

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

Dissertação de Mestrado

**Desenvolvimento e Validação de um Modelo de Balanço Populacional para a
Lixiviação de um Concentrado Ustulado de Zinco em Bancada e em Escala Piloto**

Autor: Fabrício Eduardo Bortot Coelho
Orientador: Prof. Antônio Eduardo Clark Peres

Outubro/2017

Fabrcio Eduardo Bortot Coelho

Desenvolvimento e Validao de um Modelo de Balano Populacional para a
Lixiviao de um Concentrado Ustulado de Zinco em Bancada e em Escala Piloto

Dissertao apresentada ao Programa de Pds-Graduao em
Engenharia Metalurgica, Materiais e de Minas da Escola de
Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais,
como requisito parcial para obtenao do Grau de Mestre em
Engenharia Metalurgica, Materiais e de Minas.

Area de concentrao: Tecnologia Mineral.

Orientador: Prof. Antnio Eduardo Clark Peres

Belo Horizonte
Universidade Federal de Minas Gerais
Escola de Engenharia
2017

Folha de aprovação

Aos meus pais, Rosângela e Murilo, ao meu irmão Murillo e meus avós Lourival, Gema e Maria Helena (*in memoriam*), razão e sentido de toda minha existência.

“E ainda que eu conhecesse toda a ciência, e não tivesse amor, eu nada seria.”

Coríntios 13

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus por ter me concedido tantas graças que me permitiram chegar até aqui. Também agradeço por ter colocado, em meu caminho, pessoas tão especiais.

Aos meus pais, Rosângela Ferreira e Murilo Cláudio, pela confiança, pelo amor incondicional e pelo apoio em todas minhas escolhas. Ao meu irmão, Murillo Augusto, cuja coragem e vigor me inspiram todos os dias. Um agradecimento especial a toda minha Família, meus avós, tios, tias e primos, por sempre acreditarem em mim e me darem forças para seguir em frente.

Ao meu orientador, Prof. Antônio Eduardo Clark Peres, cuja vida de dedicação à universidade e à pesquisa é fonte de inspiração para várias gerações.

Ao Prof. Afonso Henriques Martins, coorientador deste trabalho, pela disponibilidade, prontidão e tranquilidade para enfrentar todos os desafios ao longo do caminho.

À Profa. Adriane Salum, pela participação efetiva e crucial neste trabalho, mas acima de tudo por ser responsável pela minha formação em todos os sentidos. Meu exemplo de professora, de engenheira, de pesquisadora, de mãe e amiga. Sempre com a mesma dedicação para com cada aluno ou cada linha deste trabalho. A você, minha eterna gratidão.

Ao Dr. Julio César Balarini, que não hesita um instante em compartilhar todo o conhecimento que possui. Agradeço, também, pela amizade e pelos sábios conselhos, que, com certeza, me tornaram uma pessoa melhor.

À Prof. Tânia Lúcia Santos Miranda, pela amizade e pelos vários anos de trabalho juntos, que me fizeram crescer profissional e pessoalmente. Obrigado por me ensinar a rir, mesmo nos momentos mais difíceis.

Ao Prof. Roberto Fernando de Sousa Freitas, fundador do Laboratório de Ciência e Tecnologia de Polímeros (LCTP/UFMG), pelos conhecimentos únicos que somente ele seria capaz de ensinar, seja na ciência, na política e, principalmente, na arte de viver. Agradeço pela sua generosidade e carinho para comigo e para com todos que o cercam.

Aos Professores do Laboratório de Ciência e Tecnologia de Polímeros (LCTP/UFMG), Maria Elisa Scarpelli Ribeiro e Silva e Ricardo Geraldo de Sousa, por contribuírem substancialmente para que eu me tornasse o que sou hoje; as oportunidades que vocês e o Prof. Roberto me deram transformaram a minha vida. Agradeço, principalmente, pela amizade e confiança, pois de nada adiantaria chegar até aqui sem ter pessoas como vocês ao meu lado.

Ao Dr. Estêvão Magno Rodrigues Araújo, colega de profissão e amigo, não há palavras para agradecê-lo por toda sua contribuição e parceria. A sua disponibilidade em ajudar sem esperar nada em troca é inspiradora, e você certamente receberá em dobro tudo de bom que faz a todos.

À Dra. Cibele Konzen, pelas férteis discussões no laboratório, que foram de grande importância para a minha formação.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas, Rodrigo Oréfice, George Valadão, Paulo Brandão e Andréia Bicalho, pelos inestimáveis ensinamentos. Aos funcionários Isabel Carvalho, Juliana Angélica, Maria Aparecida Pacheco e Nelson Antônio de Azevedo, cuja ajuda e amizade me foram imprescindíveis.

Aos alunos do LCTP/UFMG, Luis, Guilherme, Ana Beatriz, Ana Luiza, Vinicius, pela troca de experiências, pela amizade e pela paciência. Às colegas de trabalho e amigas, Emilene Nahum e Cynthia Erbeta, pelos ótimos momentos que passamos juntos e por tudo que vocês me ensinaram; levarei por toda a vida.

À aluna de iniciação científica, Clara Azevedo Mendes de Castro, pela disponibilidade. Ao Sr. Alexandre Batista de Almeida do Departamento de Engenharia Química da UFMG, pelas valiosas análises. E ao Sr. Geraldo Luiz da Silva, cujos inestimáveis conselhos foram fundamentais neste trabalho.

Aos meus amigos, Rafael, Gisele, Mariana, Marília, Priscila e Nana, colegas de profissão e companheiros de caminhada; sem vocês tudo seria mais difícil. Aos meus amigos, Felipe, Sarah, Isabela, Laís, Gabriela, Douglas, Samuel, Clara, Jéssica, Adriana, Carol, pela amizade sincera, por estarem sempre presentes e pela alegria que vocês me proporcionam.

Ao meu amigo e irmão, Márcio Carvalho, pela companhia em todos os momentos mais importantes da minha vida. À minha inseparável amiga e colega de profissão, Laura Duarte, pela cumplicidade e paciência, por me fazer rir quando tudo me faria chorar.

À PROEX/CAPES (Programa de Excelência Acadêmica/Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior), FAPEMIG (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais) e CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico), pelo suporte financeiro.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	7
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	9
3.1. Zinco	9
3.1.1. Aplicações e valor econômico	11
3.1.2. Propriedades.....	14
3.1.3. Caracterização do concentrado ustulado de zinco	15
3.2. Processo de Lixiviação de Zinco	19
3.2.1. Diagramas Eh-pH para o sistema Zn-Fe-H ₂ O	21
3.2.2. Diagrama de especiação do H ₂ SO ₄	24
3.2.3. Produção de zinco metálico – via hidrometalúrgica.....	25
3.2.3.1. Visão global	26
3.2.3.2. Concentração por flotação	28
3.2.3.3. Ustulação	28
3.2.3.4. Lixiviação	30
3.2.3.5. Remoção de ferro.....	32
3.2.3.6. Purificação	34
3.2.3.7. Eletrorrecuperação e fundição	34
3.3. Reações Heterogêneas Sólido/Fluido Não-Catalíticas	36
3.3.1. Avaliação do estágio controlador da taxa	39
3.3.2. Cinética de lixiviação do concentrado ustulado de zinco	44
3.4. Distribuição de Tempos de Residência (DTR).....	54
3.4.1. Aplicações.....	55
3.4.2. Conceitos básicos.....	55
3.4.3. Métodos experimentais para medida da DTR.....	57
3.4.3.1. Perturbação em pulso.....	58
3.4.3.2. Perturbação em degrau.....	59

3.4.4. Modelos teóricos para funções de distribuição	60
3.5. Balanço Populacional	62
3.5.1. Distribuição granulométrica	62
3.5.2. Formulação matemática	65
3.6. Modelos Teóricos da Lixiviação.....	69
3.6.1. Lixiviação em batelada	70
3.6.2. Lixiviação contínua.....	76
3.6.2.1. Modelo de reator com fluxo segregado	78
3.6.2.2. Modelo de reator com mistura perfeita.....	80
4. METODOLOGIA	84
4.1. Materiais e Equipamentos.....	86
4.2. Caracterização do Concentrado Ustulado de Zinco.....	89
4.2.1. Análise química e mineralógica.....	90
4.2.2. Distribuição granulométrica e análise granuloquímica	91
4.3. Modelagem da Lixiviação Descontínua	92
4.4. Ensaios de Lixiviação Descontínuos em Bancada.....	97
4.4.1. Níveis operacionais.....	98
4.4.2. Preparo da solução lixiviante	102
4.4.3. Montagem experimental	102
4.4.4. Variáveis-resposta.....	104
4.5. Determinação das Distribuições de Tempos de Residência para a Planta Piloto de Lixiviação	106
4.6. Modelagem da Lixiviação Contínua.....	109
4.6.1. Modelo de reator com fluxo segregado	111
4.6.2. Modelo de reator com mistura perfeita.....	112
4.7. Ensaios de Lixiviação Contínua em Planta Piloto	114
4.7.1. Determinação da velocidade de agitação.....	115
4.7.2. Níveis operacionais.....	116
4.7.3. Montagem experimental	117

4.7.4. Variáveis-resposta.....	122
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	124
5.1. Caracterização do Concentrado Ustulado de Zinco.....	124
5.1.1. Análise química e mineralógica.....	125
5.1.2. Distribuição granulométrica e análise granuloquímica	128
5.2. Lixiviação Descontínua em Bancada.....	135
5.2.1. Efeito da velocidade de agitação	135
5.2.2. Efeitos da razão molar (η) e da concentração inicial de ácido (C_{A0}) sobre a extração de zinco	137
5.2.3. Efeitos da razão molar (η) e da concentração inicial de ácido (C_{A0}) sobre a extração de ferro	146
5.2.4. Estimativa do parâmetro ajustável (α)	147
5.2.5. Análise de sensibilidade do modelo.....	151
5.2.6. Validação do modelo	154
5.3. Distribuições de Tempos de Residência para Planta Piloto de Lixiviação	159
5.3.1. Avaliação dos traçadores	159
5.3.2. Determinação da distribuição de tempos de residência para um único reator	161
5.3.3. Determinação da distribuição de tempos de residência para dois e três reatores em série	167
5.4. Lixiviação Contínua em Planta Piloto	171
5.4.1. Efeito da velocidade de agitação	172
5.4.2. Validação do modelo	172
6. CONCLUSÕES.....	181
7. RELEVÂNCIA DOS RESULTADOS	184
8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	187
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	188
APÊNDICE A1. RESULTADOS DOS ENSAIOS DE LIXIVIAÇÃO	200

A1.1. LIXIVIAÇÃO DESCONTÍNUA EM BANCADA.....	200
A1.2. LIXIVIAÇÃO CONTÍNUA NA PLANTA PILOTO	202
APÊNDICE A2. ALGORITMOS UTILIZADOS NA RESOLUÇÃO DO BALANÇO POPULACIONAL	203
A2.1. Algoritmo do <i>software Mathematica 11</i> para resolução do modelo do balanço populacional da lixiviação em batelada	203
A2.2. Algoritmo do <i>software Mathematica 11</i> para resolução do modelo do balanço populacional para lixiviação contínua utilizando a abordagem do fluxo segregado	204
A2.3. Algoritmo do <i>software MATLAB R2016b</i> para resolução do modelo do balanço populacional para lixiviação contínua utilizando a abordagem da mistura perfeita.	205
APÊNDICE A3. MÉTODOS ANALÍTICOS	206
A3.1. Análise granulométrica	206
A3.2. Espectrofotometria de absorção atômica (EAA)	212
A3.3. Fluorescência de raios X (FRX)	214
A3.4. Difração de raios X (DRX)	217
A3.5. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) associada à espectroscopia por dispersão de energia (EDS).....	219
APÊNDICE A4. CÁLCULO DA ESPECIAÇÃO DO H₂SO₄.....	224
APÊNDICE A5. REAÇÕES NÃO-CATALÍTICAS ENTRE SÓLIDOS E FLUIDOS	226
A5.1. Modelo do núcleo em diminuição (modelo do núcleo não reagido para partículas esféricas de tamanho constante)	227
A5.1.1. Controle do processo pela transferência de massa através da camada de fluido	230
A5.1.2. Controle do processo por difusão através da camada de cinzas	232
A5.1.3. Controle do processo pela reação química.....	234
A5.2. Modelo da conversão progressiva.....	235

