163, 1967.

Dimitrov, R.I.; Moldovanska, N.; Bonev, I.K.; Živkovic, Ž - *Oxidation of marmatite* - Thermochemica Acta 362, 145–151, 2000.

Dimitrov, R.I.; Moldovanska, N.; Bonev, I.K. - *Cadmium sulphide oxidation* - Thermochemica Acta 385, 41–49, 2002.

Dreisinger, D.; Abed, N., A fundamental study of the reductive leaching of chalcopyrite using metallic iron part I: kinetic analysis – Hydrometallurgy 37-57, (66), 2002.

Dutrizac, J. E.; Dinardo, O.; Kaiman, S. – *Factors affecting lead jarosite formation*, Hydrometallurgy, 5 (1980) 305.

Dutrizac, J. E. – *The behaviour of impurities during jarosite precipitation*, in Proc. NATO Adv. Res. Inst. Hydrometall., Cambridge, July 25 to 31, 1982.

Elgersma, F.; Witkamp, G.J.; Van Rosmalen, G.M. - *Simultaneous dissolution of zinc ferrite and precipitation of ammonium jarosite* - Hydrometallurgy 34, 23–47, 1993.

Fogler, H. S. – *Elementos de Engenharia das Reações Químicas* — 3ª edição, cap. 13 , 2002, LTC.

Glasstone, S.; Laidler, K. J.; Eyring, H., The Theory of Rate Processes - Editora McGraw-Hill, New York, pp. 184 – 191, 1941.

Gong, Y.; Dutrizac, J. E.; Chen, T. T. – *The conversion of lead sulphate to lead carbonate in sodium carbonate media* — Hydrometallurgy, 28 (1992) 399-421.

Graydon, J.W.; Kirk, D.W. - *A microscopic study of the transformation of sphalerite during the roasting of zinc concentrate* - Metallurgical Transactions B 19B, 141–146, 1988.

Gupta, G. K.; Mukherjee, T. K. – *Hydrometallurgy in Extraction Process* — Boca Raton, 1990, CRC Press, v. I e v. II.

Guspiel, J.; Riesenkauf, W. – *Kinetics of dissolution of ZnO, MgO and their solid solutions in aqueous sulphuric acid solutions* — Hydrometallurgy 34 (1993) 203 – 220.

Habashi, F. – *A Textbook of Hydrometallurgy* – Metallurgie Extractive Québec, Enc., 1993 – Canada.

Harmer, S.L.; Goncharova, L.V., Kolarova; R., Lennard, W.N.; Muñoz-Márquez, M.A.; Mitchell, I.V.; Nesbitt, H.N. - *Surface structure of sphalerite studied by medium energy ion scattering and XPS* - Surface Science 601, 352–361, 2007.

Herbst, J. A., Rate Processes in Multiparticle Metallurgical Systems, em: **Sohn, H. Y., Wadsworth, M. E.** (Ed.) Rate Processes of Extractive Metallurgy, Plenum Press, New York, p. 53 -112, 1979.

ILZSG - International Lead Zinc Study Group – www.ilzsg.org – Acesso: Outubro 2009.

Ivanov, I. - *Increased current efficiency of zinc electrowinning in the presence of metal impurities by addition of organic inhibitors* - Hydrometallurgy 72, 73–78, 2004.

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

Jandová, J.; Prošek, T.; Maixner, J., Leaching of zinc oxide in aqueous sulphuric acid solutions – Acta Metallurgica Slovaca, 172 – 183, (3), 1999.

Jillavenkatesa, A.; Dapkunas, S. J.; Lum, L. S. H., Particle Size Characterization, National Institute of Standards and Technology (NIST), EUA, p. 27 – 48, 2001.

Krauss, C.J. - *Effects of minor elements on the production of electrolytic zinc from zinc sulfide concentrates, Zinc'85*. In: Tozawa, K. (Ed.), Proceedings International Symposium on Extractive Metallurgy of Zinc. Tokyo, Japan, pp. 467–481, 1985.

Kumar, R.; Ray, R. K.; Biswas, A. K. – *Physico-chemical nature and leaching behaviour of goethites containing Ni, Co and Cu in the sorption and coprecipitation mode* – Hydrometallurgy 25 (1990) 61 - 83.

Leclerc, N.; Meux, E.; Lecuire, J.M. - *Hydrometallurgical extraction of zinc from zinc ferrites* - Hydrometallurgy 70, 175–183, 2003.

LeBlanc, S. E.; Fogler, H. S., Population Balance Modeling of Dissolution of Polydisperse Solids: Rate Limiting Regimes, AIChE Journal, (1) 33, p. 54 – 63, 1987.

Levenspiel, O. – *Engenharia das Reações Químicas* – Editora Edgard Blücher, v. II, 1974.

Levenspiel, O.; Küunii, D.; Fitzgerald, T., The Processing of Solids of Changing Size in Bubbling Fluidized Bed, Powder Tech., (2) 87, 1968.

Lowell, S.; Shields, J. E. *Powder Surface Area and Porosity*. Second Edition, Chapman and Hall, 234pp., 1984.

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.

Mansur, H. S. - *Caracterização de materiais e interfaces* - apostila - UFMG (Departamento de Engenharia Metalúrgica), 2004.

Markus, H.; Fugleberg, S.; Valtakari, D.; Salmi, T.; Murzin, D. Y., Lahtinen, M. - *Kinetic modelling of a solid-liquid reaction: reduction of ferric iron to ferrous iron with zinc sulphide* - Chemical Engineering Science, 59, 919 - 930, 2004.

Montgomery, D. C.; Runger, G. C., Estatística Aplicada e Probabilidade para Engenheiros - 2ª edição, Editora LTC, 463 pp., 2003.

Morais, B. S.; Borges, D. G.; Lanna, I. B.; Souza, L. H.; Almeida, T. B.; Cuccia, V.; Salum, A. - *Estudo comparativo do efeito da granulometria na lixiviação do ustulado de zinco da Votorantim Metais/Zinco - Unidade Três Marias* - Trabalho de conclusão de curso, Departamento de Engenharia Química, UFMG, Belo Horizonte, Janeiro (2004).

Mureşan, L.; Maurin, G.; Oniciu, L.; Gaga, G. - *Influence of metallic impurities on zinc electrowinning from sulphate electrolyte* - Hydrometallurgy 43, 345–354, 1996.

Naor, P.; Shinnar, R. – *Representation and Evaluation of Residence Time Distributions* - Ind. Eng. Chem. Fundamentals, (4), 278, (1963).

Pammenter, R. V.; Haigh, C. J. – *Improved metal recovery with the low contaminant jarosite process*, in Proc. Extraction Metall. '81, Institute of Mining and Metallurgy, London, 1981, 379.

Patermarakis, G.; Paspaliaris, Y. – *The leaching of Iron Oxides in Boehmitic Bauxite by Hydrochloric Acid* – Hydrometallurgy 23 (1989) 77 – 90.

Patwardhan, A. W. – *Prediction of residence time distribution of stirred reactors* – Ind. Eng. Chem. Res. 40 (2001) 5686 – 5695.

Peng, P.; Xie, H.; Lu, L. - *Coupling leaching of sphalerite concentrate* - Minerals Engineering 18, 553–555, 2005.

Perry, R. H.; Green, D., Perry's Engineers' Handbook – McGraw-Hill, 1984.

Porter, F. Zinc Handbook (Mechanical Engineering (Marcell Dekker)). CRC, 1st edition, pp. 648, 1991.

Pourbaix, M. – *Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions*. Texas: National Association of Corrosion Engineers, 1974.

Pritzker, M. D. – *Shrinking-core model for diffusion through product layer for reaction involving more than one mobile species*, Trans. Instn. Min. Metall, 100 (1991) sect C, C115 – C117.

Prosser, A. P. – *Review of uncertainty in the collection and interpretation of leaching data*. Hydrometallurgy, 41(1996), 119 – 153.

Raghavan, S.; Fuerstenau, D. W. – *Characterization and pore structure analysis of a copper ore containing chrysocolla*, Int. J. Min. Proc., 4(1977), 381 – 394.

Randolph, A. D.; Larson, M. A., Theory of Particulate Processes, Academic Press, New York, 1971.

Saba, A.E.; Elsherief, A.E. - *Continuous electrowinning of zinc* - Hydrometallurgy 54, 91–106, 2000.

Sepulveda, J. E.; Herbst, J. A., A Population Balance Approach to the Modeling of Multistage Continuous Leaching Systems, AIChE Symposium Series, No. 173, Vol. 74, 41 – 65, 1978.

Sofekun, O. A.; Doraiswamy, L. K. – *High-temperature oxidation of zinc sulfide: kinetic modeling under conditions of strict kinetic control* – Ind. Eng. Chem. Res. 35 (1996) 3163 – 3170.

Souza, A.D.; da Silva, C.A.; Leão, V.A. *Cinética de lixiviação dos concentrados de zinco utilizados na Votorantim Metais*. Tese de Doutorado, UFOP, 112 pp., 2007.

Verbaan, B.; Crundwell, F. K. *An electrochemical model for the leaching of a sphelrite concentrate*, Hydrometallurgy, 16(1986), 345 – 359.

Vogel, A.I. - *Vogel's textbook of macro and semimicro qualitative inorganic analysis* – 5ª edição. Longman, 1979.

Votorantim. www.votorantim.com.br, Acesso: Outubro 2009.

Wadsworth, M. E., Hydrometallurgical Processes, In: **Sohn, H. Y., Wadsworth, M. E.** (Ed.) *Rate Processes of Extractive Metallurgy*, Plenum Press, New York, p. 133-186, 1979.

Weisener, C.G.; Smart, R.St.C.; Gerson, A.R. - *Kinetics and mechanism of the leaching of low Fe sphalerite* - *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 67 (5), 823–830, 2003.

Weisener, C.G.; Smart, R.St.C.; Gerson, A.R. - *A comparison of the kinetics and mechanism of acid leaching of sphalerite containing low and high concentrations of iron* - *International Journal of Mineral Processing* 74, 239–249, 2004.

Wen, C. Y. – *Noncatalytic Heterogeneous Solid Fluid Reaction Models*, *Ind. Eng. Chem*, 60, 34-54 (1968).

Xia, D.K.; Pickles, C.A. - *Kinetics of zinc ferrite leaching in caustic media in the deceleratory period* - *Minerals Engineering* 12 (6), 693– 700, 1999.

ANEXO A1
ADSORÇÃO GASOSA EM SÓLIDOS

A1.1. TEORIA BET (*Lowell e Shields, 1984*)

Durante o processo de adsorção física, a pressões relativas muito baixas, os primeiros sítios a serem recobertos são os mais energéticos. Em superfícies constituídas de heteroátomos, tais como sólidos orgânicos e materiais impuros, ocorrerão variações no potencial de adsorção dependendo da natureza dos átomos ou grupos funcionais expostos na superfície.

O primeiro recobrimento dos sítios mais energéticos, à medida que a pressão relativa aumenta, não implica que não ocorra adsorção nos sítios de menor potencial. Esse recobrimento preferencial pressupõe que o tempo de residência médio das moléculas adsorvidas fisicamente é maior nos sítios mais energéticos. À proporção que a pressão se eleva, a superfície se torna progressivamente recoberta e a probabilidade de uma molécula gasosa colidir com outra já adsorvida aumenta. Torna-se claro que, antes do completo recobrimento da superfície, começará a formação de uma segunda camada adsorvida e de outras superiores. Na realidade, não existe pressão em que a superfície é coberta completamente com uma monocamada fisicamente adsorvida. A teoria de Brunauer, Emmet e Teller (BET) torna-se efetiva porque ela permite a determinação experimental do número de moléculas necessárias para formar uma monocamada, embora o fato de que uma monocamada nunca seja formada.

Brunauer, Emmet e Teller estenderam a teoria cinética de Langmuir para uma adsorção em multicamada. A teoria BET assume que as moléculas mais externas nas pilhas adsorvidas estão em equilíbrio dinâmico com o vapor. Uma vez que o equilíbrio é dinâmico, o verdadeiro local dos sítios superficiais recobertos por uma, duas ou mais camadas pode variar, mas o número de moléculas em cada camada permanecerá constante.

O equacionamento da teoria BET tem sua origem na teoria de Langmuir a qual é estendida para adsorção em multicamada. O formato final da equação BET está apresentado na Equação A.1

$$\frac{1}{W \left[\left(\frac{P_0}{P} \right) - 1 \right]} = \frac{1}{W_m C} + \frac{C-1}{W_m C} \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad (\text{A.1})$$

em que:

- W – massa adsorvida
- W_m – massa adsorvida em uma monocamada completa
- P – pressão do adsorvato
- P_0 – pressão de vapor de saturação no equilíbrio do adsorvato ($P_0 = 709,57$ mmHg – calculado pelo programa do equipamento)
- C – constante.

Se a adsorção ocorre nos poros, limitando o número de camadas (n), a equação BET se transforma na Equação A.2.

$$\frac{W}{W_m} = \frac{C}{\left[\left(\frac{P_0}{P} \right) - 1 \right]} \times \frac{\left[1 - (n+1) \left(\frac{P}{P_0} \right)^n + n \left(\frac{P}{P_0} \right)^{n+1} \right]}{\left[1 + (C-1) \frac{P}{P_0} - C \left(\frac{P}{P_0} \right)^{n+1} \right]} \quad (\text{A.2})$$

A Equação A.2 se reduz à Equação A.1 quando $n = \infty$ e à equação de Langmuir quando $n = 1$.

A determinação da área superficial, a partir da teoria BET, é uma aplicação direta da Equação A.1. Um gráfico de $1/[W(P_0/P)-1]$ versus P/P_0 resultará, geralmente, em uma linha reta na faixa $0,05 \leq P/P_0 \leq 0,35$ (Fig. A.1).

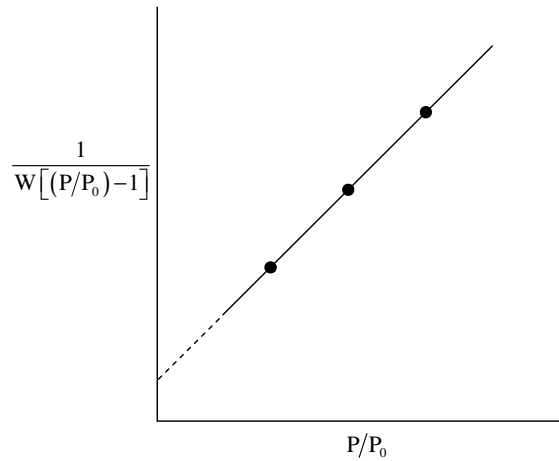


Figura A.1. Linearização da equação BET.

A inclinação α e o intercepto β da curva BET são:

$$\alpha = \frac{C-1}{W_m C} \quad (\text{A.3})$$

$$\beta = \frac{1}{W_m C} \quad (\text{A.4})$$

Resolvendo e isolando as constantes W_m e C , nas equações precedentes, obtêm-se as seguintes expressões:

$$W_m = \frac{1}{\alpha + \beta} \quad (\text{A.5})$$

$$C = \frac{\alpha}{\beta} + 1 \quad (\text{A.6})$$

A área superficial total pode ser calculada a partir da Equação A.7.

$$S_t = \frac{W_m \bar{N} A}{\bar{M}} \times 10^{-20} \quad (\text{A.7})$$

em que:

- \bar{N} – número de Avogadro ($6,02 \times 10^{23}$ moléculas por mol)
- A – área transversal do adsorvato ($A = 16,2 \text{ \AA}^2$ para o nitrogênio)
- \bar{M} – massa molar do adsorvato ($\bar{M} = 14 \text{ g/mol}$ para o nitrogênio).

A área superficial específica pode ser determinada dividindo-se S_t pela massa da amostra.

A1.2. CURVAS LINEARIZADAS

Na Figura A.1 estão apresentadas as curvas linearizadas pela equação BET das amostras de concentrado ustulado.

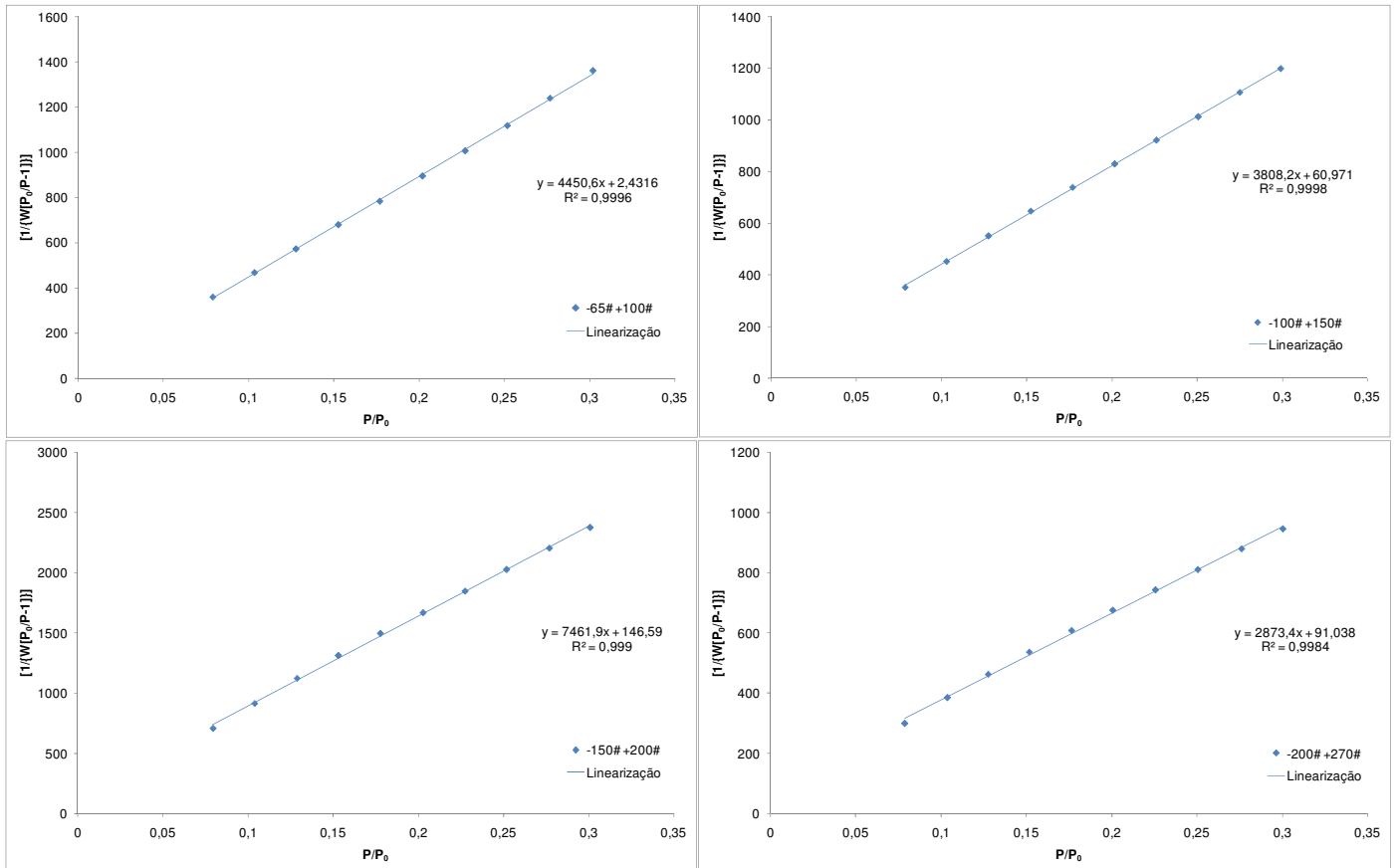


Figura A.1. Curvas de linearização da teoria BET para amostras de concentrados ustulados com granulometrias diferentes.