A5.2.1. Controle do processo por transferência de massa através da camada de fluido.....	236
A5.2.2. Controle do processo pela reação química.....	237

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 3.1 – Produção anual de zinco	13
FIGURA 3.2 – Difratoograma da amostra do (a) concentrado sulfetado e (b) concentrado ustulado de zinco.....	17
FIGURA 3.3 – Diagrama Eh-pH com as quatro regiões típicas.....	21
FIGURA 3.4 – Diagrama Eh-pH para o sistema Zn-Fe-H ₂ O mostrando as espécies de Zn. Condições: T=25°C, P =1atm, {Zn}={Fe}=0,1M (linha cheia) e 1,0M (linha tracejada).	22
FIGURA 3.5 – Diagrama Eh-pH para o sistema Zn-Fe-H ₂ O mostrando as espécies de Fe. Condições: T=25°C, P =1atm, {Zn}={Fe}=0,1M (linha cheia) e 1,0M (linha tracejada).	22
FIGURA 3.6 – Estudo da extração de zinco com a solubilização da ferrita de zinco. Condições: (a) [H ₂ SO ₄]=1M, Tempo=60min, (b) Temperatura=85°C, Tempo=60min.....	24
FIGURA 3.7 – Diagrama de distribuição das espécies do H ₂ SO ₄ para as temperaturas de 25 e 40°C.	25
FIGURA 3.8 – Fluxograma típico de uma planta de produção de zinco.....	27
FIGURA 3.9 – Diagrama de fases do sistema Zn-Fe-S-O	29
FIGURA 3.10 – Circuito de lixiviação em duas etapas.....	31
FIGURA 3.11 – Fluxograma simplificado da planta de produção de zinco de Três Marias – MG (Patenteado pela Votorantim Metais/Zinco)	36
FIGURA 3.12 – Raio da partícula/núcleo não reagido (r_c) e da conversão (X_B) em função do tempo adimensional (t/τ) para uma partícula esférica reagindo em meio fluido	39
FIGURA 3.13 – Relação entre a taxa de extração e a intensidade de agitação ilustrando a eliminação da variável agitação em altas velocidades.	41
FIGURA 3.14 – Efeito da intensidade de agitação, Granulometria=-100# +150#, T=30°C e $C_{A0}=4g.L^{-1}$	45
FIGURA 3.15 – Efeito da temperatura nos ensaios de lixiviação, Granulometria = -60# +100#, $C_{A0}=4g.L^{-1}$ e $V_{rotação}=840rpm$	46
FIGURA 3.16 – Ajuste dos dados ao Modelo do Núcleo em Diminuição.....	47

FIGURA 3.17 – Ajuste dos dados ao Modelo da Conversão Progressiva.	47
FIGURA 3.18 – Curvas de linearização para o controle por: (a) Difusão na camada de cinza e (b) Reação química.	48
FIGURA 3.19 – Curvas de Arrhenius para as etapas de difusão na camada de produtos e reação química.	49
FIGURA 3.20 – Curvas de linearização dos ensaios com diferentes granulometrias para as etapas controladoras: (a) Difusão na camada de produto e (b) Reação química.....	50
FIGURA 3.21 – Linearização para a determinação do expoente do raio.	51
FIGURA 3.22 - Curvas de linearização para reação química como etapa controladora - Efeito da Concentração.	52
FIGURA 3.23 – Curva $\ln(\tau) \times \ln([H^+])$ para a determinação da ordem de reação.	53
FIGURA 3.24 – Exemplos de escoamentos não ideais em equipamentos de processo.	54
FIGURA 3.25 – Relação entre as funções $E(t)$, $F(t)$ e $F^*(t)$	56
FIGURA 3.26 – Representação do procedimento experimental para determinação da DTR.....	58
FIGURA 3.27 – Curvas das funções $E(t)$ e $F(t)$ para o Modelo dos Tanques-em-Série.	61
FIGURA 3.28 – Representação das funções densidade e distribuição para o tamanho de partícula.	62
FIGURA 3.29 – Representação do modelo de balanço populacional macroscópico	66
FIGURA 3.30 – A conversão em um tanque de lixiviação em função do Número de Lixiviação.	83
FIGURA 4.1– Fluxograma da metodologia utilizada no presente trabalho.	84
FIGURA 4.2 – Técnicas para caracterização de uma mostra mineral.	89
FIGURA 4.3 – Montagem experimental para ensaios de lixiviação descontínua em bancada.	103
FIGURA 4.4 – Esquema da realização dos ensaios de lixiviação descontínua em batelada.	104
FIGURA 4.5 – Montagem experimental para determinação da DTR na Planta Piloto de lixiviação.....	108
FIGURA 4.6 – Planta piloto de lixiviação.....	118
FIGURA 4.7 – Vista interna do reator da planta piloto de lixiviação.	119

FIGURA 4.8 – Dosador de sólidos da planta piloto de lixiviação.	119
FIGURA 4.9 – Painel de controle da planta piloto de lixiviação.	120
FIGURA 4.10 – Montagem experimental dos ensaios de lixiviação contínua na planta piloto.	121
FIGURA 5.1 – Difratoograma da amostra de concentrado ustulado de zinco.	127
FIGURA 5.2 – Linearização dos modelos GGS, RRB e Sigmóide para a distribuição granulométrica do concentrado ustulado de zinco.	131
FIGURA 5.3 – Ajuste dos modelos de distribuição granulométrica aos dados experimentais.	132
FIGURA 5.4 – Ajuste do modelo RRB a distribuição granulométrica do concentrado ustulado de zinco.	133
FIGURA 5.5 – Distribuição dos elementos (a) Zn, (b) Fe, Pb e Cu em diferentes frações granulométricas.	134
FIGURA 5.6 – (a) Derivada da taxa inicial da conversão de zinco e (b) conversão de zinco obtidas nos ensaios com diferentes intensidades de agitação.	136
FIGURA 5.7 – Curvas de extração de zinco em função do tempo de lixiviação para as concentrações iniciais de ácido de (a) 0,1 e 0,5 mol.L ⁻¹ e (b) 1,0 e 1,5 mol.L ⁻¹	138
FIGURA 5.8 – Derivada primeira da conversão de zinco no instante inicial da reação (taxa inicial de lixiviação) em função da razão molar para diferentes concentrações iniciais de ácido.	139
FIGURA 5.9 – Concentração de ácido no licor em função do tempo para as diferentes razões molares investigadas, utilizando-se as concentrações iniciais de ácido de (a) 0,1 e 0,5 mol.L ⁻¹ e (b) 1,0 e 1,5 mol.L ⁻¹	141
FIGURA 5.10 - Efeito da razão molar (η) e da concentração inicial de ácido (C_{A0}) no pH final do licor.	142
FIGURA 5.11 – Diagrama de distribuição das espécies para o ácido sulfúrico, destacando a condição final obtidas nos ensaios com razão molar de 0,5 (área hachurada).	142
FIGURA 5.12 - Efeito da razão molar (η) sobre a extração de ferro para diferentes concentrações iniciais de ácido (C_{A0}).	143

FIGURA 5.13 – Efeito da razão molar (η) na extração de zinco (X_{Zn}) para diferentes concentrações iniciais de ácido.....	145
FIGURA 5.14 – Efeito da concentração inicial de ácido (C_{A0}) sobre a extração de ferro para diferentes razões molares (η).	147
FIGURA 5.15 – Conversões de zinco calculadas pelo modelo e obtidas experimentalmente.....	150
FIGURA 5.16 - Concentração final de ácido (C_{Af}) obtida experimentalmente e calculada para várias razões molares (η).	150
FIGURA 5.17 – Efeitos (a) do diâmetro médio das partículas e (b) da covariância sobre a conversão de zinco. Parâmetros da simulação: $\eta=2,0$, $C_{A0}=0,5\text{mol.L}^{-1}$	151
FIGURA 5.18 – Efeito da constante de velocidade sobre a conversão. Parâmetros da simulação: $\eta=2,0$, $CA0=0,5\text{mol.L}^{-1}$, $\mu=50$, $\sigma/\mu=1,0$, tempo de reação=5min.....	152
FIGURA 5.19 – Efeito da razão molar (a) sobre a conversão de zinco e (b) sobre a concentração de ácido. Parâmetros da simulação: $\mu=50$, $\sigma/\mu=1,0$, $CA0=0,5\text{mol.L}^{-1}$	153
FIGURA 5.20 - Efeito da concentração inicial de ácido sobre a conversão de zinco. Parâmetros da simulação: $\mu=50$, $\sigma/\mu=1,0$, $\eta=2$	154
FIGURA 5.21 - Comparação dos dados gerados pelo modelo proposto com os dados obtidos experimentalmente para a concentração inicial de ácido de (a) $0,1\text{mol.L}^{-1}$ e (b) $0,5\text{mol.L}^{-1}$	156
FIGURA 5.22 – Comparação dos dados gerados pelo modelo proposto com os dados obtidos experimentalmente para a concentração inicial de ácido de (a) $1,0\text{mol.L}^{-1}$ e (b) $1,5\text{mol.L}^{-1}$	157
FIGURA 5.23 – Comparação entre diferentes traçadores e métodos de medição.	160
FIGURA 5.24 – Função acumulada normalizada, $F(\theta)$, para um reator em várias velocidades de agitação. Vazão volumétrica de alimentação= $0,41\text{L.min}^{-1}$	162
FIGURA 5.25 – Função distribuição normalizada, $E(\theta)$, para um reator em várias velocidades de agitação. Vazão volumétrica de alimentação= $0,41\text{L.min}^{-1}$	162

- FIGURA 5.26 – Função acumulada normalizada, $F(\theta)$, para um reator em várias velocidades de agitação. Vazão volumétrica de alimentação=0,21L.min⁻¹ 163
- FIGURA 5.27 – Função distribuição normalizada, $E(\theta)$, para um reator em várias velocidades de agitação. Vazão volumétrica de alimentação=0,21L.min⁻¹ 163
- FIGURA 5.28 – Coeficiente de variação das DTR obtidas em função da intensidade de agitação para diferentes e vazões volumétricas. 166
- FIGURA 5.29 – Coeficiente de variação das DTR obtidas em função da intensidade de agitação para diferentes e vazões volumétricas. 166
- FIGURA 5.30 – Curvas $F(t)$ e $E(t)$ obtidas nos ensaios de determinação da DTR para uma cascata de dois reatores em série. 168
- FIGURA 5.31 – Curvas $F(t)$ e $E(t)$ obtidas nos ensaios de determinação da DTR para uma cascata de três reatores em série. 169
- FIGURA 5.32 – Curvas normalizadas $E(\theta)$ e $F(\theta)$ obtidas nos ensaios de determinação da DTR (a) e calculadas pelo modelo (b) para cascata de dois e três reatores em série. 170
- FIGURA 5.33 – Correspondência entre o modelo do fluxo segregado e os dados obtidos na planta piloto para a conversão de zinco em função da vazão volumétrica de alimentação ao primeiro reator da cascata de três reatores em série. 174
- FIGURA 5.34 – Correspondência entre o modelo do fluxo segregado e os dados obtidos na planta piloto para a concentração de agente lixiviante em função da vazão volumétrica de alimentação ao primeiro reator da cascata de três reatores em série. 174
- FIGURA 5.35 – Correspondência entre o modelo da mistura perfeita e os dados obtidos na planta piloto para a conversão de zinco em função da vazão volumétrica de alimentação ao primeiro reator da cascata de três reatores em série. 176
- FIGURA 5.36 – Correspondência entre o modelo da mistura perfeita e os dados obtidos na planta piloto para a concentração de agente lixiviante em função da

vazão volumétrica de alimentação ao primeiro reator da cascata de três reatores em série.	176
FIGURA 5.37 – Comparação entre as abordagens do fluxo segregado e da mistura perfeita para (a) o primeiro, (b) o segundo e (c) o terceiro reator da planta piloto.	179
FIGURA A3.1 – Ilustração da amostragem (a) por cones e (b) quarteador Jones.	207
FIGURA A3.2 – Esquema da operação de um granulômetro por difração de laser de 1ª geração.	210
FIGURA A3.3 – Franjas de difração teóricas para vários tipos de partículas.	210
FIGURA A3.4 – Esquema de um cicloclassificador – Cyclosizer.	212
FIGURA A3.5 – Esquema de funcionamento de um espectrofotômetro de absorção atômica.	213
FIGURA A3.6 – Esquema de funcionamento de um FRX-WDS.	216
FIGURA A3.7 – Radiação contínua e as radiações características.	218
FIGURA A3.8 – Esquema de funcionamento de um FRX-WDS.	218
FIGURA A3.9 – Esquema de funcionamento de um MEV.	220
FIGURA A3.10 – Interação do feixe de elétrons com a amostra.	221
FIGURA A3.11 – Detectores EDS e WDS e espectro obtido por EDS.	223
FIGURA A5.1 – Representação do modelo do núcleo em diminuição de uma partícula sólida reagindo com um fluido.	228
FIGURA A5.2 – Representação do Modelo do Núcleo em Diminuição.	229
FIGURA A5.3 – Etapas da reação não catalítica entre reagentes fluido (A) e sólido, gerando um produto fluido (P).	229
FIGURA A5.4 – Representação de uma partícula reagindo quando a transferência de massa na camada de fluido for a resistência controladora do processo.	231
FIGURA A5.5 – Representação de uma partícula reagindo quando a difusão através do filme gasoso é a etapa controladora.	233
FIGURA A5.6 – Representação de uma partícula reagindo quando a reação química é a etapa controladora (Núcleo em Diminuição).	234
FIGURA A5.7 – Representação do modelo da partícula em diminuição (Conversão Progressiva).	236

FIGURA A5.8 – Representação de uma partícula reagindo quando a reação química é a etapa controladora (Conversão Progressiva). 238

LISTA DE TABELAS

TABELA 3.1 – Principais minerais de zinco	10
TABELA 3.2 – Principais aplicações do zinco	12
TABELA 3.3– Composição química do concentrado ustulado de zinco utilizado por Balarini <i>et al.</i> (2008).....	16
TABELA 3.4 – Análise granuloquímica por espectrofotometria de absorção atômica do concentrado ustulado utilizado por Balarini <i>et al.</i> (2008).....	16
TABELA 3.5 – Distribuição granulométrica do concentrado ustulado de zinco estudado por Balarini <i>et al.</i> (2008).....	18
TABELA 3.6 – Principais processos para remoção do ferro do licor da lixiviação.	32
TABELA 3.7 – Linearização dos principais modelos teóricos da cinética heterogênea não-catalítica.	42
TABELA 3.8 – Evidências mais consistentes com cada um dos três mecanismos mais comuns de lixiviação.....	43
TABELA 3.9 –Variáveis envolvidas nos ensaios de lixiviação e seus níveis.....	44
TABELA 3.10 – Parâmetros de Arrhenius calculados por Balarini (2009)	49
TABELA 3.11 – Modelos utilizados na determinação da distribuição granulométrica.	64
TABELA 3.12 – Parâmetros K e β em função da etapa controladora do processo	73
TABELA 4.1 – Condições operacionais utilizadas nos ensaios de lixiviação descontínuos em bancada.....	102
TABELA 4.2 – Variáveis e níveis investigados na determinação da DTR na Planta Piloto de Lixiviação.....	109
TABELA 5.1 – Densidade do concentrado ustulado de zinco	125
TABELA 5.2 – Elementos químicos detectados na análise por Espectroscopia de Fluorescência de Raios X da amostra do concentrado ustulado de zinco.	125
TABELA 5.3 – Composição química do concentrado ustulado de zinco determinada por diferentes fontes.	126
TABELA 5.4 – Fração mássica acumulada de partículas do concentrado ustulado de zinco com diâmetro menor do que $d_{\#}$	129
TABELA 5.5 – Linearização dos principais modelos de distribuição granulométrica.	130

TABELA 5.6 - Parâmetros obtidos pelos ajustes lineares dos modelos GGS, RRB e Sigmóide para a distribuição granulométrica do concentrado ustulado de zinco.	130
TABELA 5.7 – Ajuste dos modelos de distribuição granulométrica aos dados experimentais.	131
TABELA 5.8 – Resultados dos ensaios de lixiviação em batelada com diferentes velocidades de agitação.....	136
TABELA 5.9 – Parâmetros utilizados no equacionamento do balanço populacional para a lixiviação do ustulado de zinco.	155
TABELA 5.10 – Verificação estatística do modelo proposto. Dados agrupados pela concentração inicial de ácido utilizada em cada série de testes.	158
TABELA 5.11 – Comparação entre diferentes traçadores e métodos de medição.....	161
TABELA 5.12 – Resultados obtidos nos ensaios de determinação da DTR para um reator da planta piloto de lixiviação.	164
TABELA 5.13 – Resultados obtidos nos ensaios de determinação da DTR para as três configurações dos reatores da planta piloto de lixiviação.	171
TABELA 5.14 – Resultados dos ensaios de lixiviação descontínuos no reator da planta piloto sob diferentes velocidades de agitação.....	172
TABELA 5.15 – Conversão de zinco (X_{Zn}) em cada reator obtidas na planta piloto e calculadas pelos modelos.	177
TABELA 5.16 - Concentração final de agente lixiviante (C_{Af}) em cada reator obtidas na planta piloto e calculadas pelos modelos.	177
TABELA A3.1 – Métodos empregados na análise granulométrica.	208
TABELA A3.2 – Série de peneiras Tyler com as respectivas aberturas em milímetros	209

LISTA DE NOTAÇÕES

[i]	Concentração da espécie <i>i</i>
a	Coefficiente estequiométrico do reagente fluido <i>A</i>
A	Reagente fluido
b	Coefficiente estequiométrico do reagente sólido <i>B</i>
B	Reagente sólido
\bar{B}	Taxa média de surgimento de partículas
C	Concentração
C_{A0}	Concentração inicial do agente lixiviante (ácido sulfúrico)
C_{Af}	Concentração do agente lixiviante (ácido sulfúrico) no licor
C_{Fe,f}	Concentração de ferro no licor
C_{ZN,,f}	Concentração de zinco no licor
CV	Coefficiente de variação
D	Diâmetro das partículas
D_{63,2}	Tamanho da abertura das peneiras no qual 63,2% do material possui um diâmetro menor do que o valor de D _{63,2} .
\bar{D}	Taxa média de desaparecimento de partículas
D_f	Coefficiente de difusão da espécie aquosa lixiviada na camada de fluido
DRX	Difração de raios X
DTR	Distribuição de tempos de residência
E(t)	Função distribuição do tempo de residência
E_a	Energia de ativação
EDS	Espectroscopia por dispersão de energia
EEA	Espectrofotometria de absorção atômica
F(t)	Função cumulativa da distribuição do tempo de residência
F*(t)	Função cumulativa complementar da distribuição do tempo de residência
FRX	Fluorescência de raios X
k_s	Constante de velocidade da reação
M	Massa das partículas
m_{B0}	Massa inicial de concentrado ustulado de zinco adicionado ao reator
\dot{m}_{B0}	Taxa mássica de alimentação de concentrado ustulado de zinco

MEV	Microscopia eletrônica de varredura
m_i	Massa da espécie i
MMi	Massa molar da espécie i
N	Número de reatores do modelo dos tanques-em-série
n_{A0}	Número de mols inicial do agente lixiviante (ácido sulfúrico)
\dot{n}_{A0}	Vazão molar de alimentação de agente lixiviante
n_{B0}	Número de mols inicial da espécie metálica a ser extraída
\dot{n}_{B0}	Vazão molar de alimentação do reagente sólido
N_L	Número de lixiviação
pH$_0$	Valor inicial do pH
pH$_f$	Valor final do pH
Q	Vazão volumétrica
Q$_E$	Vazão volumétrica de alimentação (fluxo de entrada)
Q$_S$	Vazão volumétrica de descarga da polpa (fluxo de saída)
R	Raio da partícula sólida
R$_c$	Raio do núcleo não reagido
r_i	Taxa de geração da espécie i por unidade de volume do reator
S/L	Sólido/líquido
t	Tempo
T$_i$	Fração da espécie i
V	Volume do reator
$v(D)$	Taxa de variação do tamanho da partícula em função do tempo ($v(D)= dD/dt$)
X$_i$	Conversão (fracional) ou extração de determinada espécie
X$_{batelada}$	Conversão obtida pelo balanço populacional para processo em batelada

Letras gregas:

α	Parâmetro ajustável
μ	Média
δ	Função delta de Dirac
η	Razão molar entre o número de mols inicial do agente lixiviante e o número de mols inicial da espécie a ser extraída

η_{exp}	Razão molar experimental
Θ	Tempo adimensional
ρ_s	Densidade molar do sólido
σ	Desvio padrão
τ	Tempo de residência (tempo espacial) ou tempo para conversão total de uma partícula
v_j	Taxa de mudança da propriedade ζ_j das partículas ou velocidade da propriedade ζ_j
ψ	Função densidade populacional ou função densidade de população

Subscritos:

E	Entrada
S	Saída

RESUMO

No presente trabalho, foi desenvolvido um modelo matemático utilizando o equacionamento do Balanço Populacional (BP) para a lixiviação, em batelada e contínua, de um concentrado ustulado de zinco em soluções de ácido sulfúrico, dado que nenhum trabalho anterior havia validado com dados experimentais um modelo de Balanço Populacional para esse sistema. Inicialmente, a composição química e mineralógica do concentrado ustulado foi determinada e indicou a predominância de zinco (65% m/m), majoritariamente na forma de zincita (ZnO). Outros minerais, como a ferrita de zinco (ZnFe_2O_4), esfalerita (ZnS) e willemita (Zn_2SiO_4), também estão presentes nesse material. Em seguida, foram realizados experimentos de lixiviação em bancada para validar e refinar o modelo proposto. A partir dos resultados obtidos, foi observado que a concentração inicial de ácido afetou mais a taxa inicial de lixiviação, do que a conversão máxima de zinco obtida. Essa foi determinada pela razão molar entre o ácido sulfúrico e a zincita presente no concentrado ustulado, carregados no reator. Comparando-se os resultados do modelo, com os dados experimentais de bancada, foi observada uma excelente correspondência entre os mesmos, o que permitiu realizar a próxima etapa do trabalho, a modelagem da lixiviação contínua. Para tanto, duas abordagens foram consideradas para o modelamento dos padrões de escoamento nos reatores, a do fluxo segregado e a da mistura perfeita. Para a primeira abordagem, determinou-se a Distribuição de Tempos de Residência (DTR) dos reatores da planta piloto de lixiviação, utilizando-se experimentos do tipo degrau positivo para diferentes velocidades de agitação, vazões de alimentação e configurações (1 reator, 2 reatores em série e 3 reatores em série). Foi constatado que o comportamento do sistema se aproxima do comportamento de reatores ideais (reator perfeitamente agitado). Esse comportamento era favorecido por maiores velocidades de agitação e menores vazões de alimentação. Em seguida, foram realizados ensaios de lixiviação contínuos na planta piloto, sendo os resultados obtidos comparados com os dados gerados pelo modelo. Constatou-se que a abordagem da mistura perfeita é a mais indicada para representar o padrão de escoamento dos reatores, sendo os resultados do modelo bastante próximos dos obtidos experimentalmente. Utilizando análises estatísticas, foi possível comprovar a acurácia do modelo proposto e validá-lo, uma vez que esse foi capaz de reproduzir os principais fenômenos que ocorrem durante a lixiviação em questão.