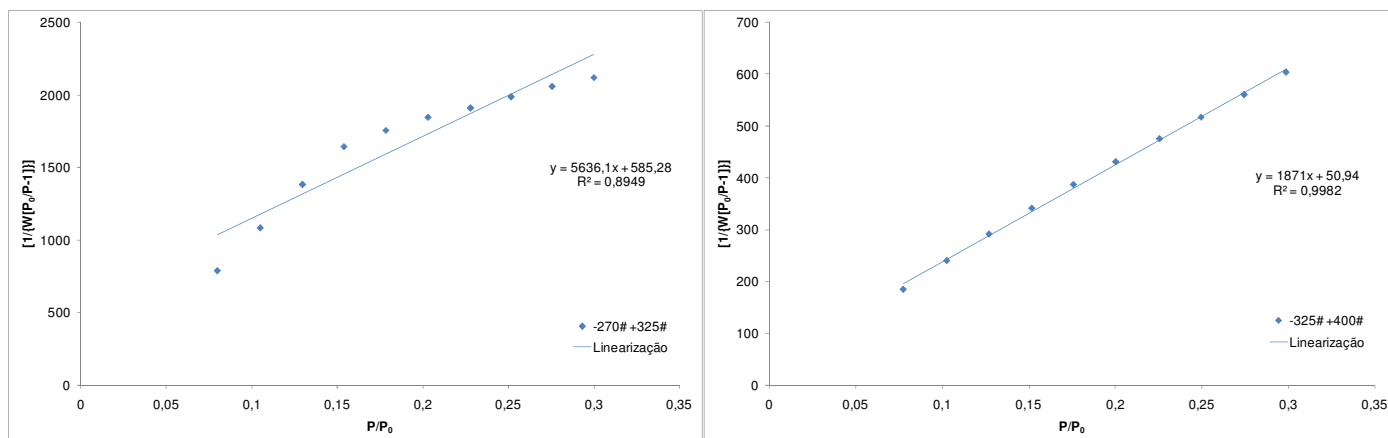


Figura A.2 (cont.). Curvas de linearização da teoria BET para amostras de concentrados ustulados com granulometrias diferentes.

Na Figura A.3 encontram-se as duas regiões distintas obtidas pela linearização dos dados de adsorção da amostra com granulometria -270# +325#.

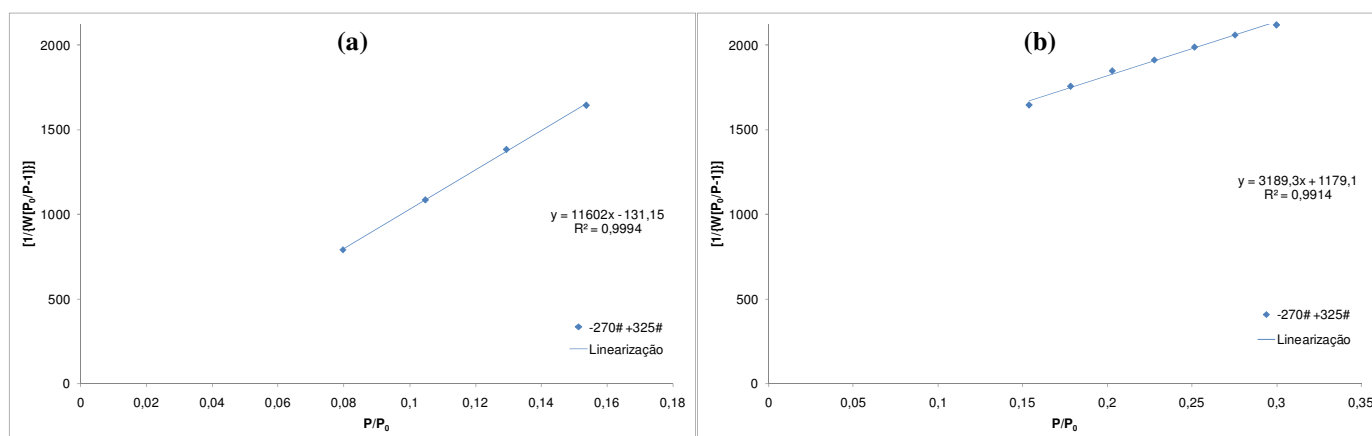


Figura A.3. Regiões linearizadas pela teoria BET da amostra ustulada -270# +325#. (a) 1ª Região com faixa $0,05 \leq P/P_0 \leq 0,15$, (b) 2ª Região com faixa $0,15 \leq P/P_0 \leq 0,35$.

ANEXO A2
REATOR DE VIDRO ISOTÉRMICO (DIMENSÕES)

Na Figura A.4 estão apresentadas as dimensões, em milímetros, do reator de vidro utilizado para os ensaios de lixiviação.

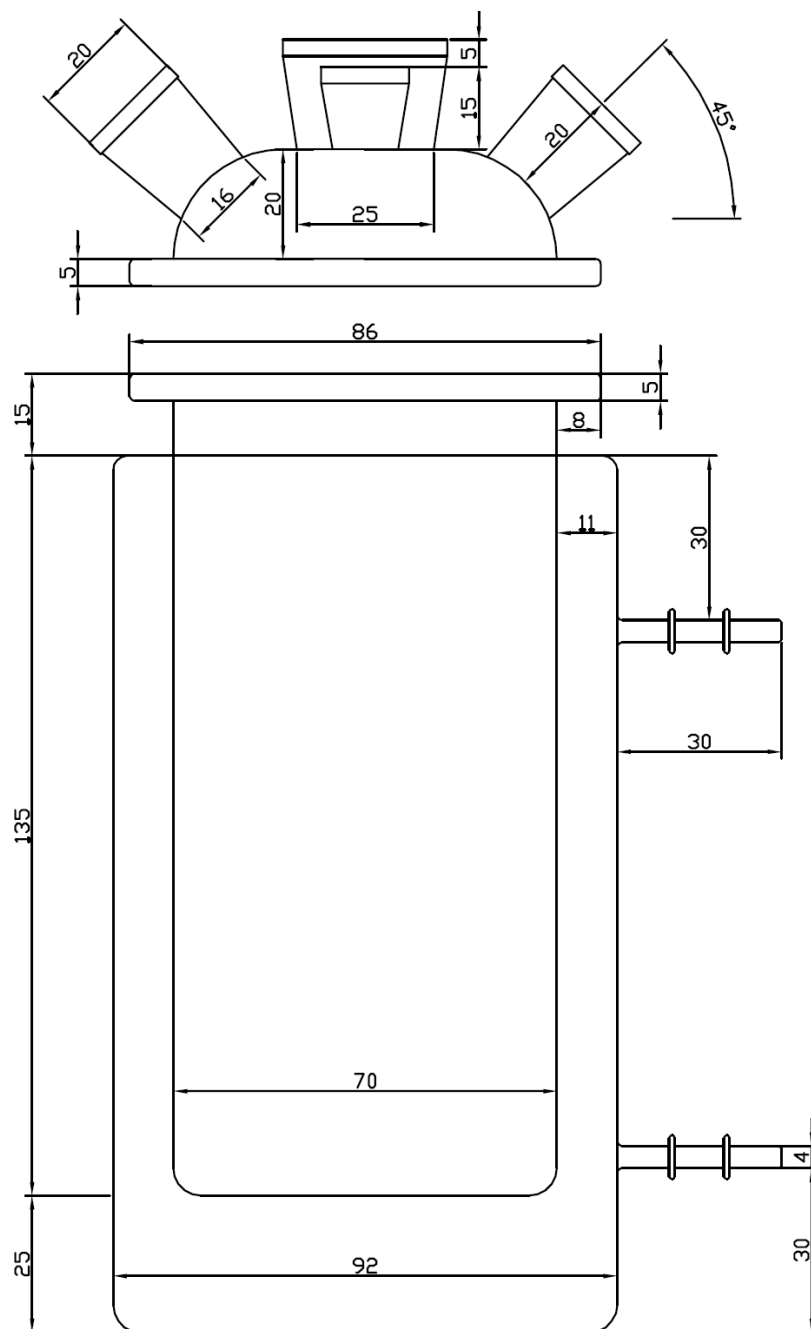
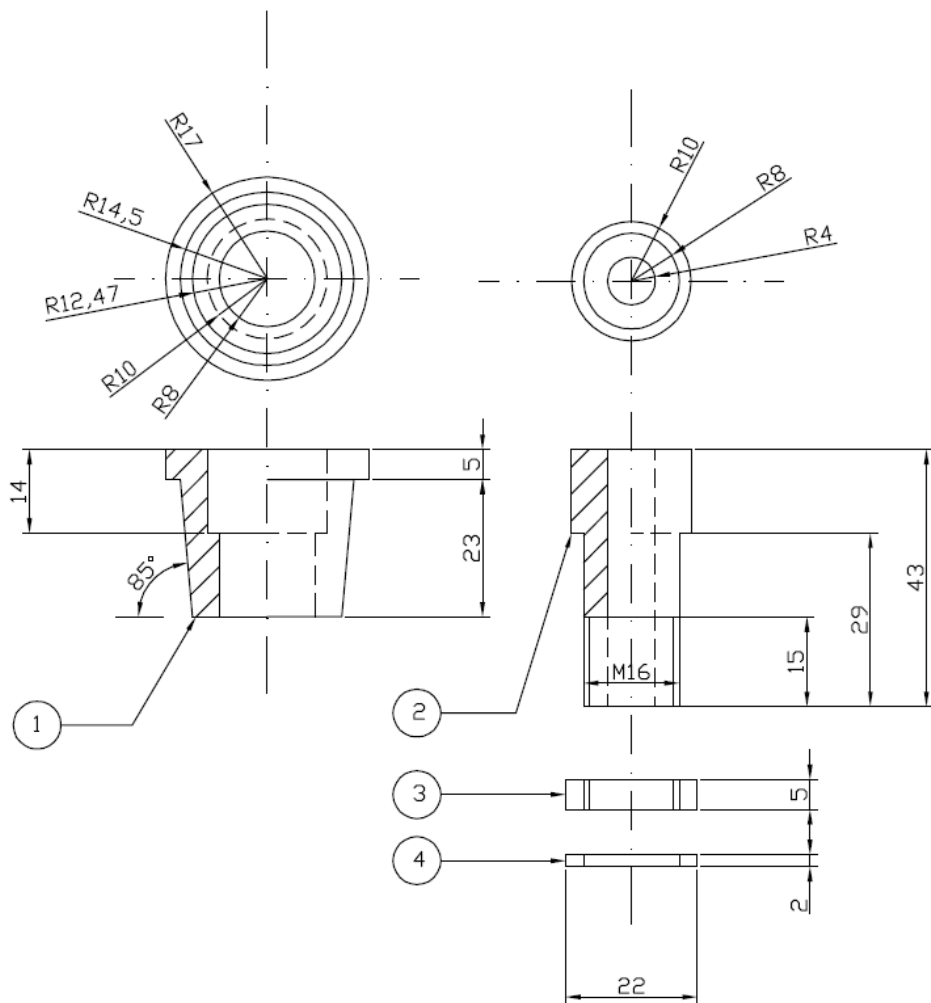


Figura A.4 – Dimensões, em milímetro, do reator de vidro para testes de lixiviação

ANEXO A3

PROJETO DO ADAPTADOR REATOR/IMPELIDOR DE TEFLON



No.	Denominação	QTE.	Material
1	Corpo Inferior	1	Teflon
2	Corpo Superior	1	Teflon
3	Parca	3	Teflon
4	Arruela	2	Teflon

Escala 1:1

Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG

Escola de Engenharia - Engenharia Química

Julio César Balarini

Data: 16/05/2006

Adaptador Reator/Impelidor

ANEXO A4
CURVAS CINÉTICAS

A4.1 – EXPERIMENTO A114

- *Condições Experimentais*
 - Granulometria – -60# +100#
 - Concentração do ácido – 6 g.L⁻¹
 - Temperatura – 30°C
 - Intensidade de agitação – 840 rpm

Modelo do Núcleo em Diminuição

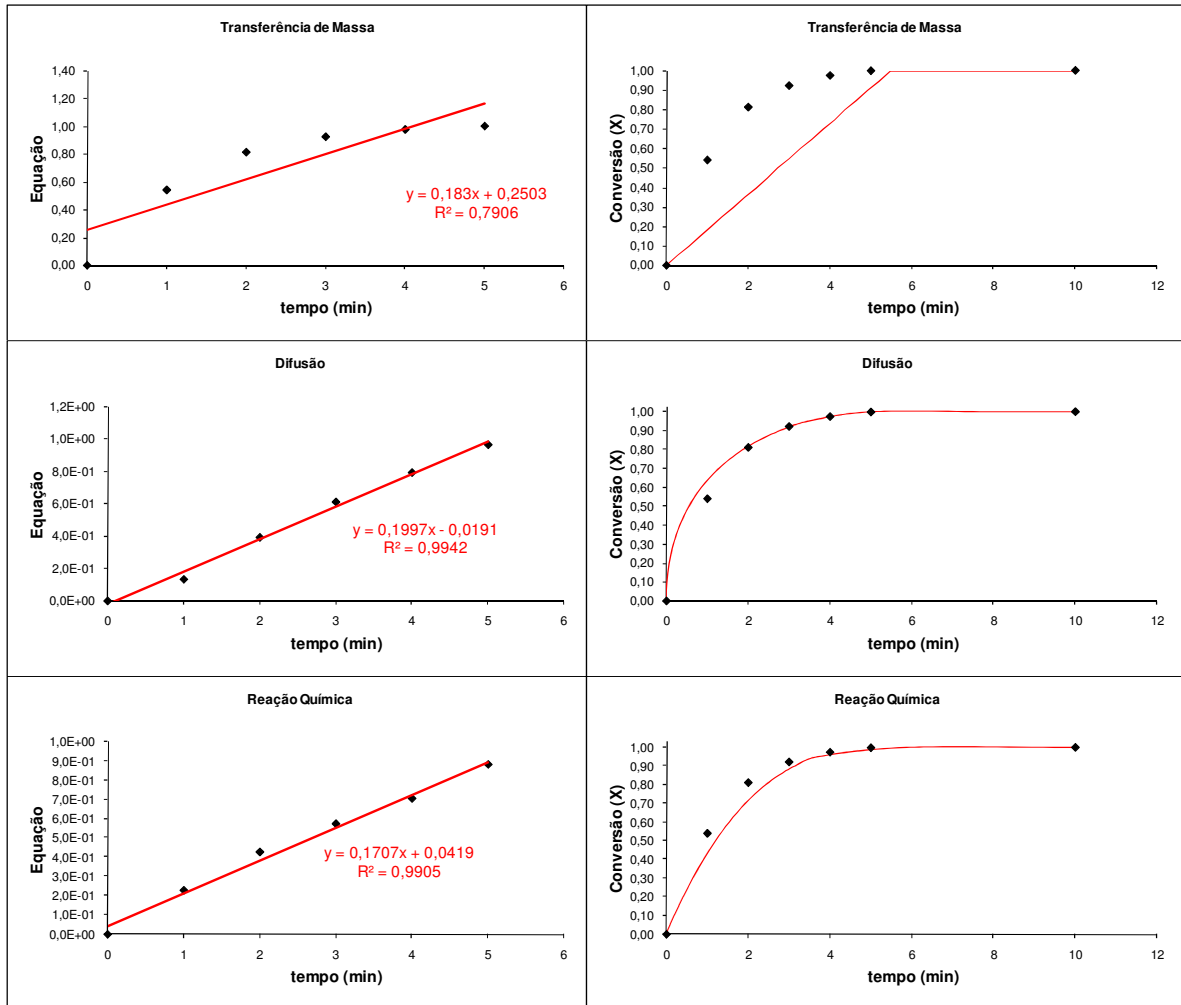


Figura A5. Verificação do Modelo do Núcleo em Diminuição aos dados do Experimento A114.

Modelo da Conversão Progressiva

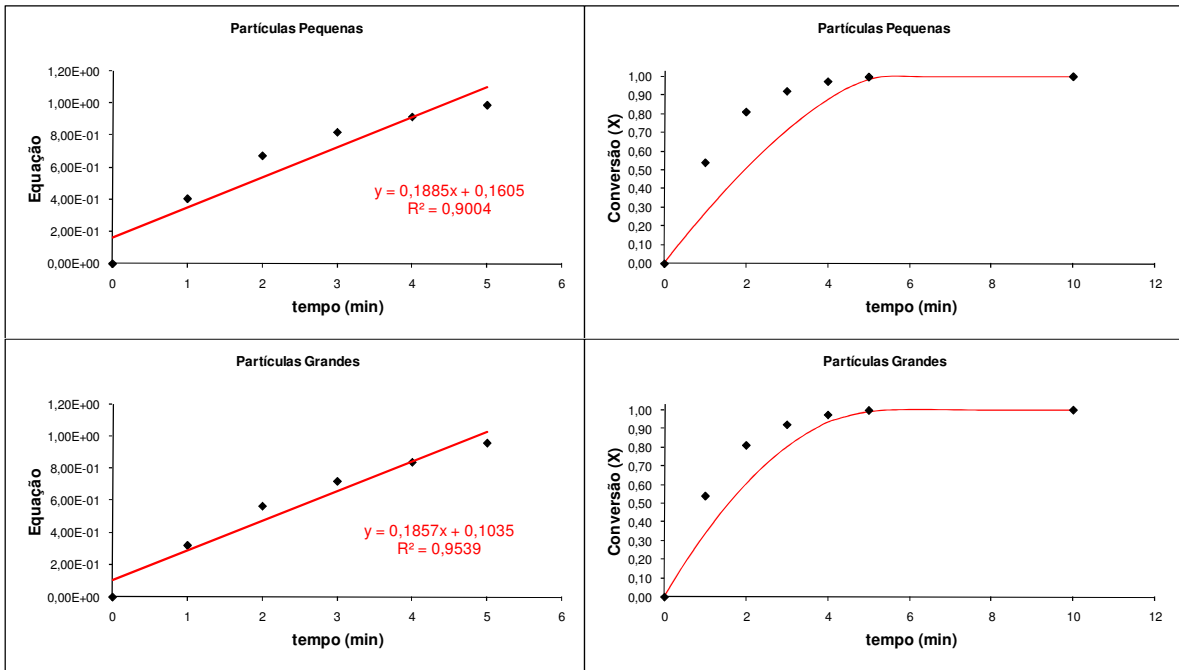


Figura A.6. Verificação do Modelo da Conversão Progressiva aos dados do Experimento A114.

Modelo em Série

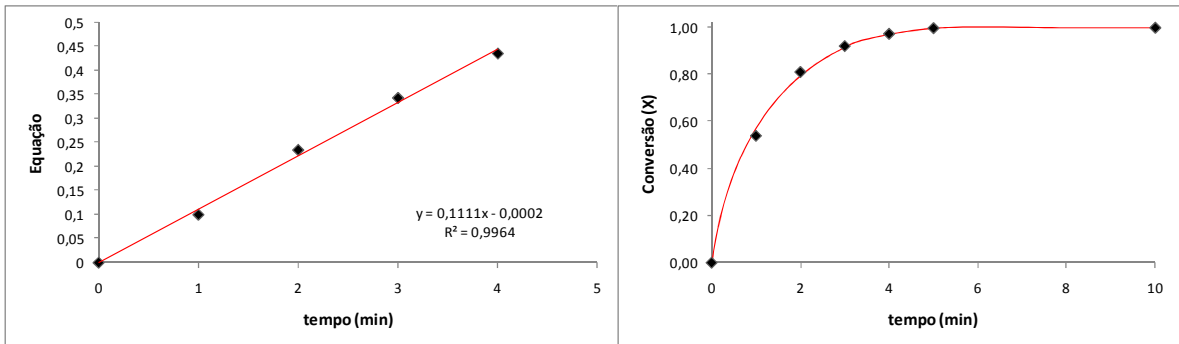


Figura A.7. Verificação do Modelo em Série aos dados do Experimento A114.