Potenciais aplicações para o modelo proposto incluem prever como alterações em parâmetros operacionais (distribuição granulométrica da alimentação, concentração de ácido, vazões de alimentação, entre outros) afetam o desempenho dos reatores. Além disso, o modelo proposto fornece uma ferramenta robusta para o *design* e controle de plantas hidrometalúrgicas, podendo levar à uma melhor tomada de decisões e à redução dos custos.

Palavras-chave: Balanço Populacional, Lixiviação, Concentrado Ustulado de Zinco, Distribuição de Tempos de Residência, Modelo Matemático.

ABSTRACT

A Population Balance (PB) model was developed for the leaching of a roasted zinc concentrate (RZC) in sulfuric acid solutions, considering that no previous work has validated with experimental data a PB model for this system. Therefore, leaching experiments were done in order to validate and refine the proposed model. Initially, the chemical and mineralogical composition of the RZC, determined by XRF, XRD, and AAS, indicated the predominance of zinc (65% w/w), mainly as zincite. Next, batch leaching experiments were carried out using typical conditions of industrial processes. The parameters investigated were the stirring speed, the acid concentration, the reaction time, and the molar ratio, which is the molar ratio between the acid and the zincite present in the RZC loaded to the reactor. It was observed that the initial acid concentration affected only the initial leaching rate, while the molar ratio determined the maximum zinc extraction achieved. It was also found that the model correctly described this behavior, which suggests that the model accounted for the major phenomena occurring during the leaching. In the next step, the modeling of continuous leaching was done, considering two different approaches for the modeling of flow patterns in the reactors, the segregated flow, and the perfect mixing. For the first approach, the Residence Time Distribution (RTD) for the reactors of the pilot plant was determined, using positive step type experiments at different stirring speeds, feed rates, and configurations (1 reactor, 2 reactors in series, and 3 reactors in series). It was verified that the behavior of the system approaches the behavior of ideal reactors (continuous stirred-tank reactor). This behavior was favored by higher stirring speeds and lower feed flow rates. Then, continuous leaching tests were carried out in the leaching pilot plant, and the results obtained were compared with the data generated by the model. It was verified that the perfect mixing approach is the best one to represent the flow pattern of the reactors, and the results of the model are very close to those obtained experimentally. Then, using statistical analysis, it was verified the validity and accuracy of the proposed model. A potential application of this model would be predicting the effect of changes in operational parameters (e.g., particle size, distribution polydispersity, and acid concentration) on the reactor performance. Thus, the model provides a robust technique for plant *design* and control, which may lead to better decision-making and costs reduction.

1. INTRODUÇÃO

O zinco é um metal maleável, de cor branco-azulada, relativamente abundante na crosta terrestre (27º elemento mais abundante), cujas propriedades físicas lhe conferem facilidade de moldagem e trabalho mecânico. O zinco encontra sua principal aplicação combinado a outros metais, seja na galvanização (47% do consumo mundial) ou na forma de ligas metálicas como latão e bronze (20% do consumo mundial). Devido à sua excelente propriedade protetora contra a corrosão, o zinco é amplamente utilizado na construção civil, na indústria automobilística, na confecção de eletrodomésticos e na galvanização, além de ser utilizado em pigmentos, pilhas e baterias, na indústria de fertilizantes, entre outras aplicações (BALARINI, 2009; DIAS, 2010; HEWITT e WALL, 2000). Atualmente, a tonelada de zinco metálico se encontra na faixa de US\$ 2.300 (INVESTMENTMINE, 2016; LME, 2016).

As reservas mundiais de zinco estão estimadas em 480 milhões de toneladas de metal, sendo que a Austrália, China, Estados Unidos e Canadá concentram 70% desse total. O Brasil possui 1,2% das reservas mundiais, localizadas principalmente em Minas Gerais, que detém 82,6% do total do Brasil (DIAS, 2010). A principal ocorrência mineral de zinco é 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) (BALARINI, 2009).

A primeira aplicação do zinco foi na produção de bronze (liga de cobre e zinco), porém não há certeza sobre a época do início dessa fabricação. O bronze, que deu nome à era arqueológica de 3000 a 1000 a.C., possuía zinco, mas não se sabe se acidentalmente ou intencionalmente. Além disso, os romanos, a partir do ano 20 d.C, já utilizavam moedas de bronze (HEWITT e WALL, 2000). No século XII, os persas utilizavam minérios de zinco para produzir óxido de zinco e tratar enfermidades nos olhos. A primeira indústria

para produção de zinco em larga escala foi inaugurada em 1720, na Inglaterra. Desse período até a Primeira Guerra Mundial, a produção de zinco metálico teve como principal rota a pirometalúrgica. Nesta, inicialmente, o sulfeto de zinco era oxidado em altas temperaturas. Então, o aquecimento com carbono convertia o óxido em metal. Como a temperatura de ebulição do zinco metálico é menor do que a temperatura em que era conduzida a redução, os vapores de zinco tinham que ser coletados e condensados rapidamente para evitar a sua oxidação a óxido de zinco, o que dificultava bastante o processo. Na década 1880, foi desenvolvida a rota hidrometalúrgica (ou eletrolítica), que hoje é a principal rota de produção de zinco (HABASHI, 1997; HEWITT e WALL, 2000).

A rota de produção hidrometalúrgica de zinco se inicia com a ustulação do concentrado sulfetado de zinco, obtido por flotação. Nessa etapa, o concentrado é colocado em fornos que operam em elevadas temperaturas (900 a 960°C). Nestes, com a injeção de ar e oxigênio, os sulfetos são convertidos em óxidos. Essa etapa é fundamental, pois os sulfetos são, em geral, de difícil dissolução, o que já não ocorre com os óxidos, que são facilmente dissolvidos com ácidos. Na etapa seguinte, o ustulado é lixiviado utilizando soluções ácidas, normalmente sulfúricas, com o intuito de se dissolver o máximo de zinco, mas também minimizar a extração de espécies indesejáveis presentes no minério, o que torna mais fácil a purificação do licor para posterior eletrólise. Portanto, para evitar problemas na lixiviação e garantir que esta seja eficiente, é preciso que se tenha uma boa caracterização do concentrado ustulado, um conhecimento exato da cinética de lixiviação e do tempo de permanência das partículas sólidas nos reatores (normalmente tanques agitados), e um controle rigoroso do processo. Esse controle implica uma análise minuciosa do comportamento e da influência de parâmetros operacionais como temperatura, granulometria, intensidade de agitação, tempo de residência, concentração dos reagentes, dentre outros. Normalmente, a determinação do número de reatores de lixiviação em uma indústria acaba sendo empírica 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 (BALARINI, 2009).

Dessa forma, pode-se dizer que a lixiviação é uma das operações unitárias centrais no tratamento hidrometalúrgico de minérios e concentrados. No entanto, a maioria dos

estudos nessa área foca na cinética das reações de lixiviação, ou seja, na determinação do mecanismo cinético (Núcleo em Diminuição, Conversão Progressiva, Sólido Poroso, Eletroquímico e outros), da etapa controladora do processo de lixiviação e da taxa específica de reação da partícula (reação química superficial, transferência de massa na camada limite e difusão na camada de produtos inertes). Poucos trabalhos focaram na incorporação das equações cinéticas em modelos matemáticos para reatores de lixiviação e na comparação desses modelos com dados reais de plantas hidrometalúrgicas (CRUNDWELL, 1995).

A lixiviação é um processo que envolve um conjunto de partículas sólidas, com distribuições específicas de tamanho e composição, dispersas em uma solução lixiviante que circunda e interage com as partículas sólidas. As primeiras tentativas de se representar esse sistema ignoravam a natureza polidispersa das partículas, considerando-as monodispersas, com um diâmetro médio (HERBST, 1979). As predições utilizando o modelo de partículas monodispersas podem resultar em enormes desvios do comportamento real dos sistemas de lixiviação, pois mesmo em uma situação em que sólidos monodispersos sejam alimentados em um reator CSTR¹ (reator de mistura perfeita), o material de saída terá uma distribuição granulométrica exponencial, refletindo a distribuição de tempos de residência (DTR) do tanque (CRUNDWELL, 1995). Nesse sentido, após o desenvolvimento do balanço populacional para cristalizadores (HULBURT e KATZ, 1964; RANDOLPH, 1964), a natureza multiparticulada da lixiviação pôde ser incorporada aos modelos matemáticos para sistemas em batelada (GIONA et al., 2002; HERBST, 1979; LEBLANC e FOGLER, 1987) e contínuos (CRUNDWELL, 2005; CRUNDWELL e DU PREEZ e LLOYD, 2013; CRUNDWELL e BRYSON, 1992; RUBISOV e PAPANGELAKIS, 1996; SEPULVEDA e HERBST, 1978; STRANGE e KING, 1987).

Na literatura, são encontrados vários trabalhos que utilizam o Balanço Populacional na modelagem da lixiviação. Enquanto parte deles teve como foco apenas aspectos teóricos (DIXON, 1995, 1996; DORFLING et al., 2013; GIONA et al., 2002; RUBISOV e PAPANGELAKIS, 1997), outros realizaram verificações experimentais dos modelos

¹ CSTR – *Continuous Stirred Tank Reactor*

propostos. Por exemplo, Crundwell e Bryson (1992) desenvolveram um modelo para a lixiviação contínua de esfalerita sob pressão. Os resultados obtidos foram comparados com os dados de uma planta de zinco da Cominco, em Trail, Canadá. Já Crundwell (2000), estudando a lixiviação de sulfetos de ferro e zinco com o uso de bactérias, obteve uma ótima correspondência entre as previsões de seu modelo e os dados de três diferentes plantas pilotos de lixiviação. Além desses autores, Rubisov e Papangelakis (2000) desenvolveram um modelo para a lixiviação de lateritas sob pressão, e validaram esse modelo com dados de uma miniautoclave contínua.

Ainda assim, poucos são os estudos cinéticos de lixiviação que combinam a cinética com o acompanhamento das partículas nos reatores. Dessa forma, muitos reatores químicos ainda são modelados com a premissa do escoamento ideal, nos quais todas as partículas que deixam o reator permanecem dentro deste por um mesmo período de tempo, chamado de tempo de residência (FOGLER, 2009). No entanto, nos equipamentos reais há um desvio do escoamento ideal, seja pela formação de canais preferenciais de fluido e de regiões de estagnação (zonas mortas), ou pela ocorrência de desvio (curto-circuito ou *bypass*) e reciclagem de fluido (LEVENSPIEL, 2000). Dessa forma, nos reatores reais há uma distribuição do tempo em que cada partícula permanece dentro do reator, chamada de Distribuição de Tempos de Residência (DTR). Experimentos com traçadores e distribuição de tempos de residência proporcionam uma ferramenta de diagnóstico para a detecção de más distribuições e padrões de escoamento dentro de um reator. Eles são úteis na medida de parâmetros de modelos de escoamentos e proporcionam um direcionamento para a criação e validação de tais modelos. O conhecimento do conceito de 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* (BALARINI, 2009).

Atualmente, 85% da produção mundial de zinco é feita pelo processo hidrometalúrgico (HABASHI, 1997; HERRERO et al., 2010; HEWITT e WALL, 2000). Ainda assim, com exceção do trabalho de Balarini (2009), ao qual o presente estudo vem, em termos gerais, acrescentar a verificação experimental, não se há registro na literatura de outro trabalho que tenha aplicado o Balanço Populacional à modelagem da lixiviação de concentrado ustulado de zinco em soluções de ácido sulfúrico. Vale ressaltar que a modelagem da lixiviação de óxidos de zinco não é inédita, como já apresentado por Doyle *et al.* (1987).

No entanto, esses autores não utilizam o balanço populacional, e o foco é na cinética de lixiviação controlada pela transferência de massa. Além disso, o modelo considera condições de regime permanente e tem validade somente para soluções diluídas de ácido. Portanto, os autores utilizaram uma abordagem bastante deferente da utilizada no presente trabalho.