ANEXO A4.2 – EXPERIMENTO A214

- *Condições Experimentais*
 - Granulometria – -60# +100#
 - Concentração do ácido – 6 g.L⁻¹
 - Temperatura – 40°C
 - Intensidade de agitação – 840 rpm

Modelo do Núcleo em Diminuição

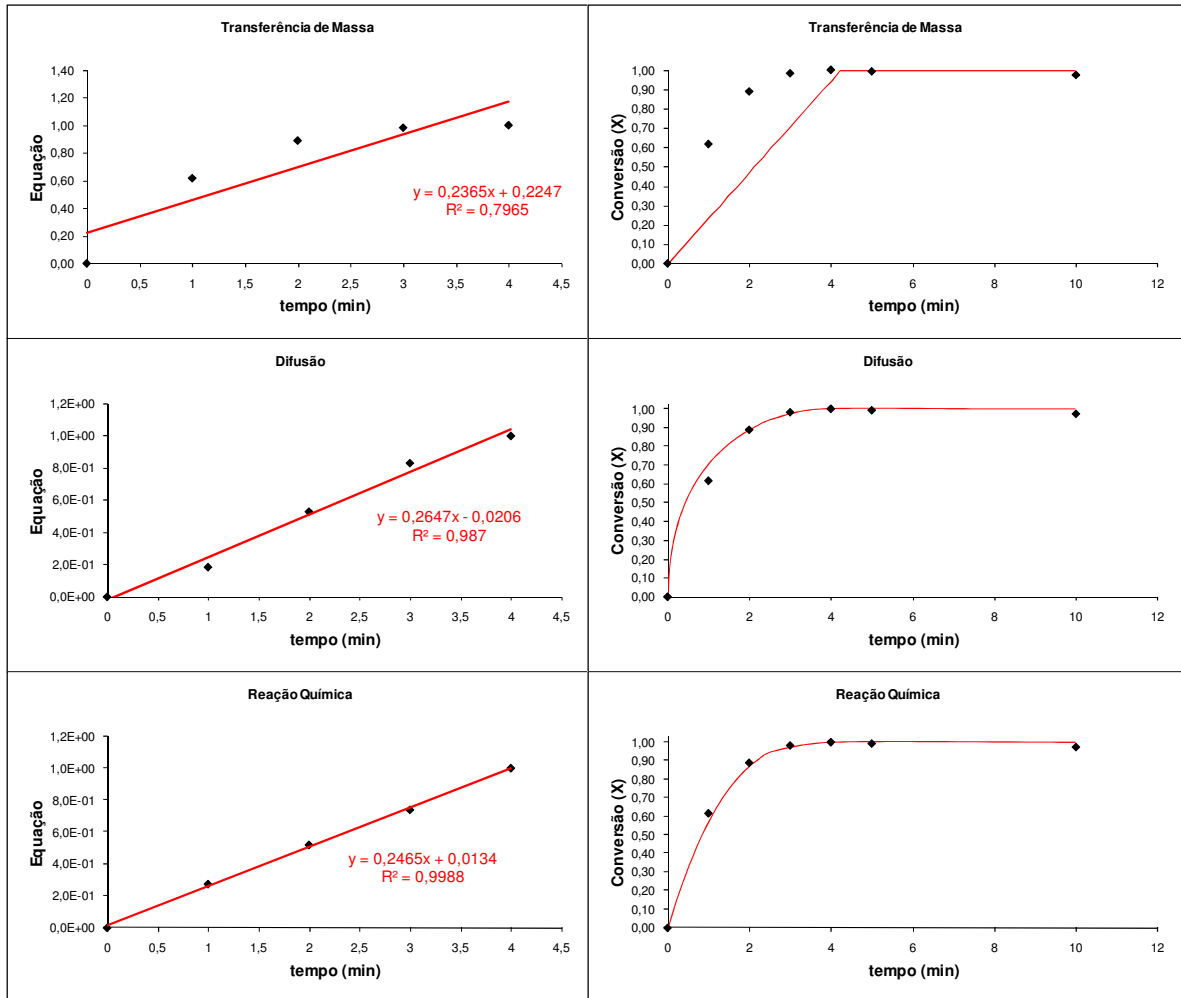


Figura A.8. Verificação do Modelo do Núcleo em Diminuição aos dados do Experimento A214.

Modelo da Conversão Progressiva

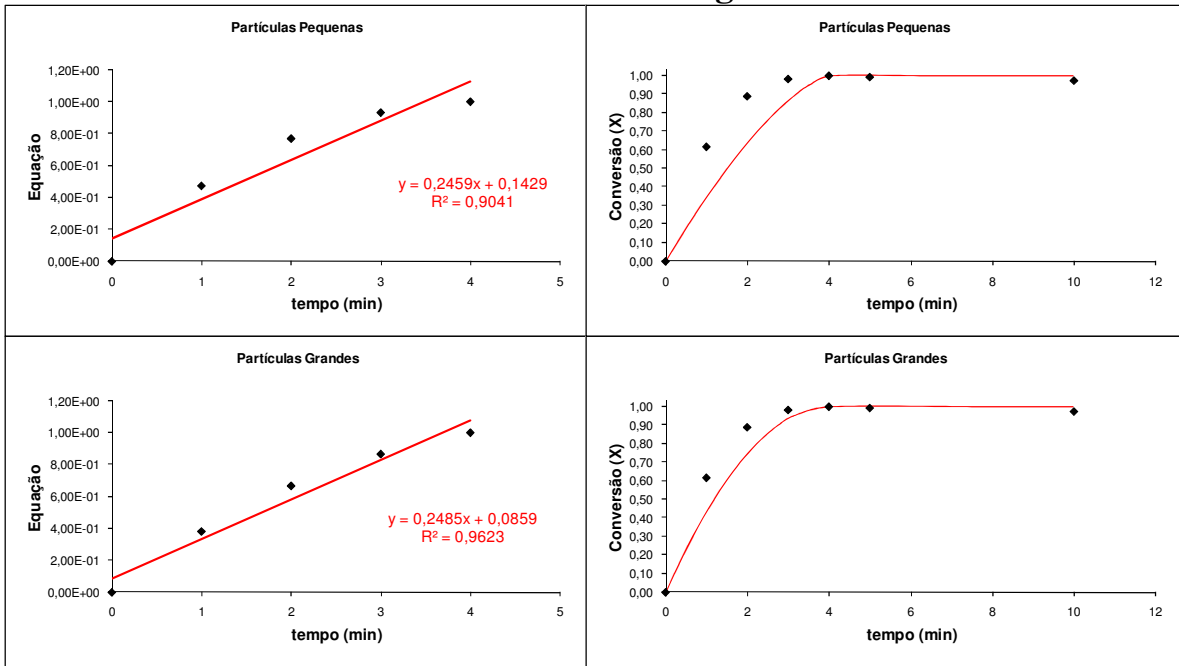


Figura A.9 Verificação do Modelo da Conversão Progressiva aos dados do Experimento A214.

Modelo em Série

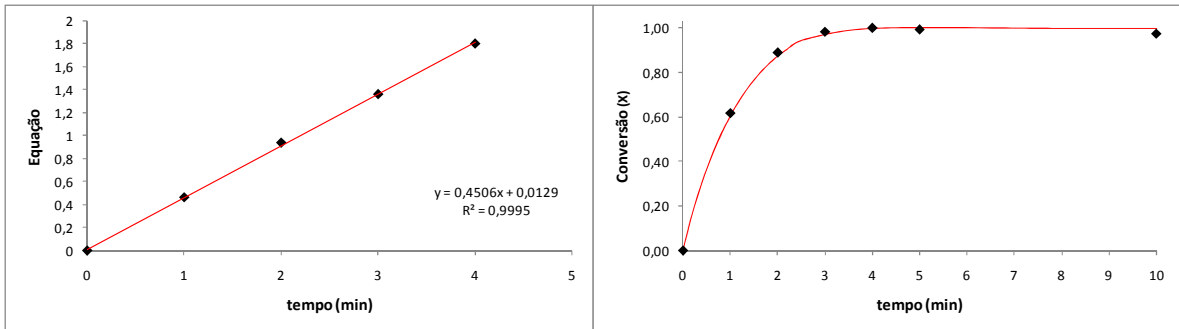


Figura A.10. Verificação do Modelo em Série aos dados do Experimento A214.

ANEXO A4.3 – EXPERIMENTO A314

- *Condições Experimentais*
 - Granulometria – -60# +100#
 - Concentração do ácido – 6 g.L⁻¹
 - Temperatura – 50°C
 - Intensidade de agitação – 840 rpm

Modelo do Núcleo em Diminuição

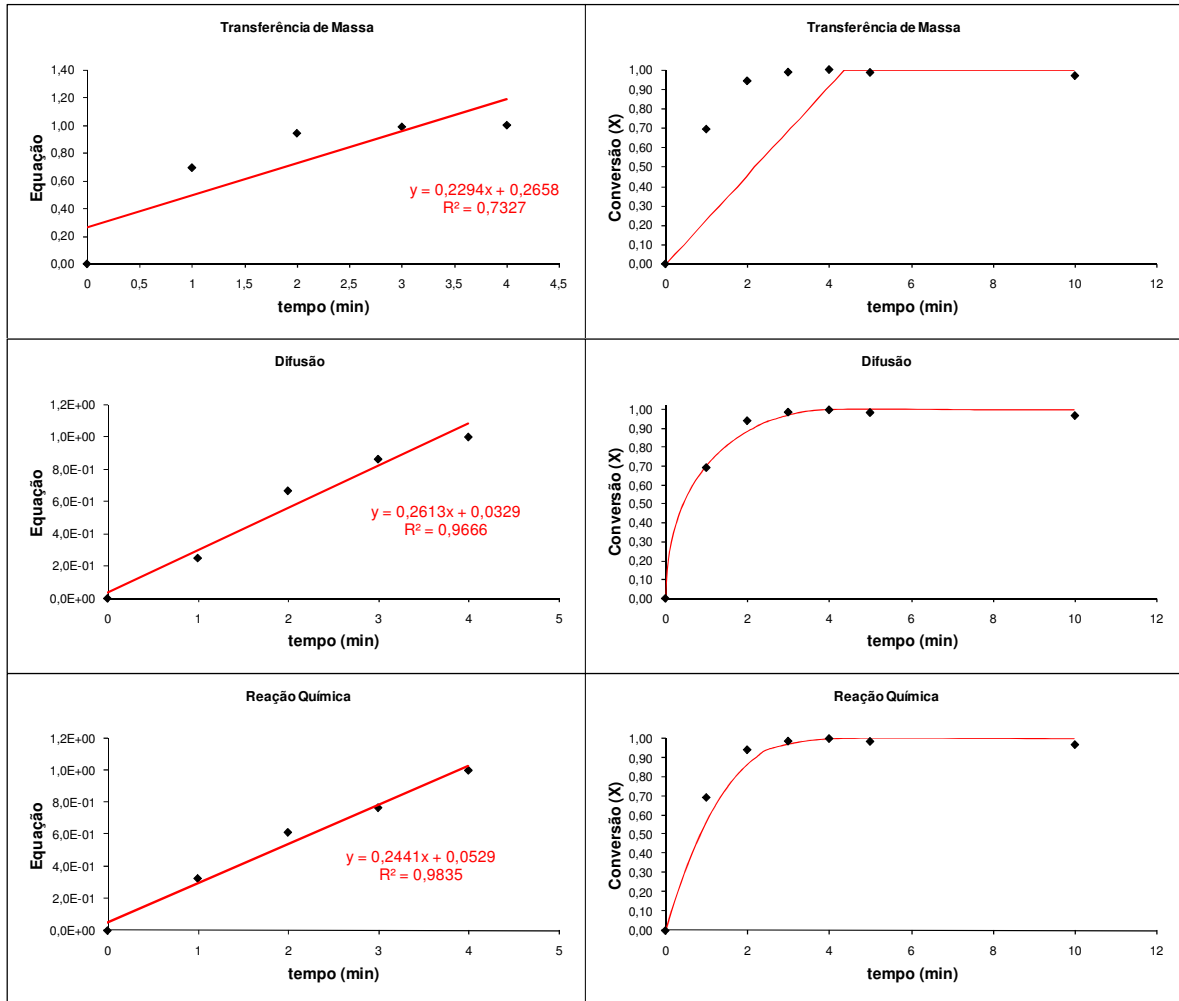


Figura A.11. Verificação do Modelo do Núcleo em Diminuição aos dados do Experimento A314.

Modelo da Conversão Progressiva

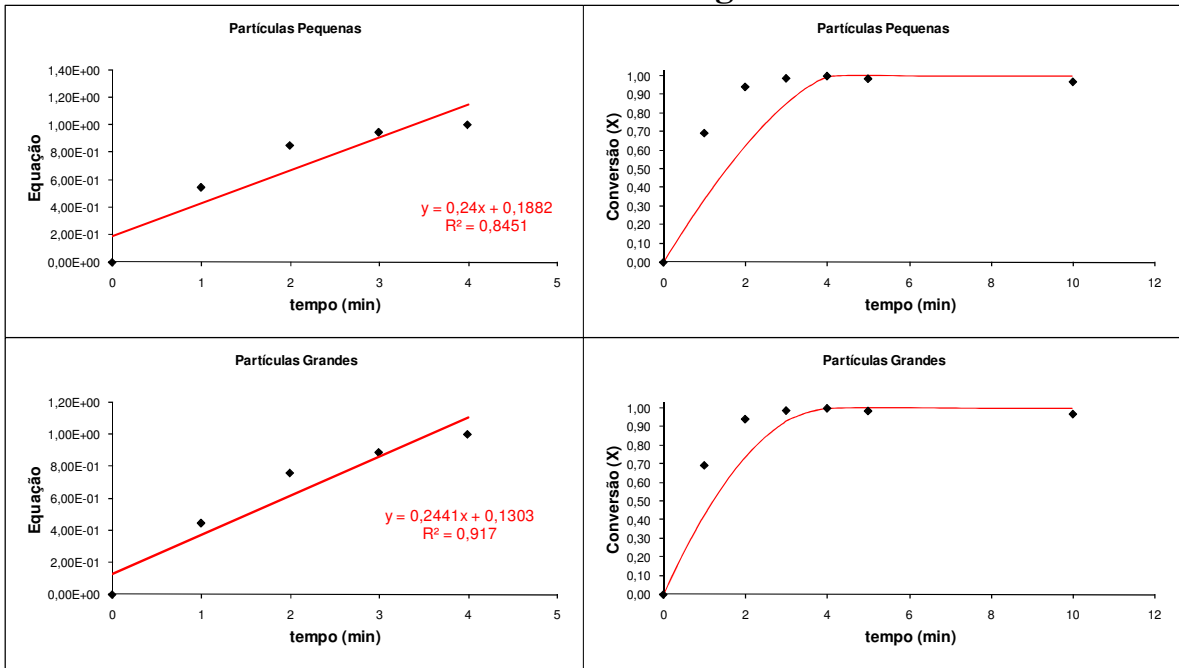


Figura A.12. Verificação do Modelo da Conversão Progressiva aos dados do Experimento A314.

Modelo em Série

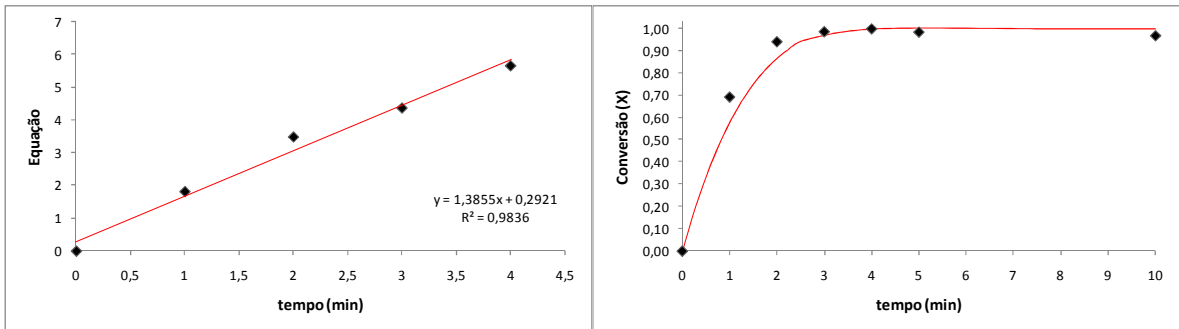


Figura A.13. Verificação do Modelo em Série aos dados do Experimento A314.

ANEXO A4.4 – EXPERIMENTO A414

- *Condições Experimentais*
 - Granulometria – -60# +100#
 - Concentração do ácido – 6 g.L⁻¹
 - Temperatura – 60°C
 - Intensidade de agitação – 840 rpm

Modelo do Núcleo em Diminuição

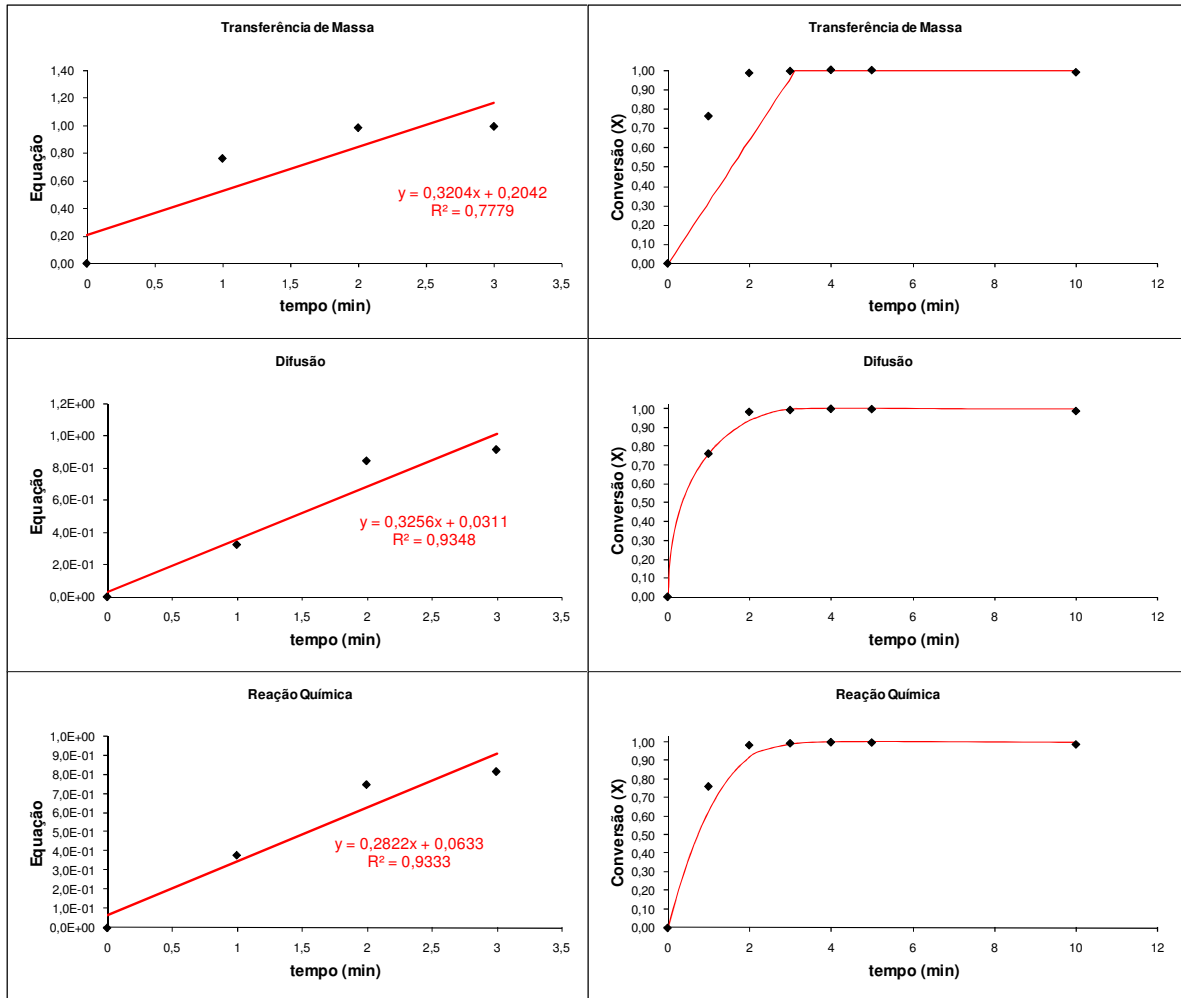


Figura A.14. Verificação do Modelo do Núcleo em Diminuição aos dados do Experimento A414.

Modelo da Conversão Progressiva

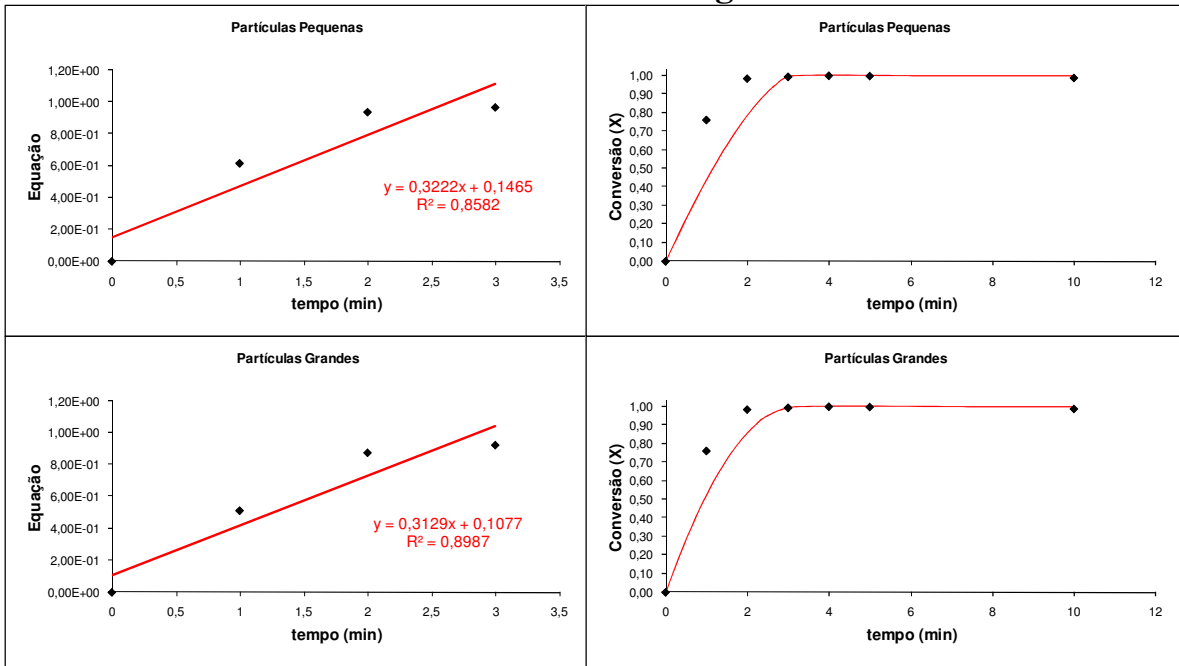


Figura A.15. Verificação do Modelo da Conversão Progressiva aos dados do Experimento A414.

Modelo em Série

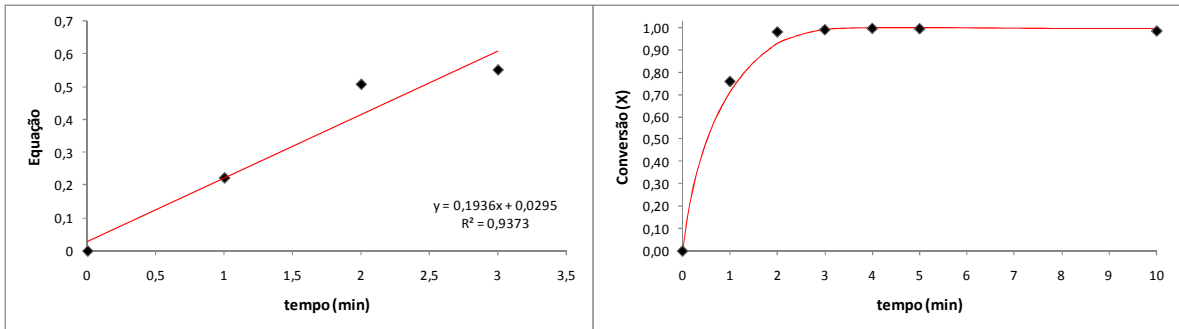


Figura A.16. Verificação do Modelo em Série aos dados do Experimento A414.

ANEXO A4.5 – EXPERIMENTO A514

- *Condições Experimentais*
 - Granulometria – -60# +100#
 - Concentração do ácido – 6 g.L⁻¹
 - Temperatura – 70°C
 - Intensidade de agitação – 840 rpm

Modelo do Núcleo em Diminuição

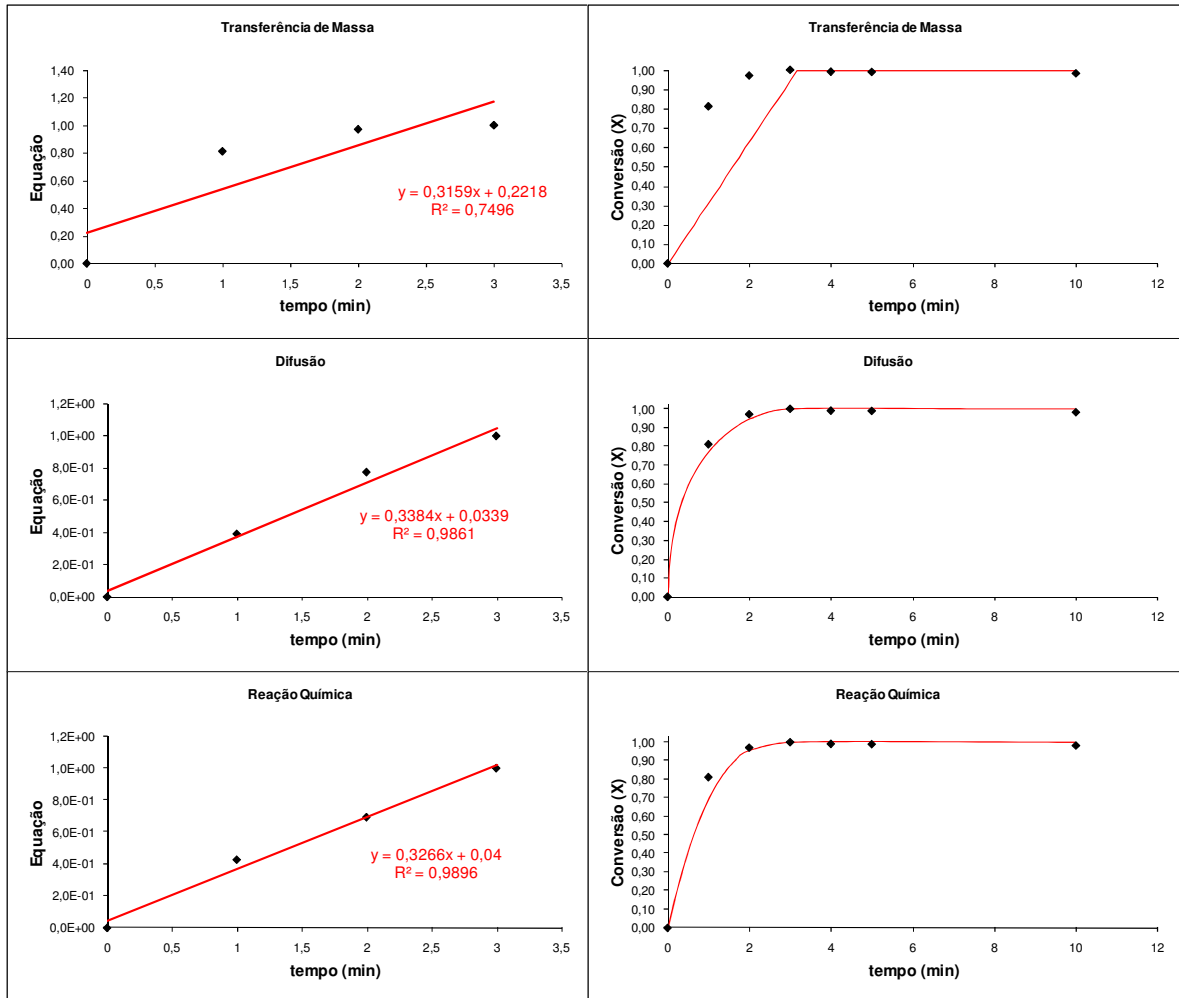


Figura A.17. Verificação do Modelo do Núcleo em Diminuição aos dados do Experimento A514.

Modelo da Conversão Progressiva

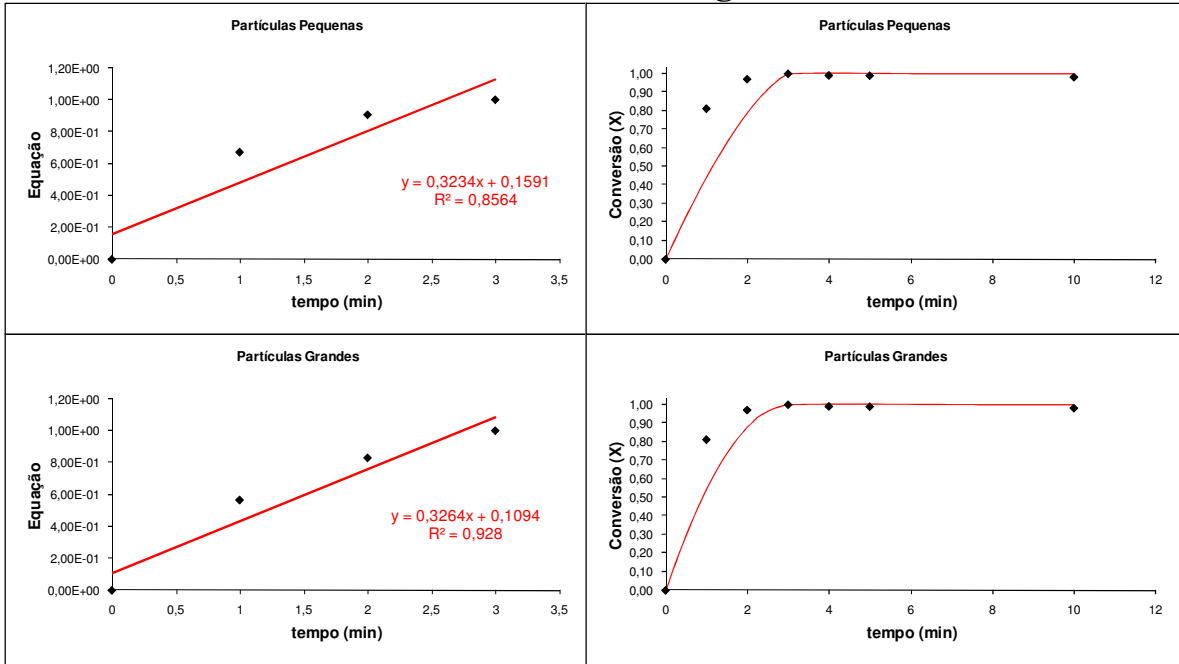


Figura A.18. Verificação do Modelo da Conversão Progressiva aos dados do Experimento A514.

Modelo em Série

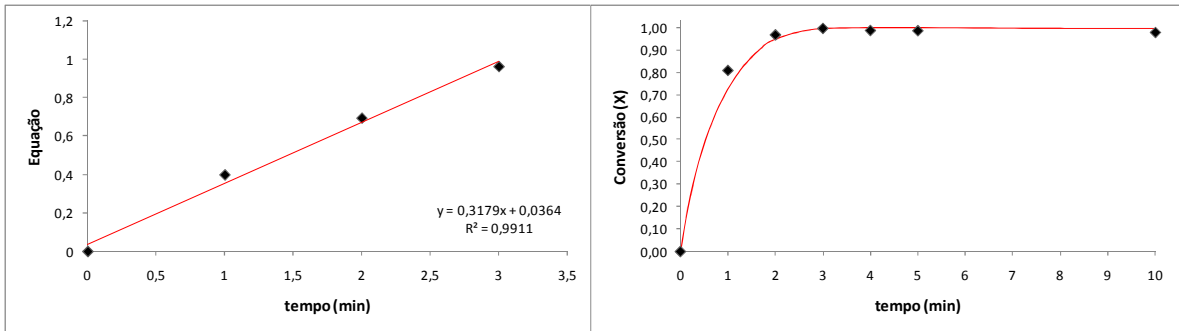


Figura A.19. Verificação do Modelo em Série aos dados do Experimento A514.

ANEXO A4.6 – EXPERIMENTO B114

- *Condições Experimentais*
 - Granulometria – -100# +150#
 - Concentração do ácido – 6 g.L⁻¹
 - Temperatura – 30°C
 - Intensidade de agitação – 840 rpm

Modelo do Núcleo em Diminuição

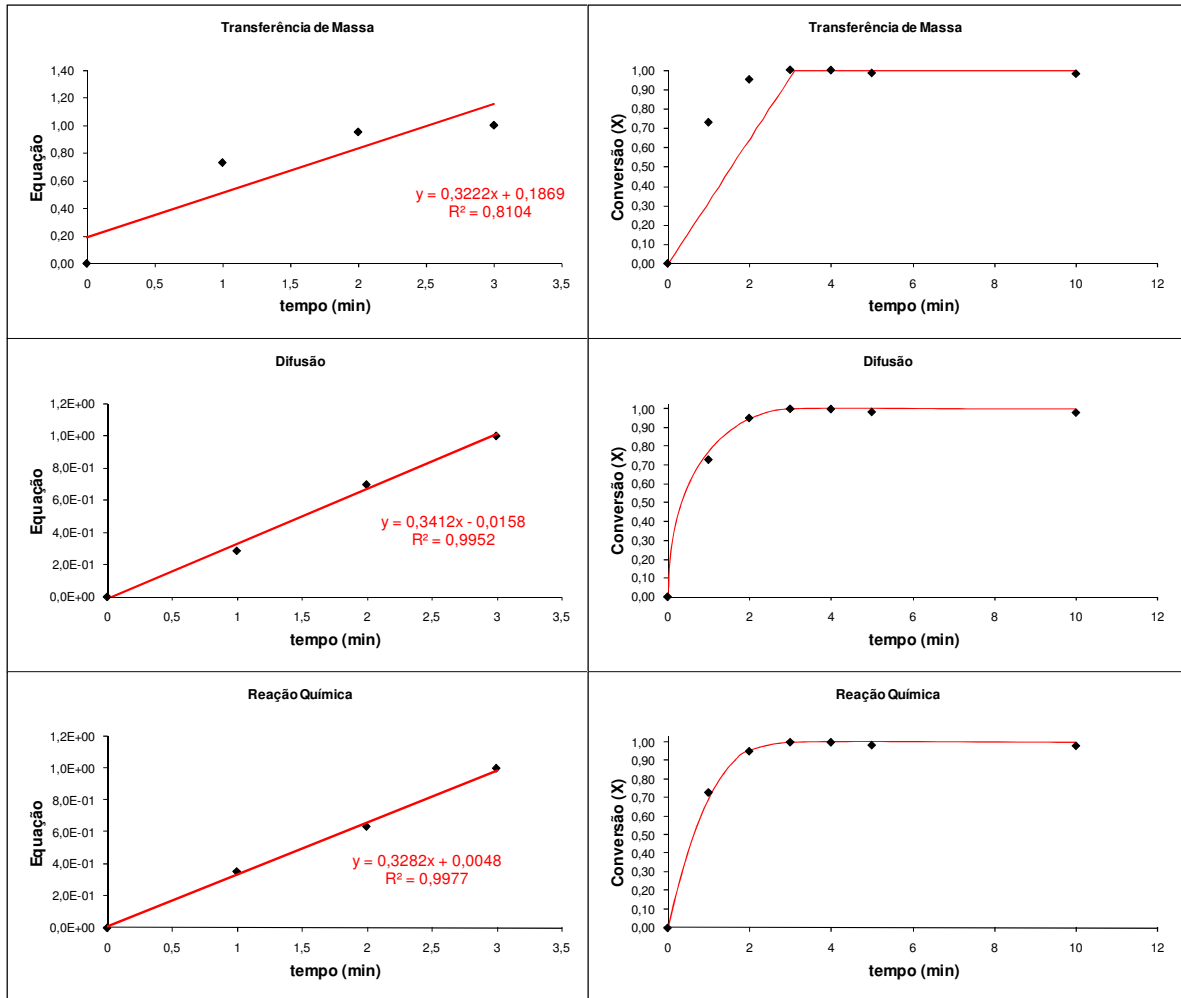


Figura A.20. Verificação do Modelo do Núcleo em Diminuição aos dados do Experimento B114.

Modelo da Conversão Progressiva

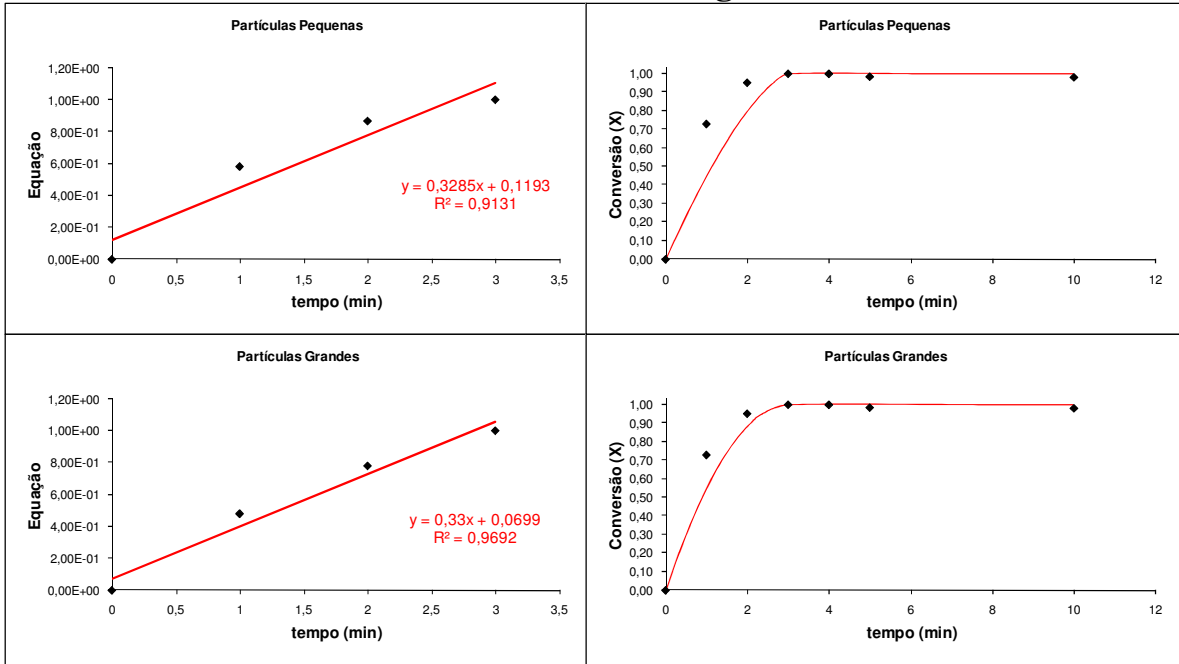


Figura A.21. Verificação do Modelo da Conversão Progressiva aos dados do Experimento B114.

Modelo em Série

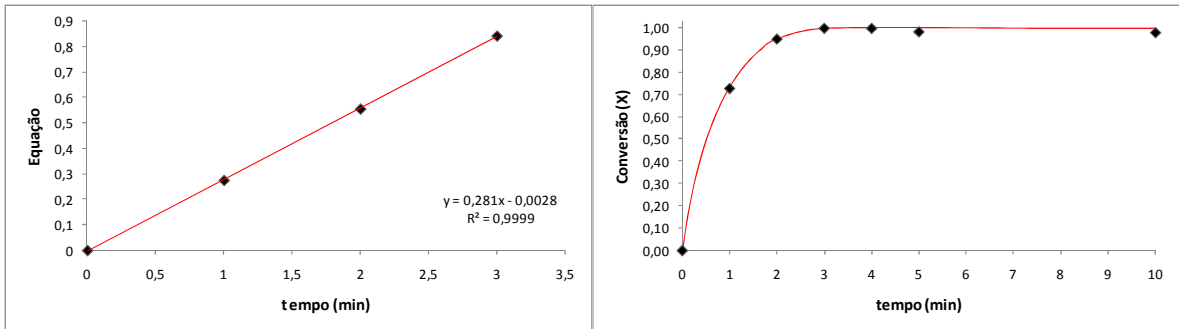


Figura A.22. Verificação do Modelo em Série aos dados do Experimento B114.