Outros 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) (VERBAAN e CRUNDWELL, 1986; CORRIOU *et al.*, 1988; ABDEL-AAL, 2000; GHORBANI *et al.*, 2013; LAMPINEN *et al.*, 2015), mas não concentrados ustulados e não discutem a determinação do tempo de residência em plantas hidrometalúrgicas de extração de zinco. Balarini (2009), partindo do equacionamento do balanço populacional para lixiviação em batelada proposto por LeBlanc e Fogler (1987) e acrescentando a equação de consumo do agente lixivante proposto por Herbst (1979), desenvolveu um modelo para lixiviação sulfúrica de concentrado ustulado de zinco em batelada. Em etapa anterior, Balarini (2009) determinou que a cinética da reação podia ser descrita pelo modelo de Conversão Progressiva, sendo a etapa controladora do processo a reação química, cuja constante de velocidade encontrada foi de $3.10^{-2} \text{cm.s}^{-1}$. A análise química do concentrado ustulado indicou teores de zinco e ferro de aproximadamente 63% e 4% em massa, respectivamente. Em termos mineralógicos, foi observada uma predominância da zincita (ZnO) com ferrita de zinco ($ZnFe_2O_4$) e resquícios de esfalerita (ZnS) devido à ustulação incompleta do ZnO. Ressalte-se que o $ZnFe_2O_4$ e o ZnS não são solubilizados na denominada “lixiviação neutra” (concentração de ácido sulfúrico e temperatura moderadas) (Balarini *et al.* (2008). Após a análise granulométrica, Balarini *et al.* (2008) determinaram que, dentre os modelos avaliados, o RRB² ($D_{63,2}$ (abertura da peneira em que 63,2% do material possui diâmetro menor do que o valor de $D_{63,2}$) = $42,06\mu\text{m}$ e m (parâmetro do modelo)=0,91) era o que mais se aproximava da distribuição de tamanhos das partículas do mineral, sendo este o utilizado nas equações do balanço populacional utilizadas por Balarini (2009). No entanto, não foram feitos ensaios para que as informações obtidas pela simulação pudessem ser validadas.

² RRB – Rosin - Rammler - Bennet

Nesse contexto, pretende-se, com o presente trabalho, contribuir para o estado da arte, com a aplicação do Balanço Populacional ao modelamento da lixiviação de um concentrado ustulado de zinco em soluções de ácido sulfúrico, visto que, apesar de sua relevância, esse sistema é ainda pouco estudado. Pretende-se, partindo do modelo inicial, desenvolvido por Balarini (2009), e dos dados a serem obtidos experimentalmente, validar e refinar o modelo, de forma que este seja capaz de simular condições industriais, como variações na distribuição granulométrica da alimentação, diferentes razões sólido/líquido, padrões de escoamentos não-ideais, ou seja, considerar reatores reais, entre outras condições. Além disso, a opção por se trabalhar com o concentrado ustulado de zinco, um material proveniente de uma planta hidrometalúrgica e, portanto, composto por diferentes minerais, ao invés de se utilizar um óxido de zinco de grau analítico, torna o sistema muito mais complexo, mas, ao mesmo tempo, torna o estudo mais interessante e mais relevante, dadas as suas possíveis aplicações industriais.

Para tanto, o trabalho será composto por três partes. Inicialmente, será feita a caracterização química, mineralógica, granulométrica e granuloquímica do concentrado ustulado de zinco. Na segunda parte, será estudada a lixiviação sulfúrica em batelada do concentrado ustulado de zinco, com a validação do modelo matemático proposto por Balarini (2009), o qual contempla o consumo de ácido e a natureza polidispersa das partículas sólidas, através do seu Balanço Populacional. Por fim, no estudo da lixiviação contínua, serão incorporados ao modelo do Balanço Populacional, os padrões de escoamento em reatores reais por meio das abordagens do fluxo segregado (com a determinação da Distribuição de Tempos de Residência - DTR) e da mistura perfeita. Com o intuito de se validar o modelo proposto, serão realizados ensaios para determinação da DTR da planta piloto de lixiviação e experimentos de lixiviação contínua do concentrado ustulado de zinco.

2. OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivo global:

- O desenvolvimento e a validação de um modelo matemático de Balanço Populacional para as lixiviações sulfúricas em batelada e contínua de um concentrado ustulado de zinco, por meio de ensaios de lixiviação descontínuos (em bancada) e contínuos (em planta piloto de lixiviação), partindo do modelo proposto por Balarini (2009).

Como objetivos específicos, pretende-se:

- Caracterizar o concentrado ustulado de zinco em termos de sua composição química, mineralógica, granulométrica e granuloquímica, distribuição de tamanhos de partículas e densidade;
- Realizar ensaios de lixiviação sulfúrica descontínuos em bancada do concentrado ustulado, investigando a influência, na cinética desse processo, das variáveis operacionais como a concentração inicial de ácido sulfúrico (agente lixiviante) e a razão molar entre o ácido e a zincita presente no concentrado ustulado;
- Validar e aperfeiçoar o modelo matemático para a lixiviação descontínua do concentrado ustulado de zinco proposto por Balarini (2009), a partir dos ensaios realizados em bancada;
- Determinar as distribuições dos tempos de residência (DTR) da fase líquida nos reatores de uma planta piloto de lixiviação em diferentes configurações (um único reator, dois e três reatores contínuos em série), utilizando diferentes vazões volumétricas e velocidades de agitação, em ensaios do tipo degrau, propondo, a partir das curvas obtidas, modelos matemáticos que descrevam os padrões de escoamento nos reatores;
- Realizar ensaios experimentais de lixiviação sulfúrica do concentrado ustulado de zinco e acompanhar a evolução da conversão das partículas com o tempo em um único

reator contínuo e em dois sistemas em cascata (conjunto de dois e três reatores em série);

- Validar o modelo matemático para a lixiviação sulfúrica contínua do concentrado ustulado de zinco a partir dos ensaios realizados em planta piloto e propor melhorias e/ou ajustes nos equacionamentos, de forma que se permita uma correlação entre os resultados obtidos na planta piloto e os resultados do modelo. Este contempla a natureza polidispersa das partículas minerais, a partir de seu Balanço Populacional (BP) e os padrões de escoamento nos reatores, através da abordagem do fluxo segregado, como utilizado no modelo proposto por Balarini (2009) utilizando Distribuição dos Tempos de residência (DTR) e, adicionalmente, através da abordagem da mistura perfeita.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Zinco

O zinco é um metal de cor branco-azulada, relativamente abundante no mundo, sendo o 27º elemento mais comum na crosta terrestre. Esse metal possui forma cristalina hexagonal compacta, sendo um metal maleável, cujas propriedades físicas lhe conferem facilidade de moldagem e trabalho mecânico.

Antes do ano de 1500, os chineses e os indianos já conheciam o zinco e, embora não se saiba exatamente quando o zinco foi produzido pela primeira vez, moedas contendo 99% de zinco foram lançadas durante a Dinastia Ming (1368-1644). Em um livro escrito em 1637, os chineses descrevem a produção de zinco por fundição controlada em painéis empilhados e hermeticamente selados. Na Índia, os restos de fundição de zinco encontrados em Sawai Madhopur, no estado de Rajasthan ou Rajastão (Índia Ocidental) confirmam que o zinco foi produzido antes de 1300. Embora os romanos, os gregos e todo o mundo ocidental soubessem como produzir latão, que foi usado já em 8000 a.C. para fazer joias, o zinco metálico era desconhecido. Naquela época, o latão era produzido por fundição de minérios de cobre ou cobre metálico com minérios de zinco. As primeiras fontes escritas da palavra "zinco" apareceram nos anos 1500. No entanto, sua origem não é totalmente clara. A suposição mais provável é que ela esteja conectada com a palavra alemã *Zinke* (o dente de um pente), ela própria derivada de *Zacke* (pico irregular), devido à aparência irregular do minério ou de depósitos no forno. Uma segunda possibilidade é que a palavra seja derivada da palavra persa *Seng* que significa pedra (HABASHI, 1997).

As reservas mundiais de zinco estão estimadas em 480 milhões de toneladas de metal, sendo que a Austrália, China, Estados Unidos e Canadá concentram 70% desse total. O Brasil possui 1,2% das reservas mundiais, localizadas principalmente em Minas Gerais, que detém 82,6% do total do Brasil (DIAS, 2010). Aproximadamente 70% do zinco produzido no mundo são originários de minas de minérios e 30% de zinco secundário (reciclagem). Mas a quantidade de zinco reciclado vem aumentando a cada ano em

decorrência do progresso da tecnologia de produção. Hoje, mais de 95% do zinco disponível para a reciclagem é realmente reciclado (IZA, 2016).

O zinco é encontrado na natureza sempre combinado a outros metais como chumbo, cobre, ouro e prata. Os minerais mais abundantes ocorrem na forma de sulfetos, associados a minerais sulfetados de chumbo, cobre, prata e ferro (em geral, galena (PbS), calcopirita (CuFeS_2), argentita (AgS) e pirita (FeS_2), respectivamente). Cerca de 95% da produção de zinco primário é produzido a partir da esfalerita (ZnS) (IZA, 2016). 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, 2016). São conhecidos aproximadamente 55 minerais de zinco, estando as principais formações apresentadas na TABELA 3.1.

TABELA 3.1 – Principais minerais de zinco (Fonte: BALARINI, 2009)

Mineral	Composição
Esfalerita ou blenda	ZnS
Hemimorfita	$2 \text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Smithsonita	ZnCO_3
Calamina	Associação da smithsonita a silicatos, especialmente à hemimorfita
Hidrozincita	$2 \text{ZnO} \cdot 3 \text{Zn(OH)}_2$
Zincita	ZnO
Willemita	Zn_2SiO_4
Wurtzita	(Zn, Fe)S
Franklinita	(Zn, Mn) Fe_2O_4

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) (BALARINI, 2009). 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, 2016). 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.

As matérias-primas de zinco secundário típicas incluem: pós de usinas de aço; resíduos da eletrólise do zinco; escórias de fornos de chumbo; resíduos da produção pirometalúrgica de zinco; resíduos da galvanização; lamas contendo zinco; catalisadores usados; pós da indústria de latão, entre outros (HABASHI, 1997).

3.1.1. Aplicações e valor econômico

Mais de 13 milhões de toneladas de zinco foram produzidas em 2013, estando combinado a outros metais em suas principais aplicações, seja na galvanização (47% do consumo mundial) ou na forma de ligas metálicas como latão e bronze (20% do consumo mundial). Cerca de 8% da produção mundial é destinada para a produção de compostos químicos, incluindo óxido de zinco e sulfato de zinco. O restante são ligas de zinco, principalmente laminadas, utilizadas em aplicações em moedas e arquitetônicas (IZA, 2016).

Devido à sua excelente propriedade protetora contra a corrosão, o zinco é amplamente utilizado na construção civil, na indústria automobilística, na confecção de eletrodomésticos e na galvanização, além de ser utilizado em pigmentos, pilhas e baterias, na indústria de fertilizantes, entre outros (BALARINI, 2009; DIAS, 2010; HEWITT e WALL, 2000). Na TABELA 3.2, são apresentadas as principais aplicações do zinco.

TABELA 3.2 – Principais aplicações do zinco (Fonte: BALARINI, 2009)

Area	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 infraestrutura 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.

Quanto à toxicologia, o zinco metálico e a maioria de seus compostos apresentam toxicidade muito baixa comparada à maioria de outros metais pesados. As intoxicações com zinco e seus compostos são comparativamente raras. Podem ocorrer por ingestão de alimentos contaminados com zinco lixiviado de recipientes de alimentos ou por inalação de zinco ou óxido de zinco em condições ocupacionais. Por outro lado, o zinco é um dos elementos essenciais mais importantes para o homem e todas as formas de vida vegetal e animal. É necessário para o crescimento, integridade e função da pele, maturação testicular, imunocompetência, cicatrização de feridas e para uma variedade de processos metabólicos, incluindo síntese de carboidratos, lipídeos, proteínas e ácidos nucleicos ou degradação. É um componente essencial do tipo coenzima para a função de mais de 70 metaloenzimas. Demonstrou-se que quantidades fisiológicas de zinco diminuem a toxicidade de outros

metais pesados como Cd, Hg, Pb e Sn. O zinco é o íon metálico mais prevalente em tecidos humanos que não o sangue. O corpo de um homem de 70 kg contém em torno de 2,3g de zinco (HABASHI, 1997).