ANEXO A4.7 – EXPERIMENTO B124

- *Condições Experimentais*
 - Granulometria – -100# +150#
 - Concentração do ácido – 8 g.L⁻¹
 - Temperatura – 30°C
 - Intensidade de agitação – 840 rpm

Modelo do Núcleo em Diminuição

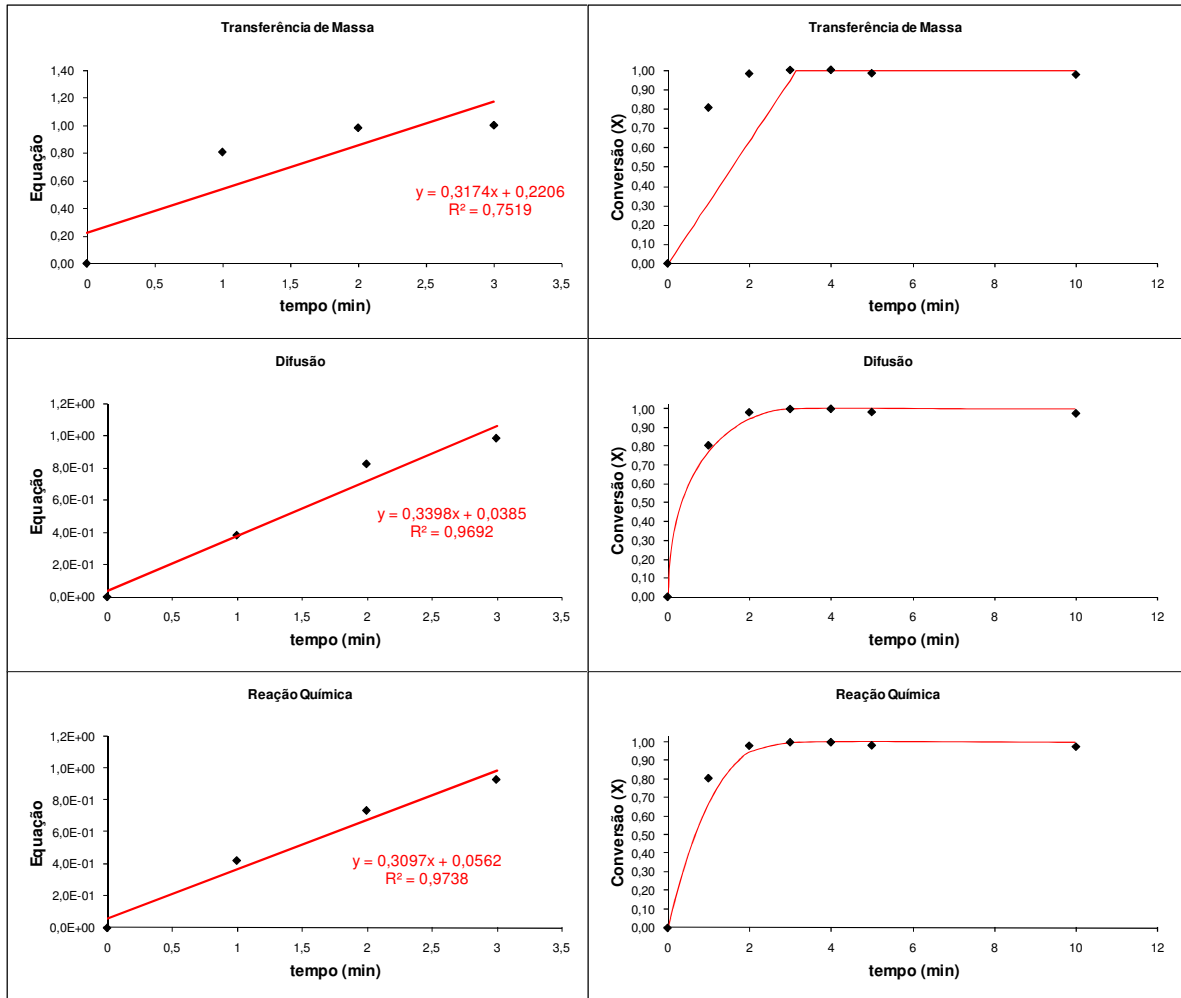


Figura A.23. Verificação do Modelo do Núcleo em Diminuição aos dados do Experimento B124.

Modelo da Conversão Progressiva

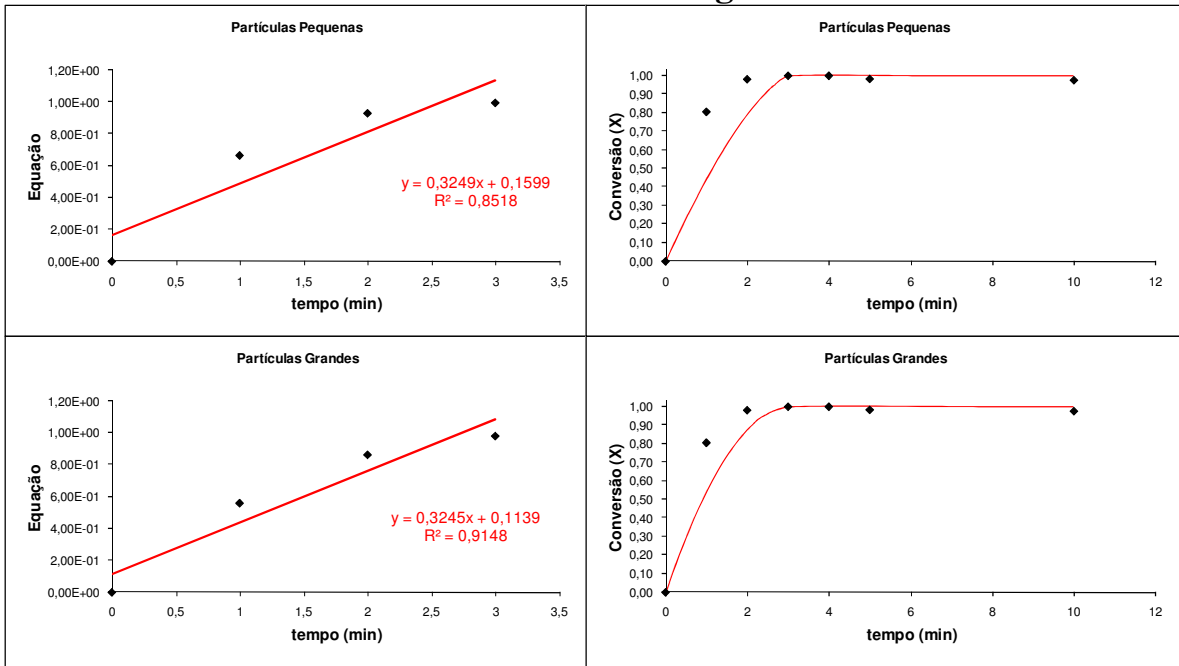


Figura A.27. Verificação do Modelo da Conversão Progressiva aos dados do Experimento B124.

Modelo em Série

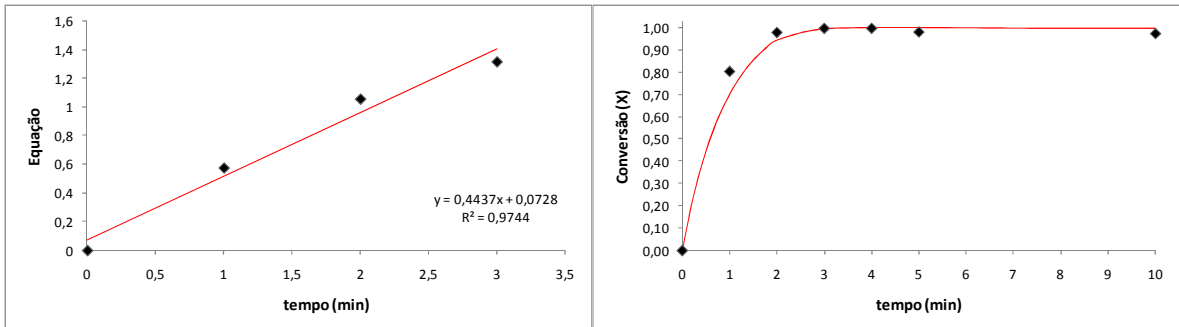


Figura A.28. Verificação do Modelo em Série aos dados do Experimento B124.

- *Condições Experimentais*
 - Granulometria – -100# +150#
 - Concentração do ácido – 10 g.L⁻¹
 - Temperatura – 30°C
 - Intensidade de agitação – 840 rpm

Modelo do Núcleo em Diminuição

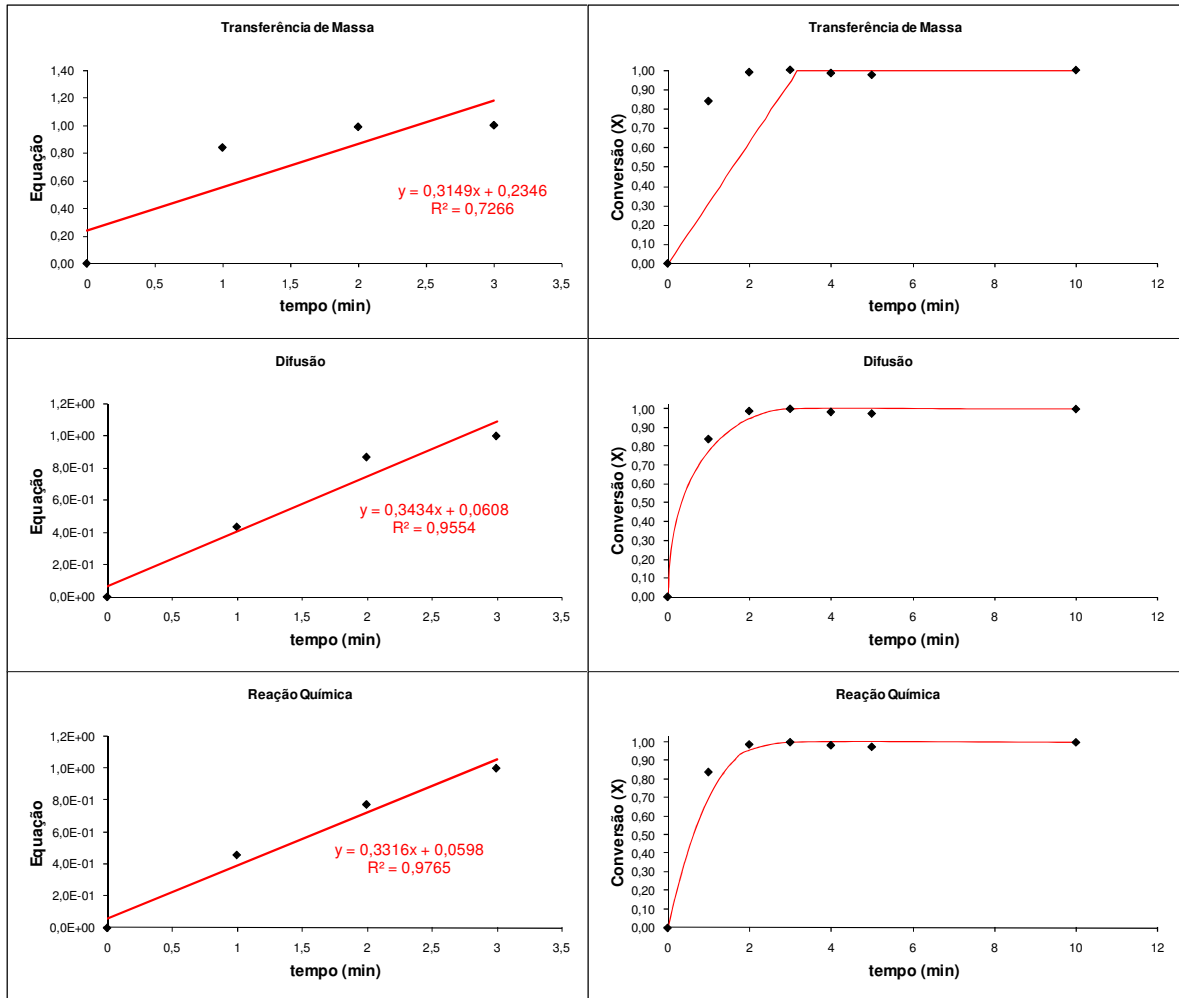


Figura A.29. Verificação do Modelo do Núcleo em Diminuição aos dados do Experimento B134.

Modelo da Conversão Progressiva

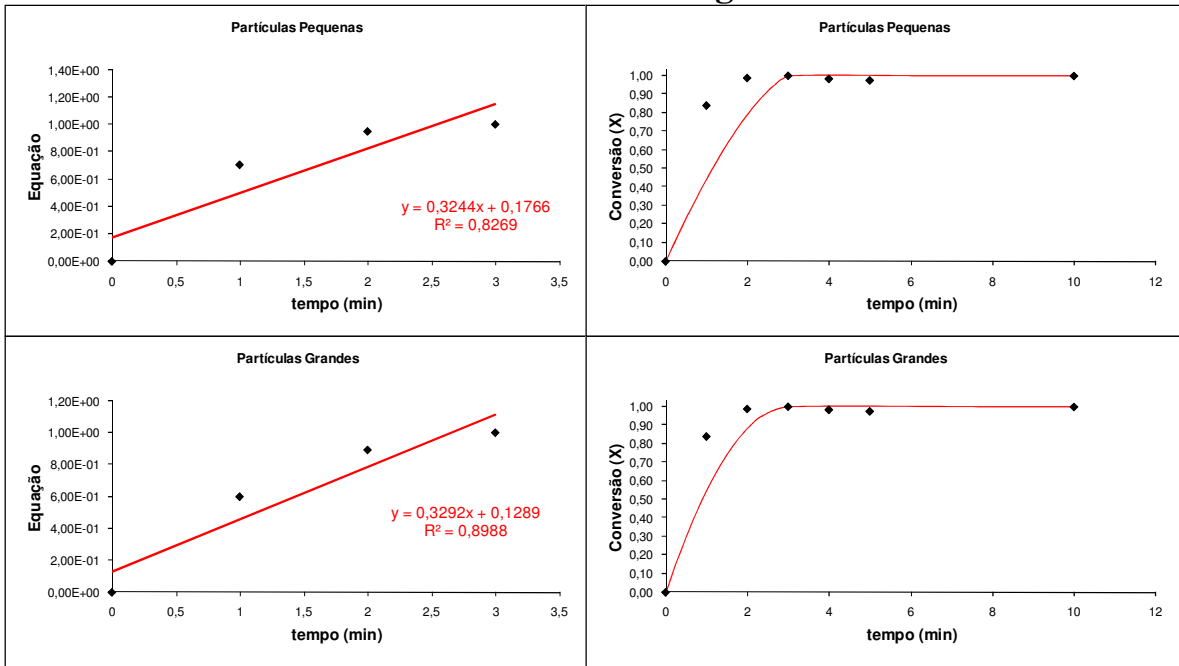


Figura A.30. Verificação do Modelo da Conversão Progressiva aos dados do Experimento B134.

Modelo em Série

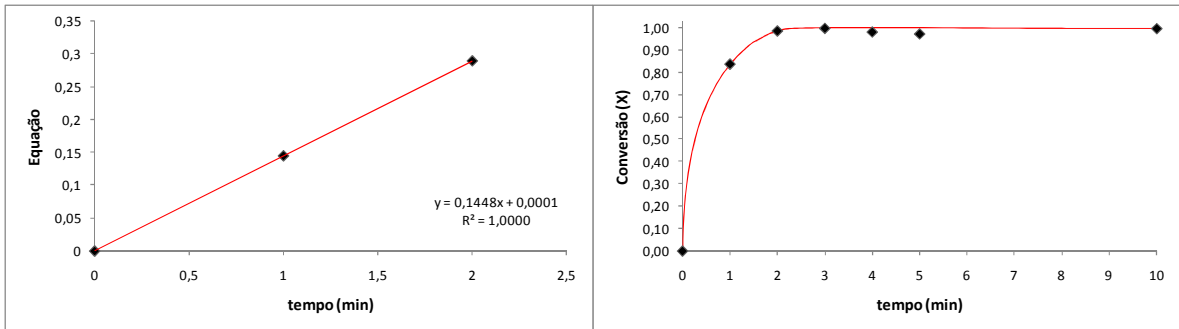


Figura A.31. Verificação do Modelo em Série aos dados do Experimento B134.

ANEXO A4.9 – EXPERIMENTO B144

- *Condições Experimentais*
 - Granulometria – -100# +150#
 - Concentração do ácido – 4 g.L⁻¹
 - Temperatura – 30°C
 - Intensidade de agitação – 840 rpm

Modelo do Núcleo em Diminuição

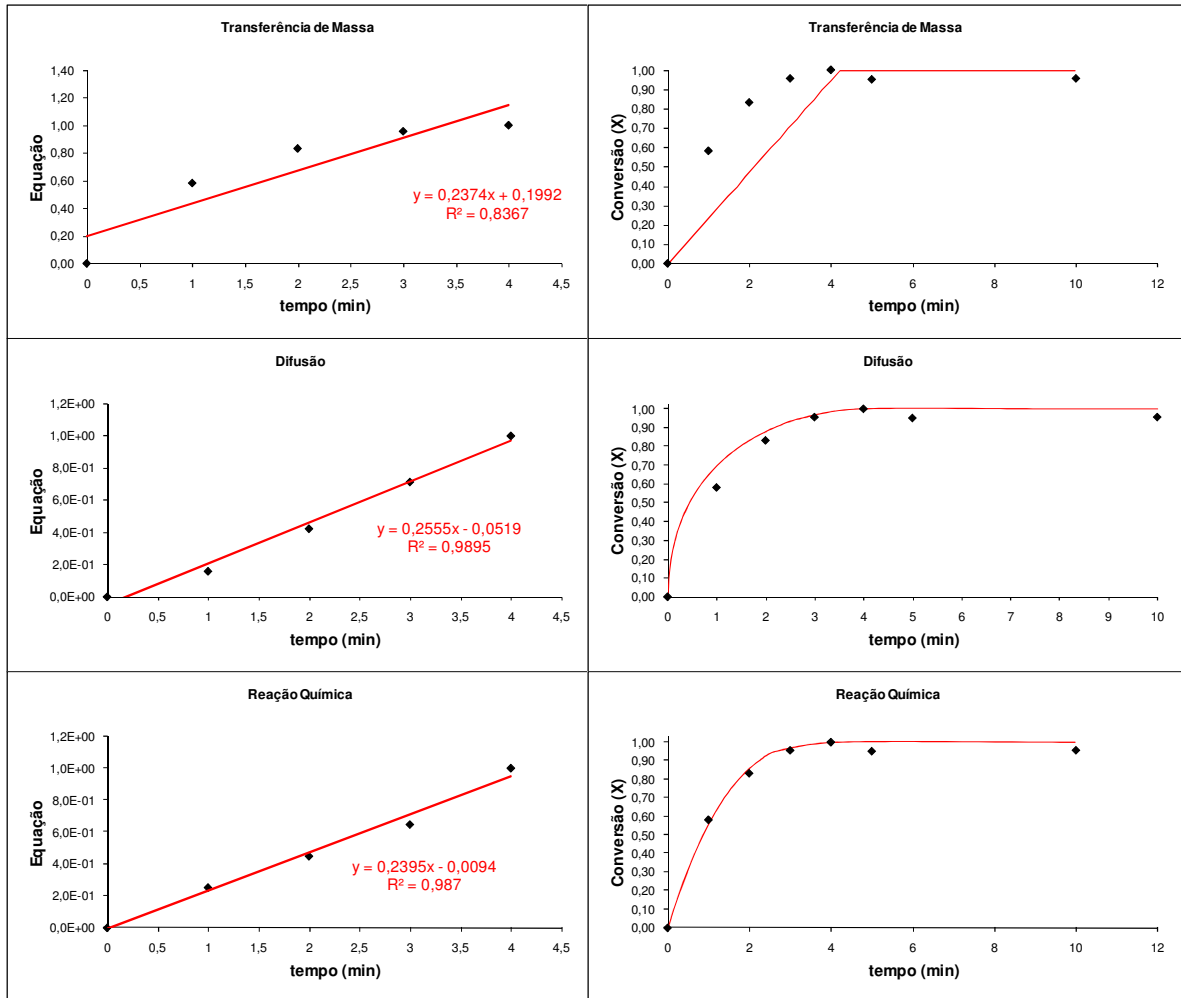


Figura A.32. Verificação do Modelo do Núcleo em Diminuição aos dados do Experimento B144.

Modelo da Conversão Progressiva

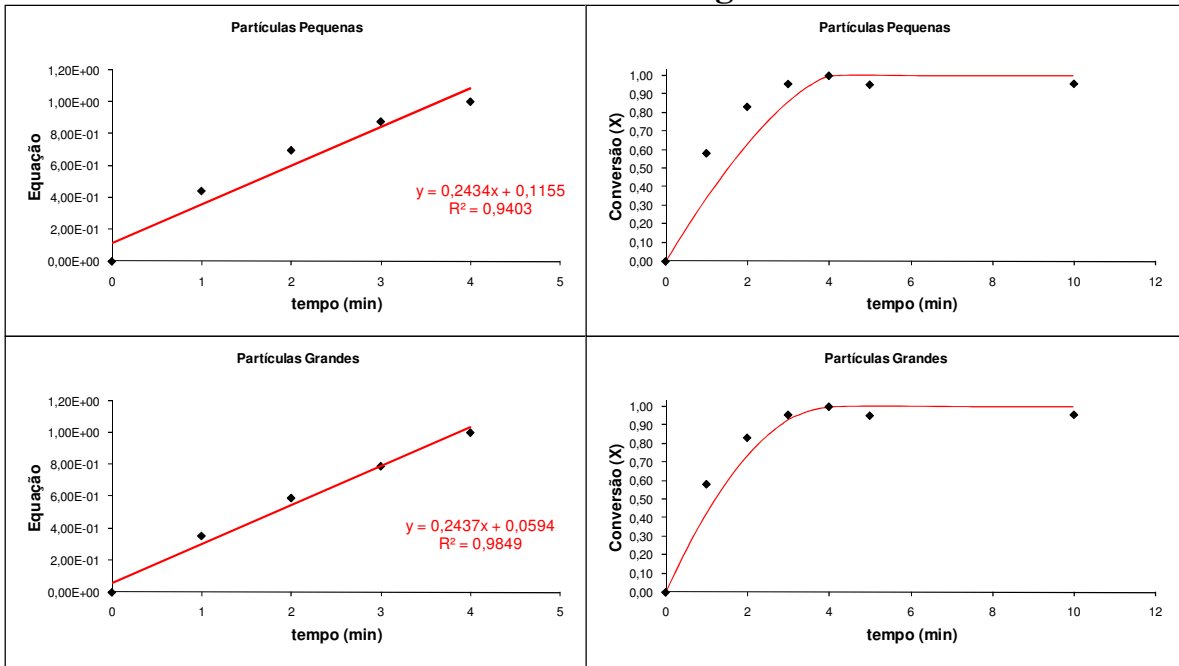


Figura A.33. Verificação do Modelo da Conversão Progressiva aos dados do Experimento B144.

Modelo em Série

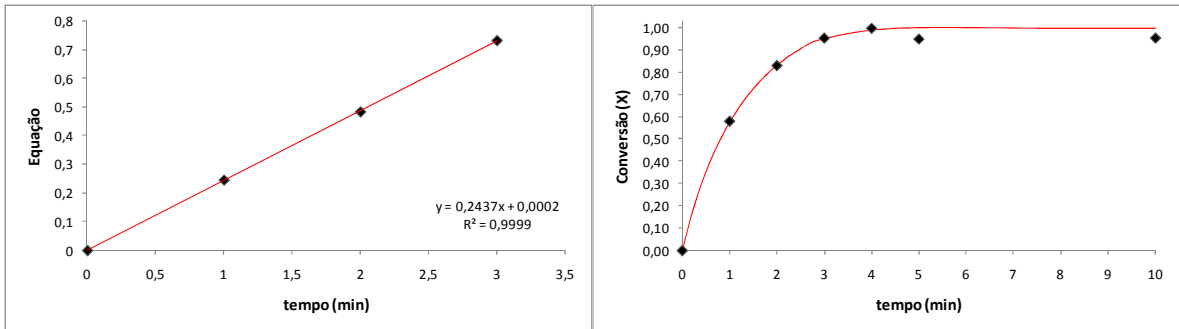


Figura A.34. Verificação do Modelo em Série aos dados do Experimento B144.

ANEXO A4.10 – EXPERIMENTO B141

- *Condições Experimentais*
 - Granulometria – -100# +150#
 - Concentração do ácido – 4 g.L⁻¹
 - Temperatura – 30°C
 - Intensidade de agitação – 270 rpm

Modelo do Núcleo em Diminuição

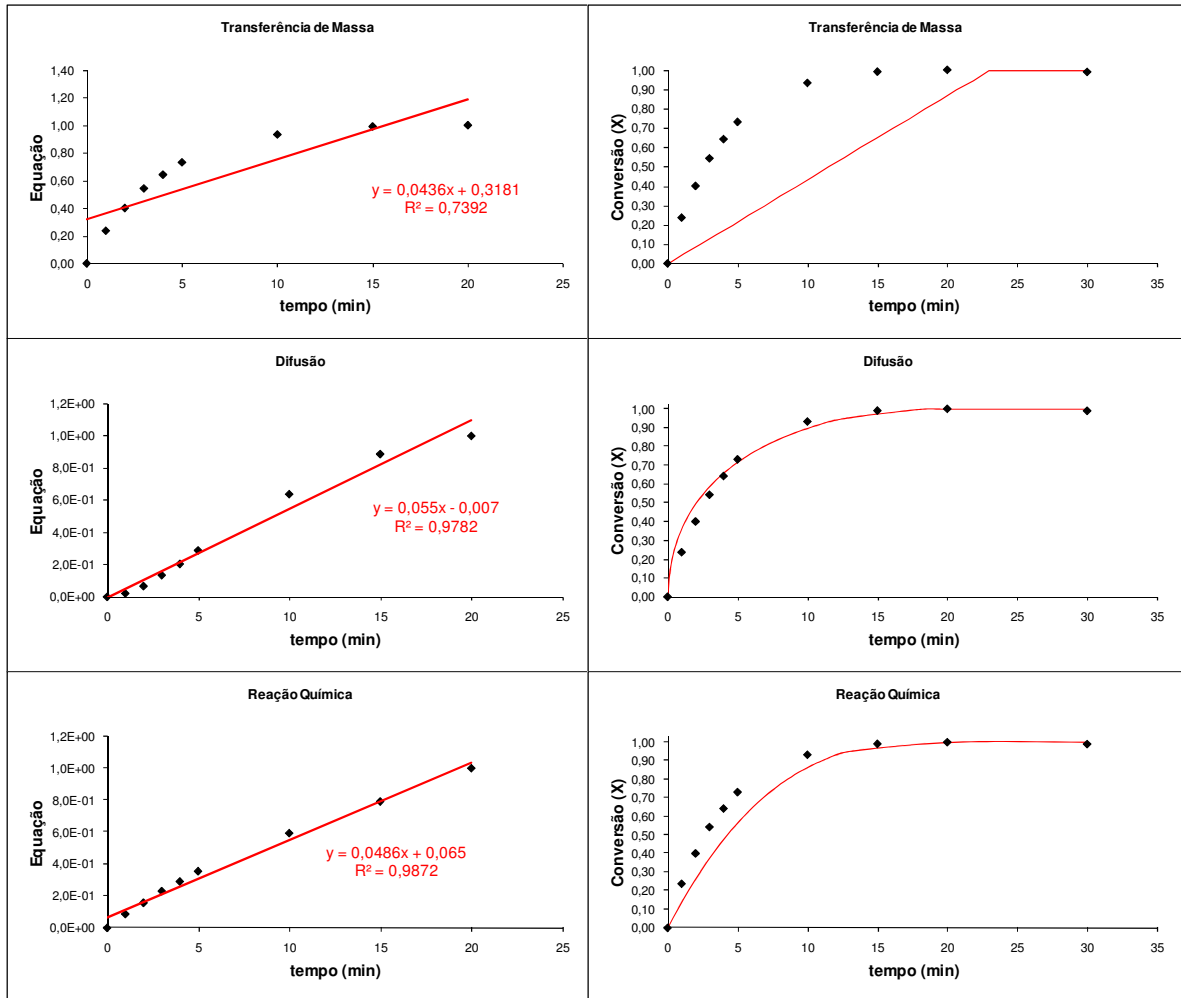


Figura A.35. Verificação do Modelo do Núcleo em Diminuição aos dados do Experimento B141.

Modelo da Conversão Progressiva

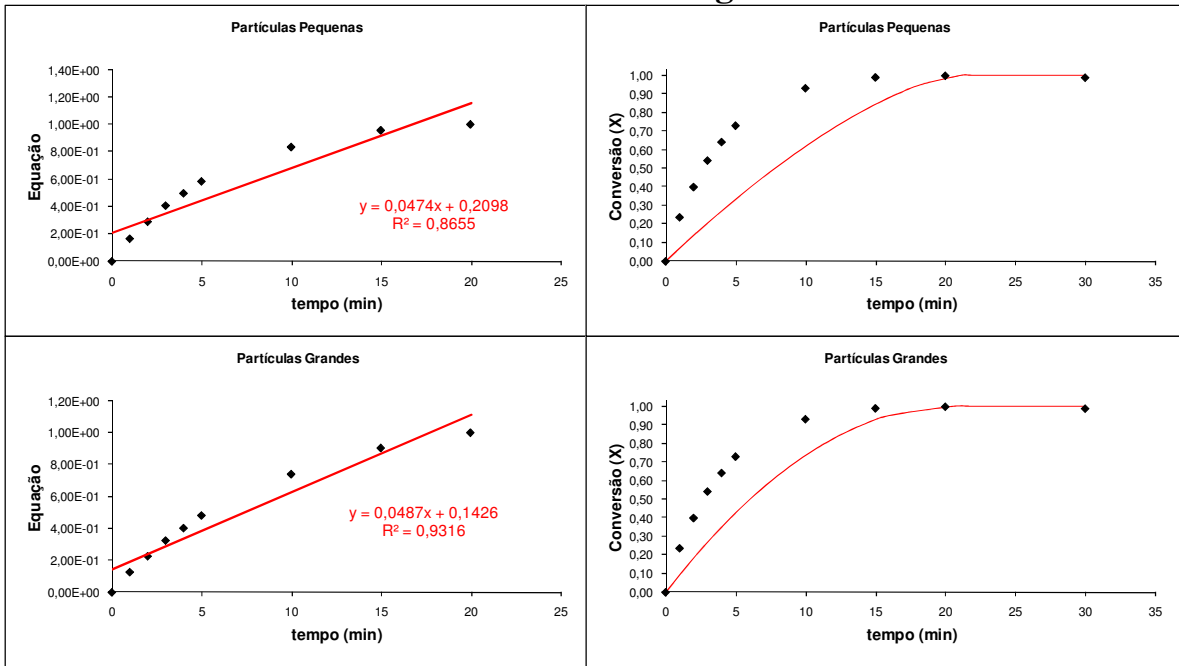


Figura A.36. Verificação do Modelo da Conversão Progressiva aos dados do Experimento B141.

Modelo em Série

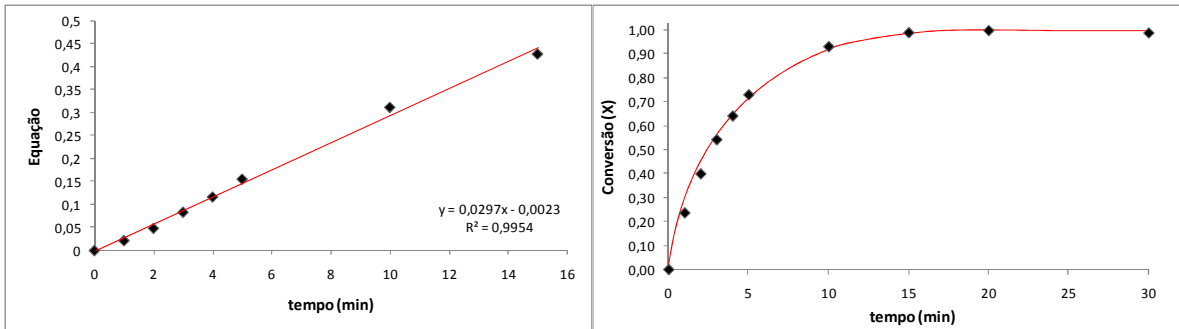


Figura A.37. Verificação do Modelo em Série aos dados do Experimento B141.

ANEXO A4.11 – EXPERIMENTO B143

- *Condições Experimentais*
 - Granulometria – -100# +150#
 - Concentração do ácido – 4 g.L⁻¹
 - Temperatura – 30°C
 - Intensidade de agitação – 660 rpm

Modelo do Núcleo em Diminuição

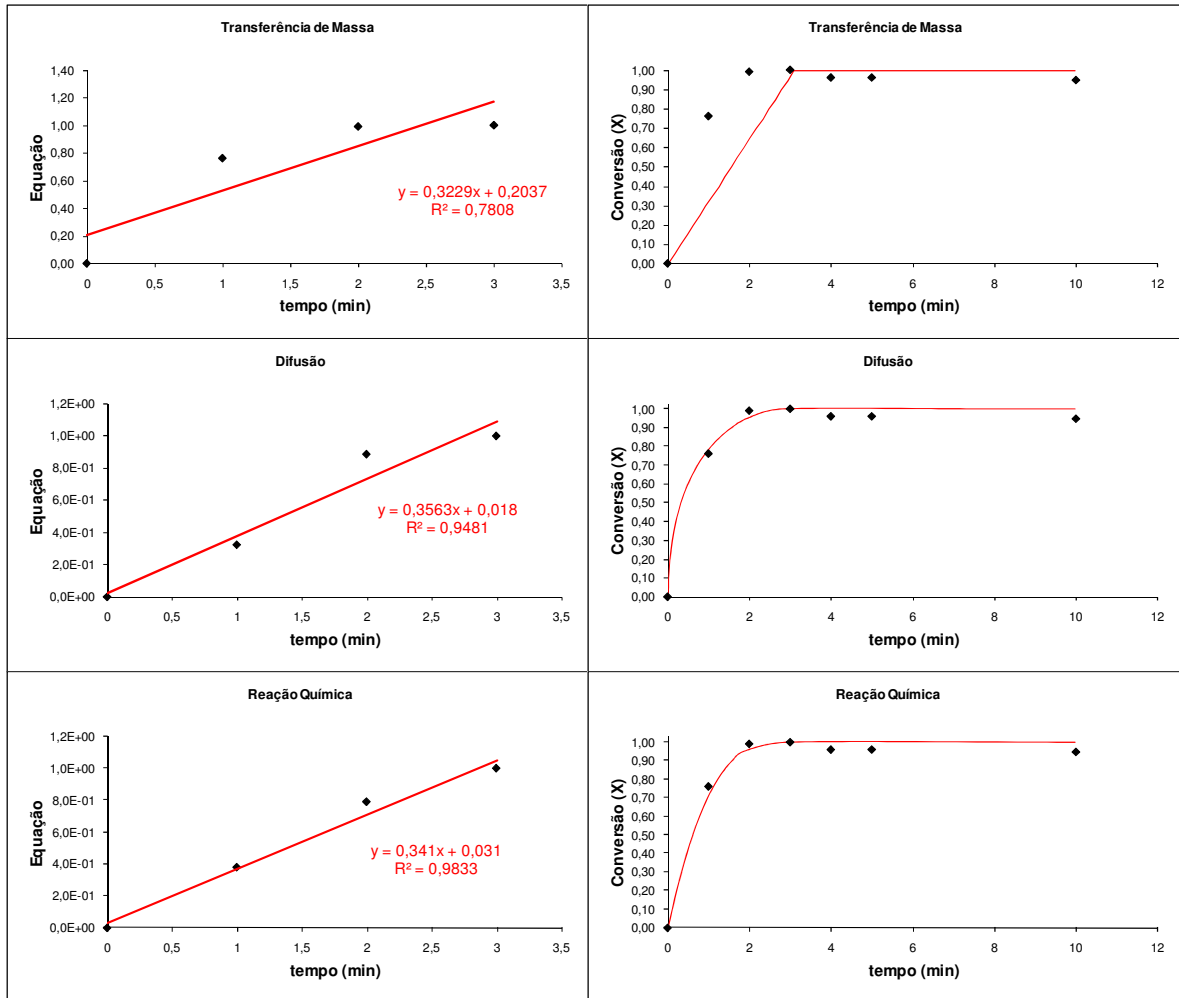


Figura A.38. Verificação do Modelo do Núcleo em Diminuição aos dados do Experimento B143.

Modelo da Conversão Progressiva

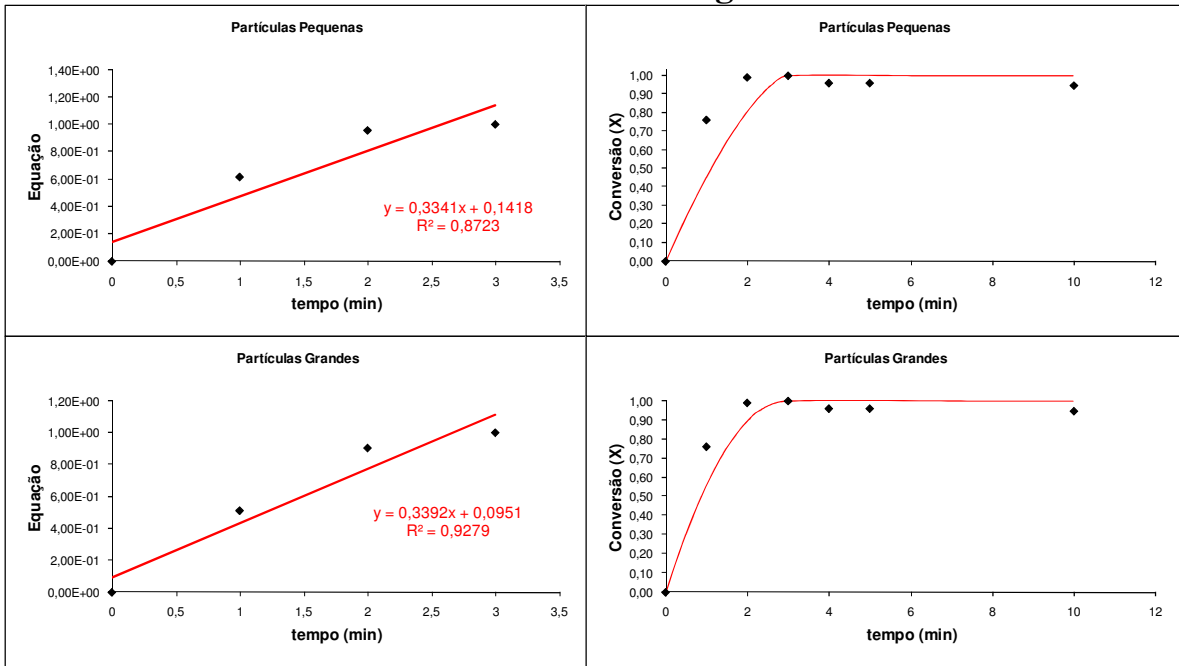


Figura A.39. Verificação do Modelo da Conversão Progressiva aos dados do Experimento B143.

Modelo em Série

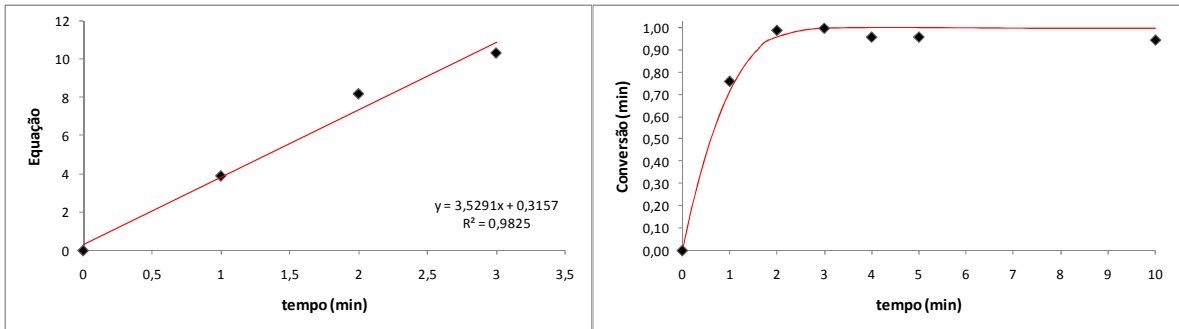


Figura A.40. Verificação do Modelo em Série aos dados do Experimento B143.