O zinco e seus produtos contribuem em cerca 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, esse metal apresenta uma importância significativa na economia mundial. Atualmente, a tonelada de zinco metálico se encontra na faixa de US\$ 2.300 (INVESTMENTMINE, 2016; LME, 2016). Na FIGURA 3.1, está representada a evolução histórica da produção de zinco. Esta indica que a indústria do zinco se manteve constantemente em expansão.

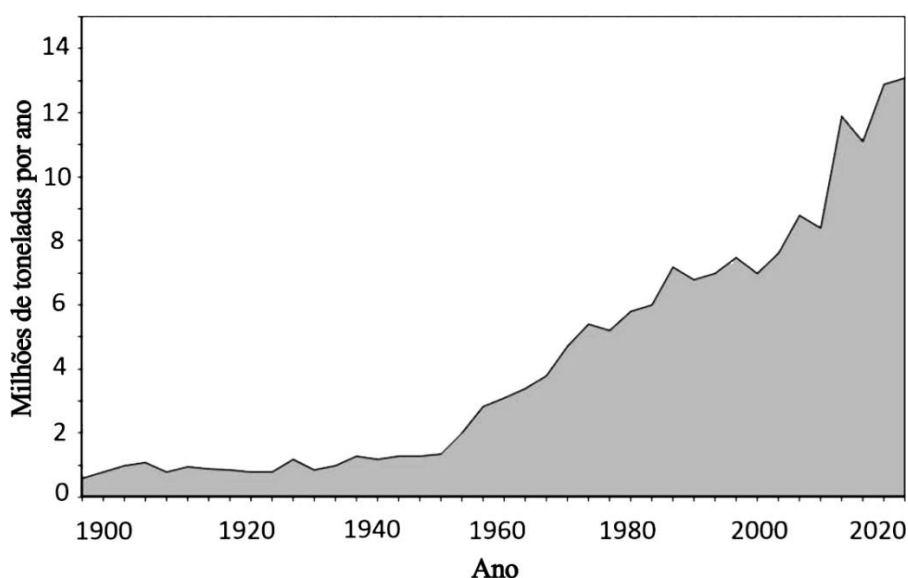


FIGURA 3.1 – Produção anual de zinco (Fonte: METALPRODEX, 2016)

No Brasil, as exportações de zinco resumem-se praticamente ao metal primário. 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 destinados, ao Peru (1.111t) e à China (295t), concentrados de zinco, correspondendo a US\$ 4,0 milhões (DNPM, 2016).

3.1.2. Propriedades

Algumas propriedades físico-químicas do elemento zinco são apresentadas a seguir (HABASHI, 1997; PORTER, 1991):

- Número atômico - 30
- Massa atômica - 65,37kg.kgmol⁻¹
- Densidade (25°C) - 7.140kg.m⁻³
- Ponto de fusão - 419,5°C (692,7K)
- Ponto de ebulição (760mmHg) - 907°C (1180K)
- Módulo de elasticidade - 7.10⁴MN.m⁻²
- Calor específico (20°C) - 0,382 kJ.kg⁻¹.K⁻¹
- Calor latente de fusão (419,5°C) - 100,9kJ.kg⁻¹
- Calor latente de vaporização (906°C) - 1,782MJ.kg⁻¹
- Capacidade calorífica específica à pressão constante
 - sólido: $C_p = (22,40 + 10,5 \cdot 10^{-2} \cdot 1/T) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ (T=298 a 692,7K)
 - líquido: $C_p = 31,40 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
 - gás: $C_p = 20,80 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
- Coeficiente linear de expansão térmica (policristalino 20 - 250°C) - 39,7pm.m⁻¹.K⁻¹
- Coeficiente volumétrico de expansão térmica (20 - 400°C) - 0,89.10⁻⁶K⁻¹
- Condutividade térmica: sólido (18°C) - 113W. m⁻¹.K⁻¹
- Resistividade elétrica (policristalino a 20°C) - 5,9Ω.m
- Potencial de eletrodo padrão (em relação ao eletrodo de H₂) - - 0,762V

O ponto de ebulição notavelmente baixo (907°C) é importante nos processos de produção de zinco pirometalúrgico. O zinco pode ser trabalhado em temperaturas tão baixas quanto 120°C, e sua boa deformabilidade é a base para algumas de suas aplicações (HABASHI, 1997).

Na série eletroquímica, o zinco é mais negativo do que o ferro, permitindo, assim, sua utilização como anodo de sacrifício. A galvanização, aplicação mais importante do zinco, em que este é utilizado para proteger o ferro da corrosão, baseia-se na formação de camadas protetoras, devido à passivação do zinco com a formação de carbonato de zinco básico na reação com o gás carbônico e a umidade da atmosfera (HABASHI, 1997).

O zinco apresenta estado de oxidação de 2^+ em todos os seus compostos. Forma complexos com amônia, aminas, íons cianeto e haletos. O zinco se dissolve em ácidos minerais geralmente com a evolução de hidrogênio, mas no ácido nítrico com a evolução de NO_x . É usado como um forte agente redutor em processos químicos, principalmente na forma de pó ou grânulos. É resistente aos halogêneos, mas é rapidamente corroído pelo gás HCl . Devido à sua elevada área superficial, o pó de zinco é muito mais reativo e pode até mesmo ser pirofórico, por exemplo, reagir vigorosamente em temperaturas elevadas com os elementos oxigênio, cloro e enxofre. O cloreto de zinco e o sulfato são solúveis em água, enquanto os complexos de óxido, carbonato, fosfato, silicato e orgânicos são insolúveis ou pouco solúveis (HABASHI, 1997).

3.1.3. Caracterização do concentrado ustulado de zinco

Balarini *et al.* (2008) realizaram um extenso estudo de caracterização dos concentrados sulfetados e ustulados de zinco, utilizados como matérias-primas para produção de zinco pela rota hidrometalúrgica em uma planta localizada em Três Marias, Minas Gerais. Tendo em vista o objetivo do presente trabalho, será feita uma revisão dessa caracterização apenas para o concentrado ustulado de zinco. Cabe ressaltar que o concentrado utilizado neste trabalho possui a mesma origem e, a princípio, a mesma composição do concentrado ustulado caracterizado por Balarini *et al.* (2008), mas, como se trata de uma nova amostra, os resultados aqui obtidos serão comparados aos desses pesquisadores.

Balarini *et al.* (2008) utilizaram as seguintes técnicas de caracterização para determinação da composição elementar e mineralógica, distribuição granulométrica e morfologia do concentrado ustulado de zinco: espectrofotometria de absorção atômica (EAA), 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 peneiramento a úmido.

Na determinação dos elementos químicos presentes na amostra do concentrado ustulado de zinco por FRX, Balarini *et al.* (2008) observaram a presença de Zn, S, Fe, Si, Al, Cd, Pb, As, Cu, Mn, Ca, K, P, Mg, O, Cr, Ti e Cl. Os autores ressaltaram que a presença do enxofre poderia ser um indício da presença de fases sulfetadas que não foram totalmente

oxidadas na etapa de ustulação. Em seguida, foram determinados os teores dos elementos utilizando a técnica de espectrofotometria de absorção atômica. Seus resultados encontram-se na TABELA 3.3.

TABELA 3.3– Composição química do concentrado ustulado de zinco utilizado por Balarini *et al.* (2008).

Elementos	Concentrado ustulado de Zn (% m/m)
Zn	63
Fe	4,0
Cu	0,4
Pb	2,3
Ca	1,4
Cd	0,4
Mn	0,2
S*	0,5
Outros	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)*).

Balarini *et al.* (2008) destacaram a predominância do zinco (em torno de 63% em massa), sendo que o ferro era o segundo elemento mais presente nas amostras (teor em torno de 4,0% em massa), seguido do chumbo (aproximadamente 2,3% m/m) e do cálcio (aproximadamente 1,4% m/m). A análise granuloquímica do ustulado está apresentada na TABELA 3.4.

TABELA 3.4 – Análise granuloquímica por espectrofotometria de absorção atômica do concentrado ustulado utilizado por Balarini *et al.* (2008).

Fração Granulométrica (μm)	Zn %m/m	Fe %m/m	Pb %m/m	Cu %m/m
-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

Balarini *et al.* (2008) ressaltaram, ainda, que: não foi observado um padrão na distribuição do zinco nas diferentes faixas granulométricas estudadas; houve uma tendência do ferro em se concentrar nas partículas maiores e do chumbo em se concentrar nas partículas de menores diâmetros; o cobre apresentou um teor praticamente constante nas faixas granulométricas estudadas.

Em seguida, os autores realizaram a análise das fases presentes no concentrado ustulado de zinco por difração de raios X, sendo o espectro obtido representado na FIGURA 3.2.

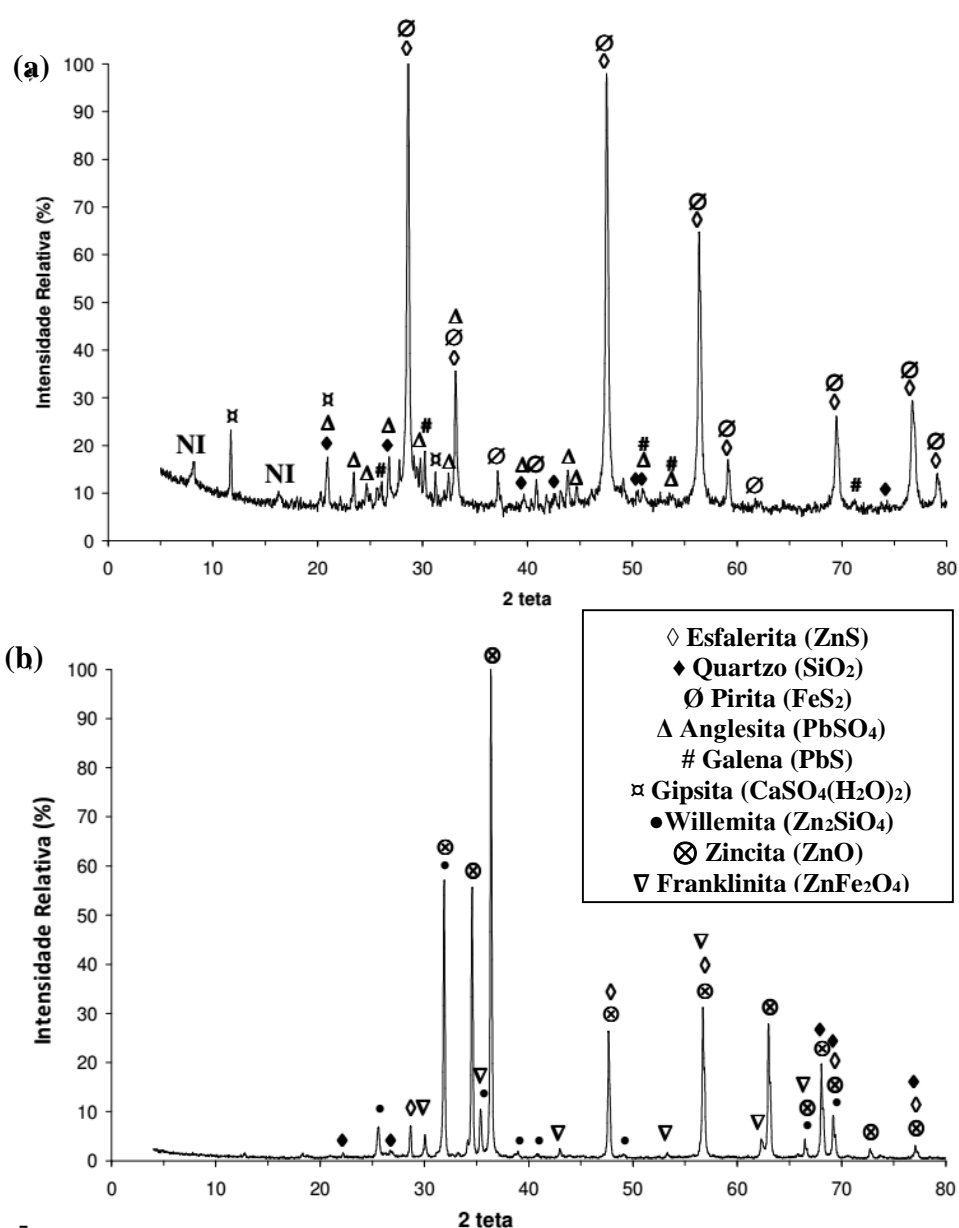


FIGURA 3.2 – Difratoograma da amostra do (a) concentrado sulfetado e (b) concentrado ustulado de zinco. (Fonte: Balarini *et al.* (2008))

Ao comparar o difratograma do concentrado ustulado de zinco (FIGURA 3.2b) com o do concentrado sulfetado (FIGURA 3.2a), Balarini *et al.* (2008) destacaram a conversão substancial da esfalerita (ZnS) em zincita (ZnO) e o fato de essa conversão não ter sido completa, um provável indicativo de que o tempo de residência das partículas 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, encontra-se sob a forma de espinélio de zinco e ferro (ZnFe₂O₄). Os autores ressaltam que, apesar de a estrutura desse composto ser semelhante à da franklinita, ele não pode ser assim denominado, pois a franklinita é um mineral natural, cuja ocorrência é praticamente inexistente no Brasil. Portanto, o composto ZnFe₂O₄ detectado, formado no processo de ustulação, é a ferrita de zinco. Adicionalmente, tem-se que o silício, presente na amostra ustulada, encontrava-se sob a forma não somente de quartzo (SiO₂), mas também sob a forma de silicato de zinco, conhecido como willemita (Zn₂SiO₄).

Balarini *et al.* (2008) realizaram a análise granulométrica por peneiramento a úmido de amostra do concentrado ustulado de zinco, estando os resultados obtidos apresentados na TABELA 3.5.

TABELA 3.5 – Distribuição granulométrica do concentrado ustulado de zinco estudado por Balarini *et al.* (2008).

Abertura da Peneira		% Passante acumulada
D (µm)	#	
246	60	98,4
175	80	97,3
147	100	96,2
104	140	89,0
74	200	79,6
53	270	71,6
43	325	64,7
37	400	58,2

Pela distribuição obtida, os autores observaram que o concentrado ustulado de zinco apresentava uma grande quantidade de finos (58% da massa total com diâmetro menor do que 37µm). Essa quantidade de finos implica a necessidade de uso de outras técnicas de

análise granulométrica (como *ciclosizer* e difratômetro a laser) para caracterizar essa fração do material. Em seguida, os autores realizaram o estudo do modelo matemático mais indicado para representar a distribuição granulométrica do concentrado. Foram avaliados os modelos GGS, RRB, Log-normal e Sigmoide. Utilizando ajustes lineares e ajustes pelo método dos mínimos quadrados, Balarini *et al.* (2008) concluíram que o modelo RRB foi o que apresentou melhor correlação com os dados experimentais obtidos, sendo os parâmetros do modelo iguais a $D_{63,2}=42,06\mu\text{m}$ e $m=0,91$. Os valores de média, variância e coeficiente de variação obtidos foram $44\mu\text{m}$, $2343\mu\text{m}^2$ e 1,1, respectivamente.

3.2. Processo de Lixiviação de Zinco

O presente trabalho teve, como objetivo geral, o desenvolvimento e a validação de um modelo matemático para descrever a lixiviação sulfúrica de concentrados ustulados de zinco. Portanto, serão discutidos alguns conceitos básicos sobre a lixiviação e as ferramentas termodinâmicas utilizadas no estudo desse processo. Em seguida, será discutido o processo de produção de zinco pela rota hidrometalúrgica.

Em todo processo hidrometalúrgico, o metal de interesse presente na fase sólida deve ser solubilizado, operação essa denominada de lixiviação. Por definição, a lixiviação é o processo de se extrair um componente solúvel de um sólido utilizando um solvente seletivo. Nesse sentido, em hidrometalurgia, dois podem ser os propósitos dessa operação: a abertura de minérios, concentrados ou produtos metalúrgicos para solubilizar o metal de interesse; ou a lixiviação de constituintes facilmente solubilizáveis (normalmente minerais de ganga) de um minério ou concentrado para aumentar o teor do mineral de interesse (HABASHI, 1993). Existem vários métodos de lixiviação, como a lixiviação em pilhas (*heap leaching*), em montes ou pilhas de rejeitos (*dump leaching*), a lixiviação em tanques ou percolação (*vat leaching*), lixiviação sob agitação, em autoclaves (sob pressão), *in situ* (aplicação do agente lixiviante diretamente nos depósitos minerais) e a lixiviação bacteriana.

A escolha do solvente apropriado, também chamado de agente lixiviante, é de fundamental importância e depende de vários fatores como a solubilidade da espécie de interesse, o custo, a seletividade, a possibilidade de regeneração do solvente e a

compatibilidade com os materiais de construção. A água é o agente lixiviante ideal por ser barato e não corrosivo, porém sua ação é limitada a alguns minerais. Assim, os agentes mais utilizados são ácidos (sulfúrico, nítrico, clorídrico, fluorídrico), bases (hidróxido de sódio e de amônio) e soluções aquosas de sais (cloreto férrico, carbonato de sódio, cianeto de sódio, sulfeto de sódio, sulfato de sódio). Os agentes lixiviantes também podem ser combinados com agentes redutores (como íons ferrosos e dióxido de enxofre) ou agentes oxidantes (como ar, oxigênio, peróxido de hidrogênio, dióxido de manganês)(HABASHI, 1993).

Dessa forma, a lixiviação pode ser realizada sob diferentes condições: ácida, básica, oxidante, neutra ou redutora. A escolha de cada condição particular é governada, primariamente, pela natureza do material que está sendo tratado e do grau de seletividade requerido no processo de lixiviação. Uma ferramenta muito importante nessa escolha é o diagrama Eh-pH (diagrama de Pourbaix). Ele foi, inicialmente, desenvolvido para o estudo da corrosão, mas encontrou aceitação em vários campos de aplicação termodinâmica de sistemas aquosos. O diagrama mostra as regiões de estabilidade de espécies aquosas em equilíbrio com espécies sólidas, líquidas e gasosas. Os sistemas estudados podem ser simples, do tipo Me-H₂O ou mais complexos, como Me-S-H₂O, Me₁-Me₂-S-H₂O, Me-Cl₂-H₂O, Me-S-Cl₂-H₂O, entre outros (GUPTA e MUKHERJEE, 1990; HAVLIK, 2014).

As coordenadas do diagrama de Pourbaix geralmente são o potencial eletroquímico (Eh) e o pH, mas outras variáveis podem ser incluídas, como a pressão parcial de O₂ ou CO₂ e a concentração de ligantes, como o CN⁻. Em muitos casos, é importante saber a força iônica da solução e a atividade, ou, ao menos, a concentração de cada uma das espécies em solução e o comportamento delas com a mudança nas condições químicas. O diagrama Eh-pH pode ser dividido em quatro quadrantes imaginários, as condições prevalecentes em cada um deles são: ácida oxidante (superior esquerdo), básica oxidante (superior direito), ácida redutora (inferior esquerdo) e básica redutora (inferior direito). A maioria dos diagramas é construída para a temperatura de 25°C e pressão de 1 atm. Para variações de temperatura de até 10°C, não há variações significativas nos diagramas. Em relação à pressão, variações de até 10atm podem ser ignoradas quando a pressão parcial dos reagentes gasosos for baixa (FREE, 2013; HAVLIK, 2014).

Dessa forma, várias transições que podem ocorrer com a variação do pH e/ou do Eh são representadas no diagrama de Pourbaix, estando estas fortemente relacionadas com vários processos hidrometalúrgicos, como a lixiviação e a eletrorrecuperação.

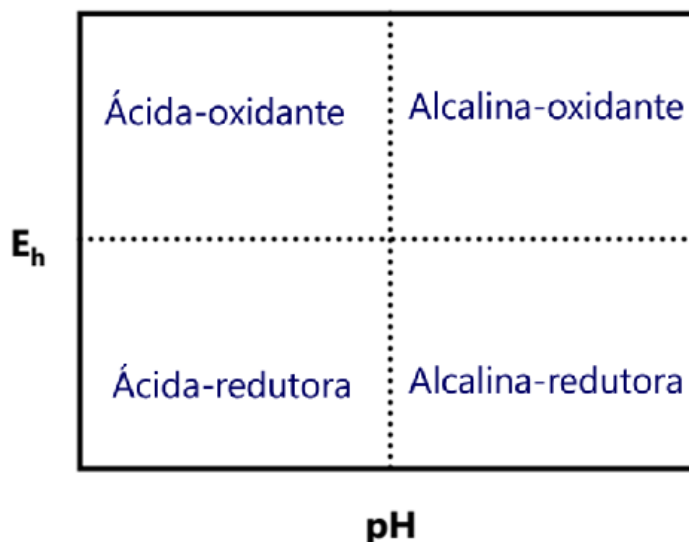


FIGURA 3.3 – Diagrama Eh-pH com as quatro regiões típicas.

3.2.1. Diagramas Eh-pH para o sistema Zn-Fe-H₂O

No presente trabalho, foi estudada a lixiviação sulfúrica de concentrados ustulados de zinco. Conforme detalhado no item 3.1.3, esse material é constituído, majoritariamente, por zincita (ZnO) formada na ustulação da esfalerita (ZnS). No entanto, devido à presença de ferro no concentrado de zinco, ocorre a formação da ferrita de zinco (ZnFe₂O₄) durante a ustulação. Além disso, o ferro e o zinco são os metais de maior interesse no processo de lixiviação sulfúrica (item 3.2.3.4), objeto de estudo do presente trabalho. Em vista do exposto, são apresentados os diagramas Eh-pH para o sistema Zn-Fe-H₂O, sendo mostradas as espécies de zinco na FIGURA 3.4 e as de ferro na FIGURA 3.5.

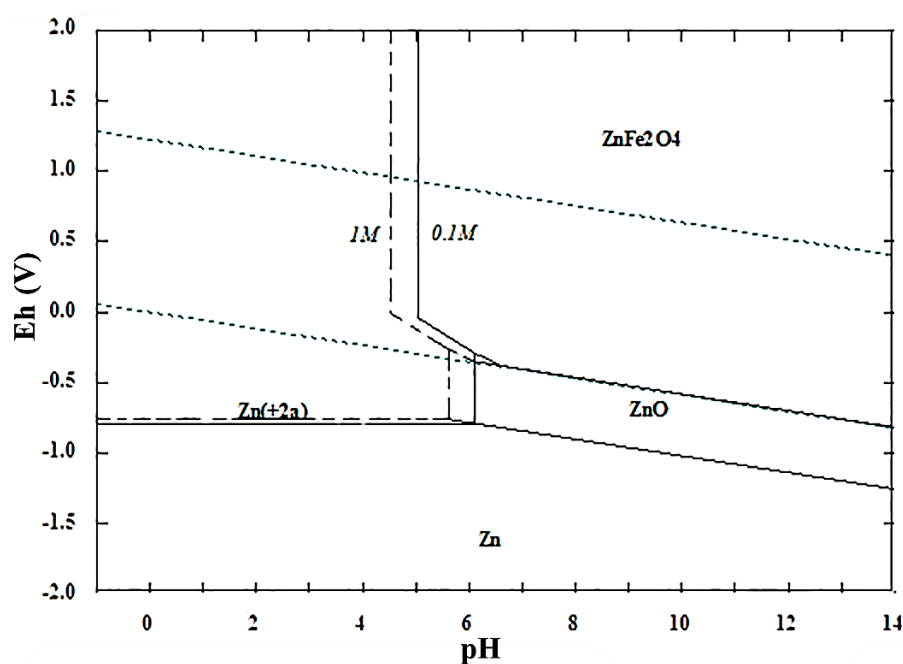


FIGURA 3.4 – Diagrama Eh–pH para o sistema Zn-Fe-H₂O mostrando as espécies de Zn.
Condições: T=25°C, P =1atm, {Zn}={Fe}=0,1M (linha cheia) e 1,0M (linha tracejada).