ANEXO A4.12 – EXPERIMENTO B145

- *Condições Experimentais*
 - Granulometria – -100# +150#
 - Concentração do ácido – 4 g.L⁻¹
 - Temperatura – 30°C
 - Intensidade de agitação – 1080 rpm

Modelo do Núcleo em Diminuição

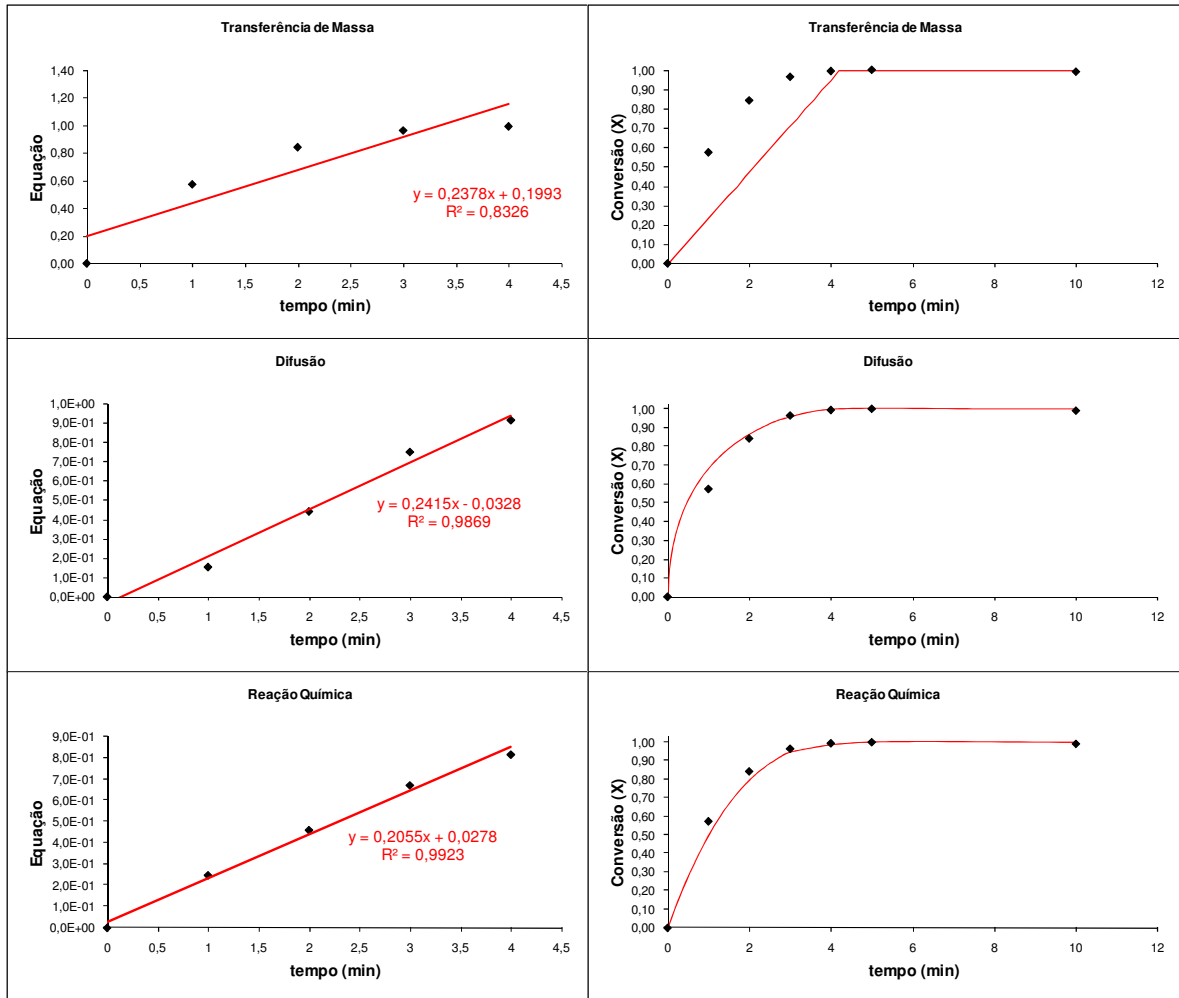


Figura A.41. Verificação do Modelo do Núcleo em Diminuição aos dados do Experimento B145.

Modelo da Conversão Progressiva

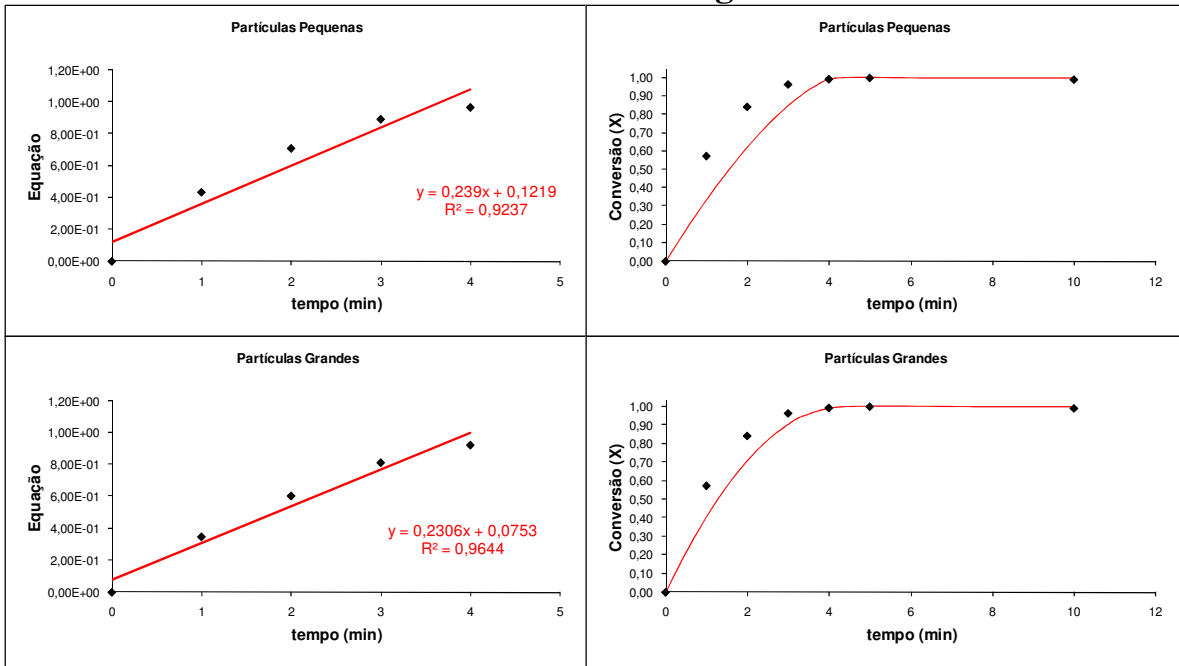


Figura A.42. Verificação do Modelo da Conversão Progressiva aos dados do Experimento B145.

Modelo em Série

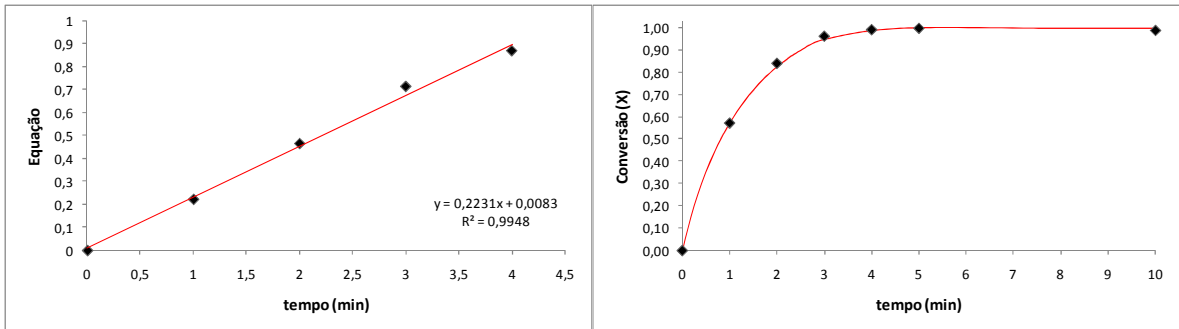


Figura A.43. Verificação do Modelo em Série aos dados do Experimento B145.

ANEXO A4.13 – EXPERIMENTO C114

- *Condições Experimentais*
 - Granulometria – -150# +200#
 - Concentração do ácido – 6 g.L⁻¹
 - Temperatura – 30°C
 - Intensidade de agitação – 840 rpm

Modelo do Núcleo em Diminuição

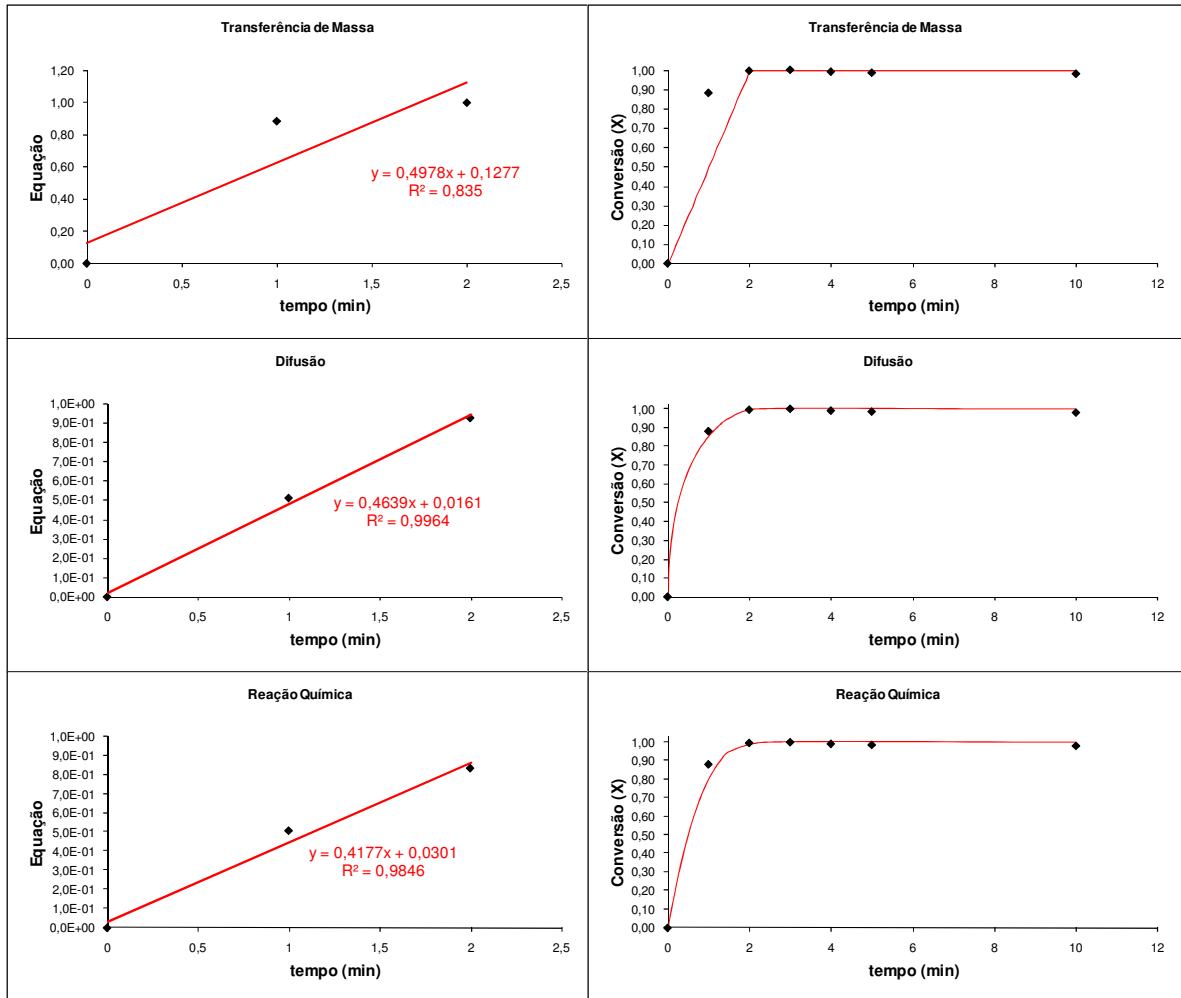


Figura A.44. Verificação do Modelo do Núcleo em Diminuição aos dados do Experimento C114.

Modelo da Conversão Progressiva

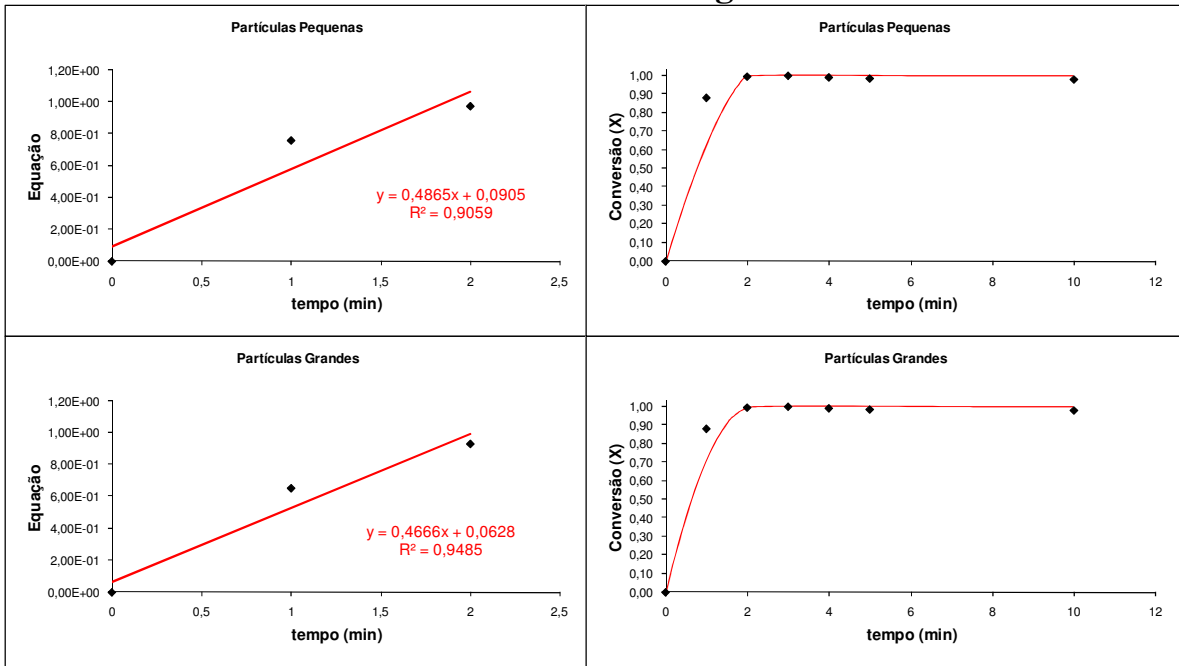


Figura A.45. Verificação do Modelo da Conversão Progressiva aos dados do Experimento C114.

Modelo em Série

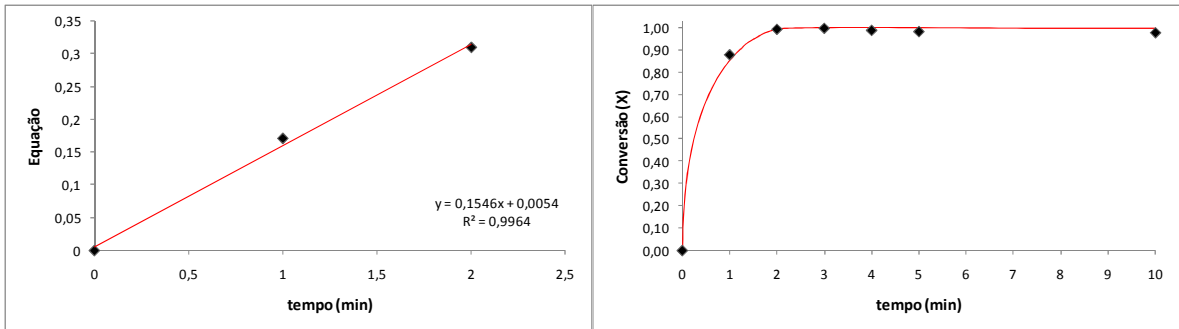


Figura A.46. Verificação do Modelo em Série aos dados do Experimento C114.

- *Condições Experimentais*
 - Granulometria – -200# +270#
 - Concentração do ácido – 6 g.L⁻¹
 - Temperatura – 30°C
 - Intensidade de agitação – 840 rpm

Modelo do Núcleo em Diminuição

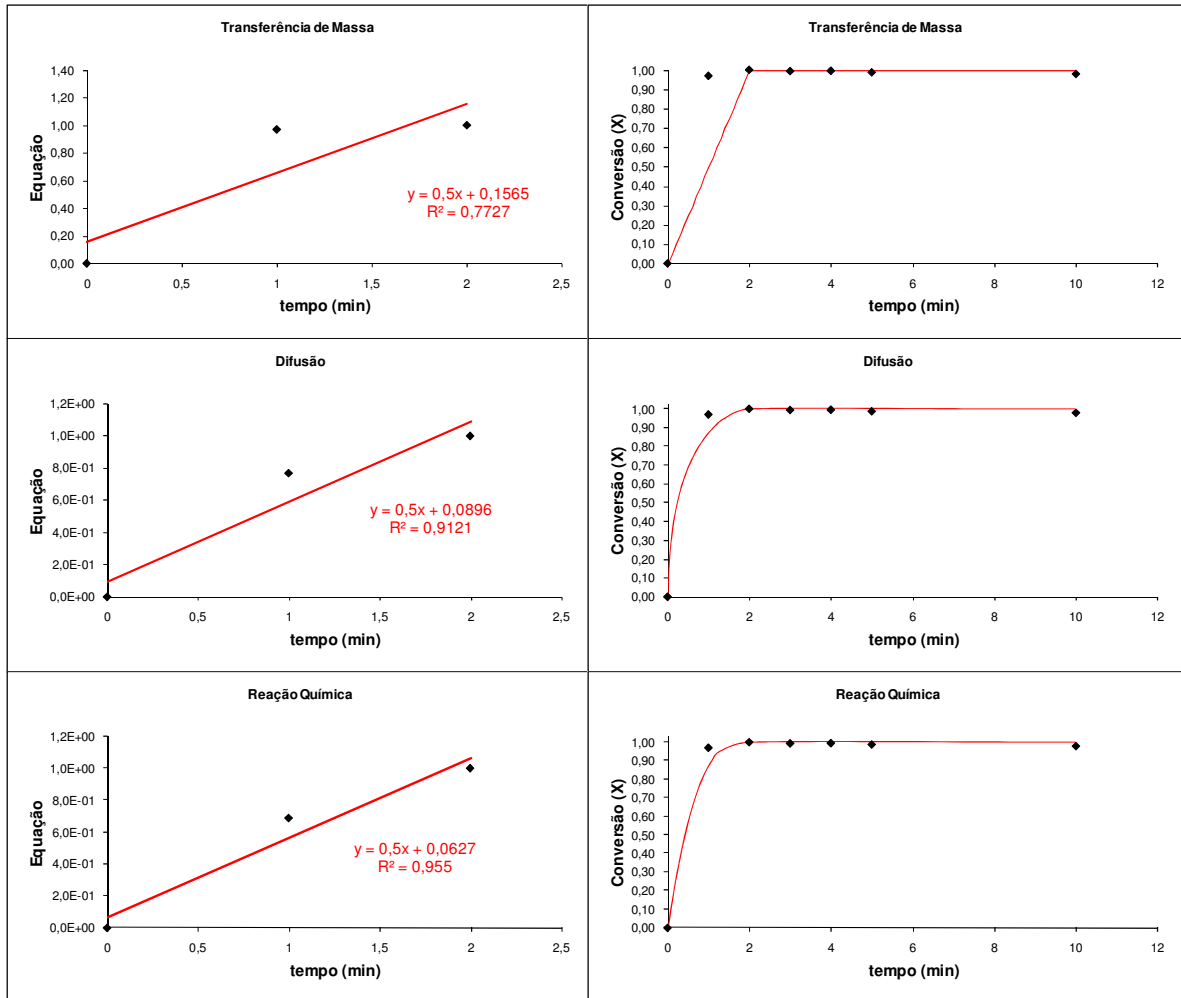


Figura A.47. Verificação do Modelo do Núcleo em Diminuição aos dados do Experimento D114.

Modelo da Conversão Progressiva

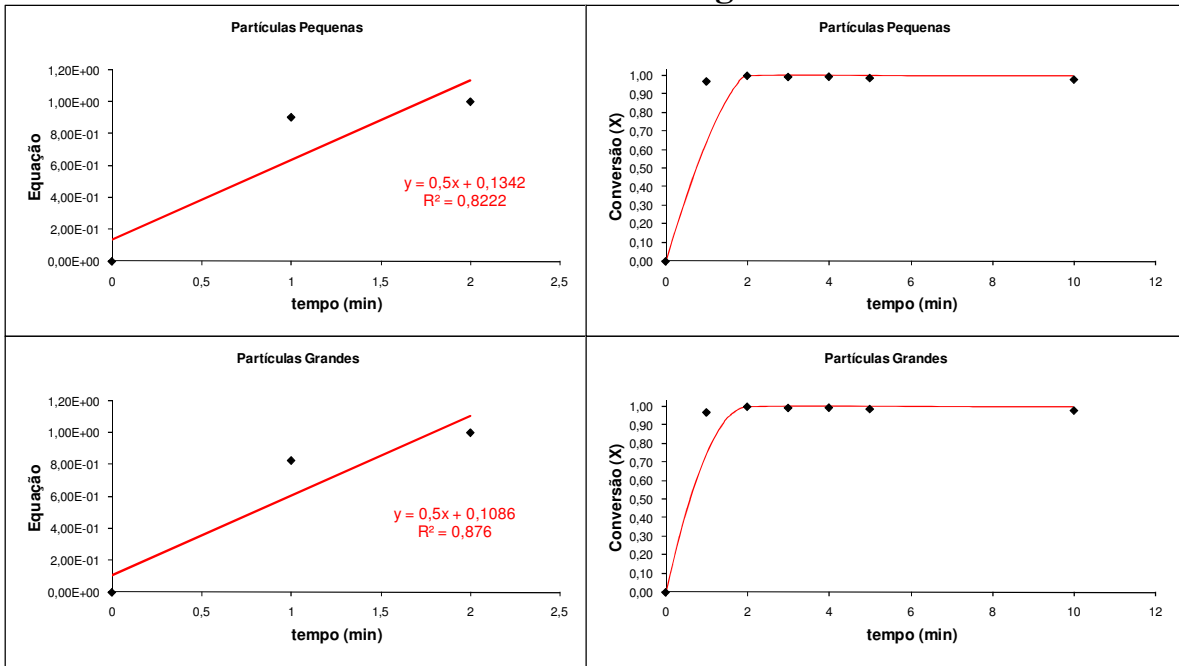


Figura A.48. Verificação do Modelo da Conversão Progressiva aos dados do Experimento D114.

Modelo em Série

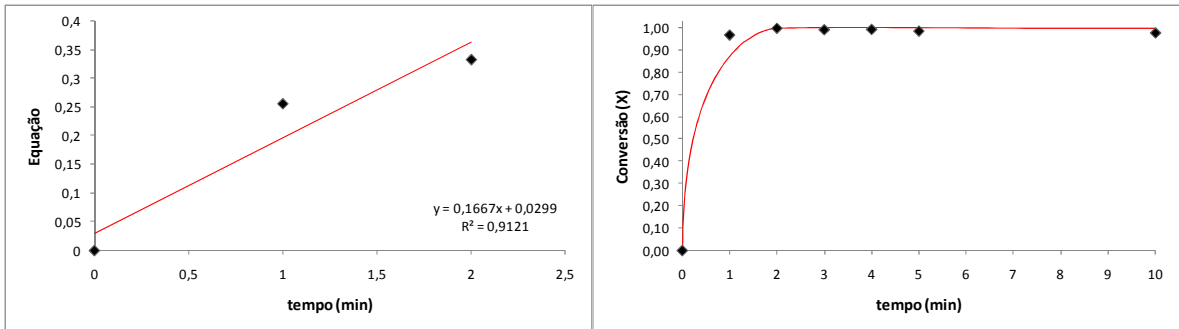


Figura A.49. Verificação do Modelo em Série aos dados do Experimento D114.

ANEXO A5
DEDUÇÃO DO EQUACIONAMENTO DO BALANÇO
POPULACIONAL A PARTIR DO MODELO RRB

A5.1. EQUAÇÃO RRB ADIMENSIONAL

- *Função Distribuição*

$$f(D_{\#}) = \frac{m}{D_{63,2}^m} D_{\#}^{m-1} \cdot \exp \left[- \left(\frac{D_{\#}}{D_{63,2}} \right)^m \right] \quad (\text{A.8})$$

- *Parâmetros adimensionais*

$$D^* = D_{\#} / D_{63,2} \quad (\text{A.9})$$

$$\Psi^*(D^*, 0) = \frac{D_{63,2} \bar{\Psi}}{N(0)} = D_{63,2} f(D^*) \quad (\text{A.10})$$

Substituindo a Equação A.9 na Equação A.8, obtém-se:

$$f(D^*) = \frac{m}{D_{63,2}} (D^*)^{m-1} \cdot \exp \left[- (D^*)^m \right] \quad (\text{A.11})$$

Inserindo a Equação A.11 na Equação A.10, chega-se à seguinte expressão:

$$\begin{aligned} \Psi^*(D^*, 0) &= D_{63,2} \left\{ \frac{m}{D_{63,2}} (D^*)^{m-1} \cdot \exp \left[- (D^*)^m \right] \right\} \\ \Psi^*(D^*, 0) &= m (D^*)^{m-1} \cdot \exp \left[- (D^*)^m \right] \end{aligned} \quad (\text{A.12})$$

A5.2 EQUAÇÃO DO BALANÇO POPULACIONAL

- *Solução Algébrica para Sistemas em Batelada*

$$\Psi^*(D^*, \theta) = \frac{1}{(D^*)^\beta} H \left[(D^*)^{1-\beta} + \theta \right] \quad (\text{A.13})$$

- *Condição Inicial*

$$\Psi^*(D^*, 0) = \frac{1}{(D^*)^\beta} H \left[(D^*)^{1-\beta} \right] \quad (\text{A.14})$$

Igualando as Equações A.13 e A.14, determina-se a seguinte expressão:

$$\begin{aligned} \Psi^*(D^*, 0) &= \frac{1}{(D^*)^\beta} H \left[(D^*)^{1-\beta} \right] = m (D^*)^{m-1} \exp \left[-(D^*)^m \right] \\ H(D^*, 0) &= m \frac{(D^*)^{\beta+m-1}}{(D^*)^{1-\beta}} \exp \left[-(D^*)^m \right] = m \frac{(D^*)^m (D^*)^{\beta-1}}{(D^*)^{1-\beta}} \exp \left[-(D^*)^m \right] \end{aligned} \quad (\text{A.15})$$

- *Mudança de Variável*

A partir da Equação A.13, define-se a seguinte variável:

$$\gamma(\theta) = (D^*)^{1-\beta} + \theta \quad (\text{A.16})$$

Para $\theta = 0$, a expressão A.16 torna-se:

$$\gamma(0) = (D^*)^{1-\beta} \quad \therefore \quad D^* = \gamma^{1/(1-\beta)} \quad (\text{A.17})$$

Substituindo a Equação A.17 na Equação A.15, tem-se:

$$H(D^*, 0) = m \frac{(\gamma)^{m/(1-\beta)} (\gamma)^{\beta/(1-\beta)}}{(\gamma)^{1-\beta/(1-\beta)}} \exp\left[-(\gamma)^{m/(1-\beta)}\right] \quad (\text{A.18})$$

Utilizando a definição de γ (Eq. A.16) na Equação A.18, obtém-se a expressão geral da função $H(D^*, \theta)$.

$$H(D^*, \theta) = m \frac{\left[(D^*)^{1-\beta} + \theta\right]^{m/(1-\beta)}}{\left[(D^*)^{1-\beta} + \theta\right]^2} \exp\left\{-\left[(D^*)^{1-\beta} + \theta\right]^{m/(1-\beta)}\right\} \quad (\text{A.19})$$

Uma vez definida a função $H(D^*, \theta)$, a solução geral do balanço populacional para sistemas em batelada é obtida pela substituição da Equação A.19.12 na Equação A.13.

$$\Psi^*(D^*, \theta) = \frac{1}{(D^*)^\beta} m \frac{\left[(D^*)^{1-\beta} + \theta\right]^{m/(1-\beta)}}{\left[(D^*)^{1-\beta} + \theta\right]^2} \exp\left\{-\left[(D^*)^{1-\beta} + \theta\right]^{m/(1-\beta)}\right\} \left[(D^*)^{1-\beta} + \theta\right] \quad (\text{A.20})$$

$$\Psi^*(D^*, \theta) = \frac{1}{(D^*)^\beta} m \frac{\left[(D^*)^{1-\beta} + \theta\right]^{m/(1-\beta)}}{\left[(D^*)^{1-\beta} + \theta\right]} \exp\left\{-\left[(D^*)^{1-\beta} + \theta\right]^{m/(1-\beta)}\right\}$$

Quando a reação química é a etapa controladora do processo, o valor de β se anula.

$$\Psi^*(D^*, \theta) = m(D^* + \theta)^{m-1} \exp\left[-(D^* + \theta)^m\right] \quad (\text{A.21})$$

ANEXO A6
RESOLUÇÃO DO BALANÇO POPULACIONAL NO SOFTWARE
MATHCAD (VERSÃO 11.0a)

A6.1 EQUAÇÃO ADIMENSIONAL

$D_{max} := 5.85$

$n := 0.91$

$$X(\theta, D_{max}, n) := 1 - \frac{\int_0^{D_{max}} D^3 \cdot [n \cdot (D + \theta)^{n-1} \cdot e^{-(D+\theta)^n}] dD}{\int_0^{D_{max}} D^3 \cdot [n \cdot (D)^{n-1} \cdot e^{-(D)^n}] dD}$$

$\theta := 0, 0.1 \dots 10$

$X(\theta, D_{max}, n) =$

0
0.081
0.155
0.223
0.286
0.343
0.395
0.443
0.487
0.528
0.565
0.599
0.63
0.659
0.686
0.71

A6.2 EQUAÇÃO ESTENDIDA

$$\chi := 0.5 \quad \rho_s := 69.2 \quad k := 18000 \quad DM := 42.0\text{€} \quad \eta := 0.372 \quad CB0 := 1.0$$

Given

$$\chi = 1 - \frac{\int_0^{D_{\max}} D^3 \cdot \left[n \cdot \left[D + \frac{2 \cdot k \cdot CB0 \cdot \left(1 - \frac{\chi}{\eta} \right) \cdot t}{\rho_s \cdot DM} \right] \right]^{n-1} \cdot e^{-\left[D + \frac{2 \cdot k \cdot CB0 \cdot \left(1 - \frac{\chi}{\eta} \right) \cdot t}{\rho_s \cdot DM} \right]^n} dD}{\int_0^{D_{\max}} D^3 \cdot [n \cdot (D)^{n-1} \cdot e^{-(D)^n}] dD}$$

$$\text{Conv}(t, \eta, DM, n) := \text{Find}(\chi) \quad \text{CB}(CB0, t, \eta, DM, n) := CB0 \left(1 - \frac{\text{Conv}(t, \eta, DM, n)}{\eta} \right) \quad t := 0, 0.1.. 1$$

Conv(t, 0.372, 63.67, 0.91)

0
0.23
0.282
0.306
0.32
0.329
0.335
0.34
0.343
0.346
0.349

ANEXO A7
INTERFACE DO PROGRAMA RTD (VERSÃO 3.14.0.0)

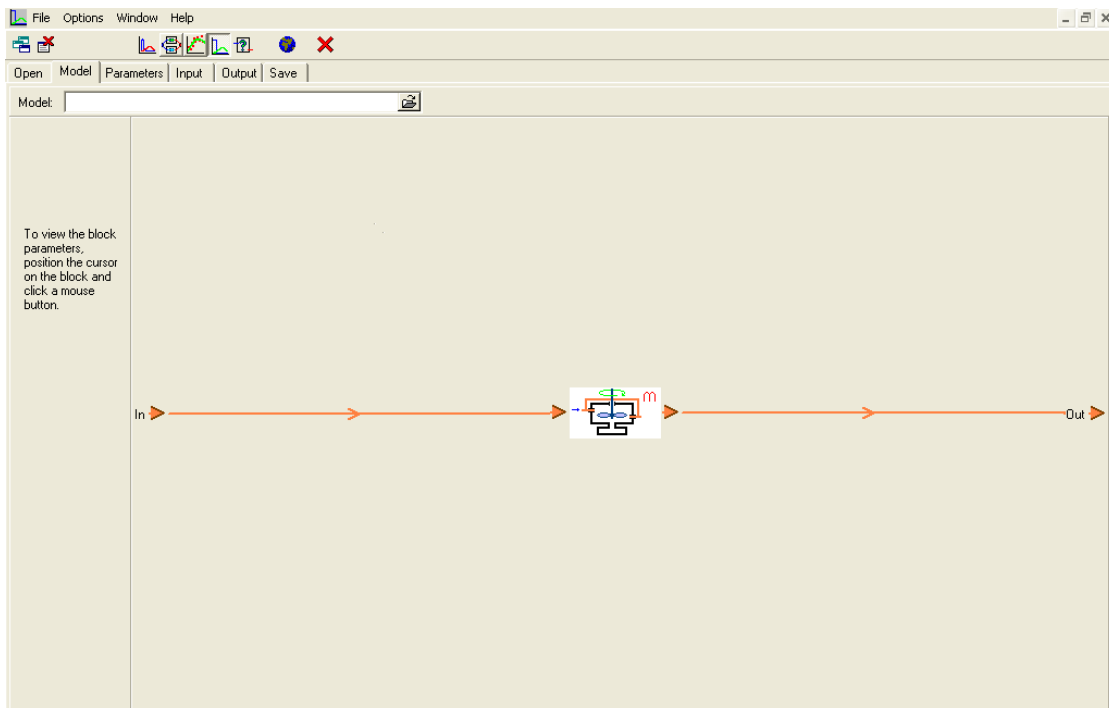


Figura A50 – Seleção da configuração de reatores (Cascata composta por m reatores CSTR em série com zonas mortas e desvio).

Load a flow model and click <Next>

	Unit	Value
CSTR with bypass and dead zone in series (n) <0>		
Number of reactors	piece	10
Average residence time in the reactor	s	60
Average residence time in the dead zone	s	0
Ratio of the bypass volume to the reactor volume		0
Ratio of the dead zone volume to the reactor volume		0

Número de reatores

Tempo médio de residência no reator

Tempo médio de residência na zona morta

Razão entre os volumes do desvio e do reator

Razão entre os volumes da zona morta e do reator

Check and edit the parameter values. Then, click <Next>

Figura A51 – Seleção dos parâmetros dos reatores.

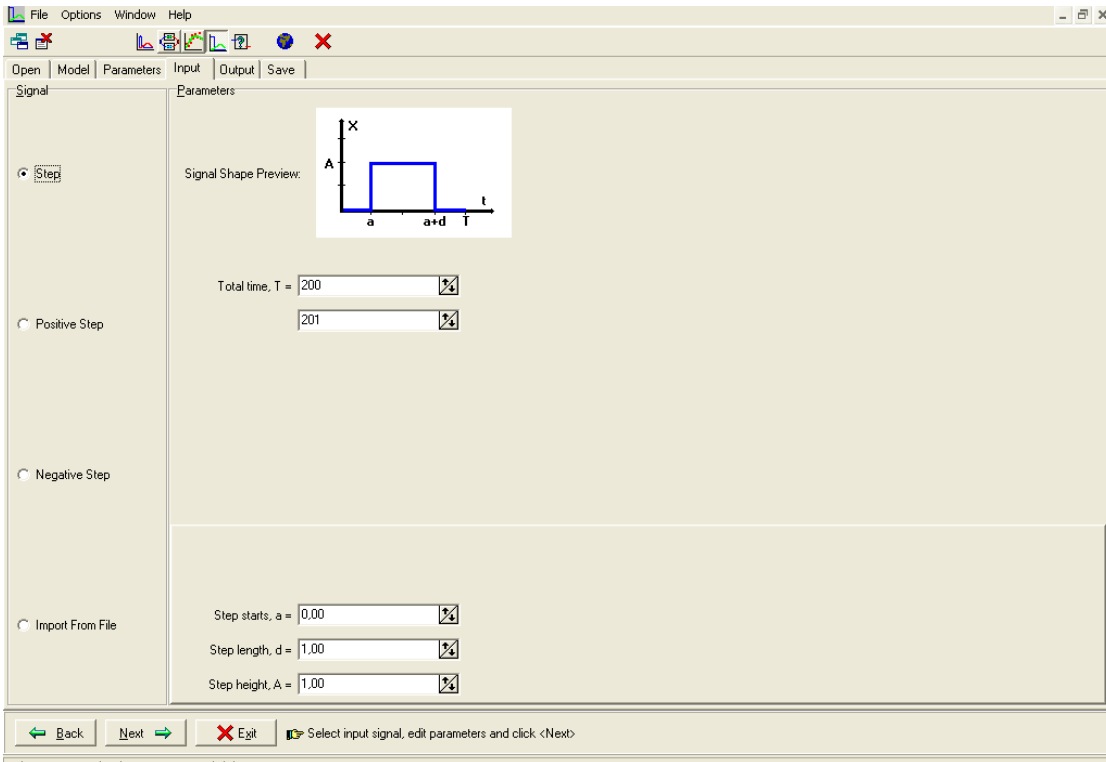


Figura A52 – Seleção do tipo de teste do traçador (pulso ou degrau).

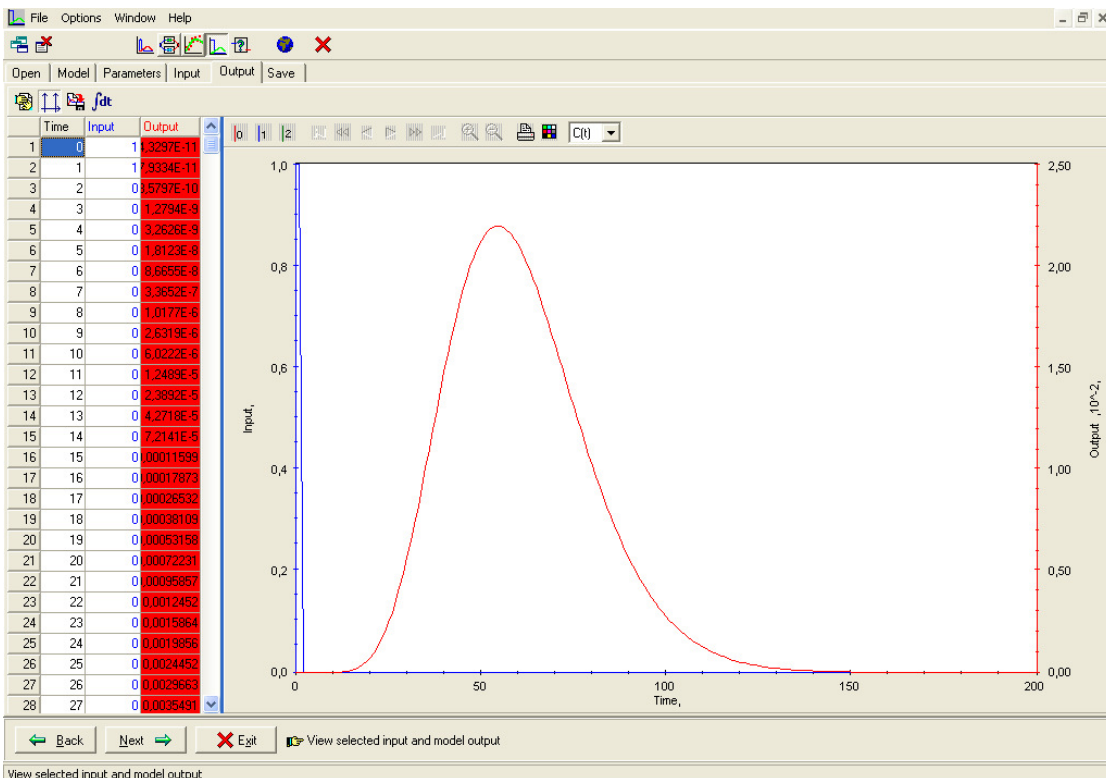


Figura A53 – Dados de entrada (curva azul) e saída (curva vermelha).