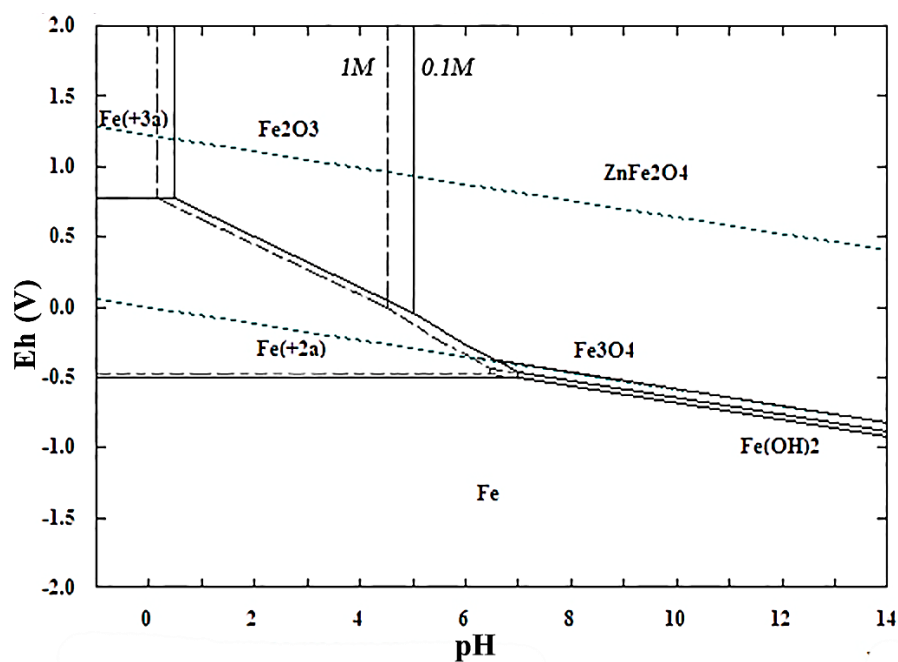


FIGURA 3.5 – Diagrama Eh-pH para o sistema Zn-Fe-H₂O mostrando as espécies de Fe.
Condições: T=25°C, P =1atm, {Zn}={Fe}=0,1M (linha cheia) e 1,0M (linha tracejada).

Cabe ressaltar que os diagramas apresentados, construídos utilizando o *software HSC Chemistry* da Outotec, representam somente o sistema zinco-ferro-água, sem a presença

de outras substâncias, que podem formar complexos, espécies solúveis ou compostos insolúveis com o zinco e o ferro, o que exigiria a construção de outros diagramas.

Conforme pode ser observado na FIGURA 3.4, o zinco metálico não possui região de estabilidade em comum com a da água (região entre as linhas pontilhadas). Assim, ele dificilmente é encontrado na natureza na forma metálica. Sua presença em água é termodinamicamente instável, com tendência à dissolução, formando gás hidrogênio em meios ácidos, neutros e alcalinos. Outro ponto interessante é a região de estabilidade do óxido de zinco (ZnO). Pode-se observar que, em valores de pH levemente ácidos, já é possível solubilizar o ZnO, pois ele deixa de ser a espécie termodinamicamente mais estável. No entanto, sabe-se que, nos processos industriais, valores bem menores de pH são empregados. Isto se justifica pelo fato dos diagramas Eh-pH não abordarem a cinética das reações, cuja velocidade geralmente é função da concentração das espécies envolvidas. Assim, muitas vezes são utilizadas elevadas concentrações do agente lixiviante para manutenção das taxas de reação.

Como será discutido, detalhadamente, nos itens 3.2.3.4 e 3.2.3.5, o ferro é um dos principais contaminantes no processo de eletrorrecuperação do zinco, sendo necessária a sua remoção nas etapas de purificação do licor final, obtido na lixiviação ácida (concentração de ácido e temperatura mais elevadas). No entanto, na chamada lixiviação neutra, que antecede a lixiviação ácida, espera-se que o ferro não seja solubilizado. Caso isto ocorra, é importante que ele se precipite para separá-lo do zinco. Como o íon Fe^{3+} apresenta uma região de estabilidade bem menor que a do íon Fe^{2+} (FIGURA 3.5), é feita, então, a adição, durante a lixiviação neutra, do agente oxidante MnO_2 , com o intuito de oxidar os íons ferrosos a íons férricos, facilitando, dessa forma, a precipitação do ferro, que ocorre em valores menores de pH e mais elevados de Eh. Os processos de purificação do licor serão discutidos em maior profundidade no item 3.2.3.6.

Nas FIGURAS 3.4 e 3.5, pode ser, ainda, observado que a ferrita de zinco (ZnFe_2O_4 ou $\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) é uma espécie sólida bastante estável termodinamicamente, sendo solubilizada apenas em soluções ácidas, valores de pH menores que 4,5 ou 5,0, dependendo da concentração dos metais. No entanto, como discutido anteriormente, o diagrama Eh-pH não traz informações sobre a cinética das reações, portanto, mais dados são necessários

para se determinar o comportamento da ferrita de zinco nas condições aplicadas na lixiviação sulfúrica do concentrado ustulado de zinco.

De acordo com Scott *et al.* (1986), para a dissolução total da ferrita de zinco sintética, são necessárias condições severas: concentração de H_2SO_4 maior que $0,25\text{mol.L}^{-1}$, temperatura acima de 90°C e tempo de retenção maior do que quatro horas.

Já Filippou e Demopoulos (1992) estudaram a dissolução de um resíduo da lixiviação neutra de calcinados de zinco, contendo ferrita de zinco, hematita, esfalerita, anglesita e silicatos. Foram investigadas diferentes condições de temperatura, concentração de ácido e tempo de lixiviação. Parte dos resultados obtidos pelos pesquisadores está apresentada na FIGURA 3.6.

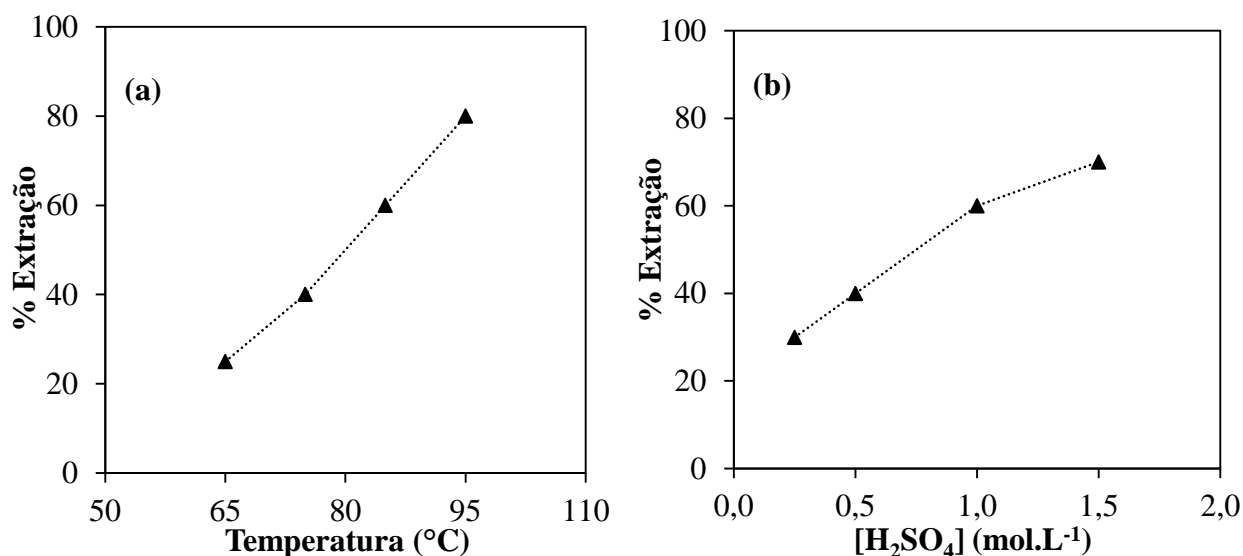


FIGURA 3.6 – Estudo da extração de zinco com a solubilização da ferrita de zinco.

Condições: (a) [H₂SO₄]=1M, Tempo=60min, (b) Temperatura=85°C,

Tempo=60min. (Fonte: FILIPPOU e DEMOPOULOS, 1992).

3.2.2. Diagrama de especiação do H₂SO₄

O ácido sulfúrico (H₂SO₄) é um ácido diprótico, cuja primeira ionização é praticamente total, o que o classifica como ácido forte. No entanto, a segunda ionização, do íon hidrogenossulfato ou bissulfato, é parcial, sendo necessário o cálculo das concentrações de

equilíbrio e construção do diagrama de especiação. Além disso, o equilíbrio do sistema é alterado com a variação da temperatura, o que altera o valor do pH, como mostrado na FIGURA 3.7. As equações utilizadas para os cálculos das concentrações das espécies do sistema $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ estão apresentadas no APÊNDICE A3.

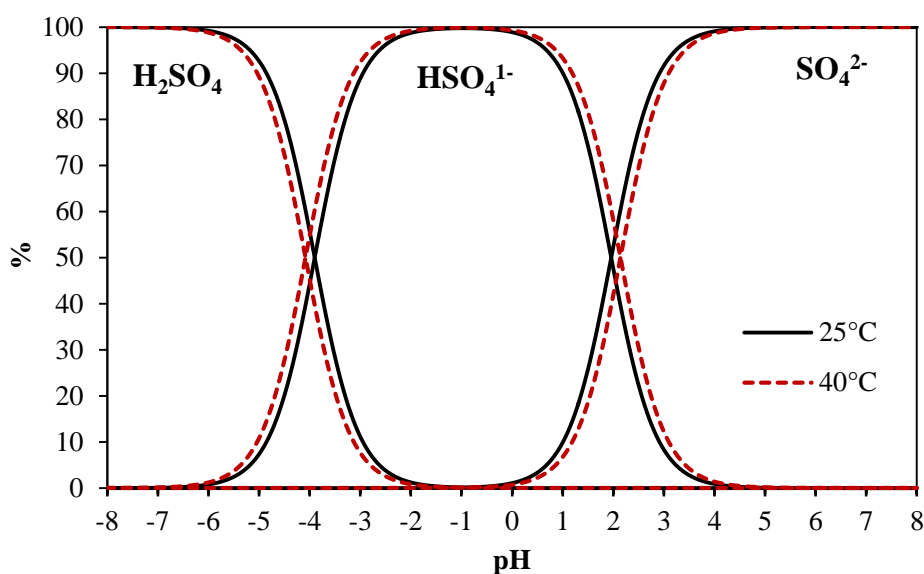
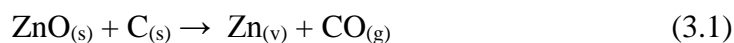


FIGURA 3.7 – Diagrama de distribuição das espécies do H_2SO_4 para as temperaturas de 25 e 40°C.

3.2.3. Produção de zinco metálico – via hidrometalúrgica

Existem, basicamente, cinco processos de produção de zinco metálico, quatro pirometalúrgicos e um hidrometalúrgico. Historicamente, as vias pirometalúrgicas (Retorta Horizontal, Retorta Vertical, Forno Eletrotermal e Fornos de Cuba (*Imperial Smelting*)) foram responsáveis pela maior parte da produção mundial de zinco até a década de 1960. Atualmente, a via hidrometalúrgica é dominante nos processos industriais, sendo responsável por mais de 85% da produção mundial de zinco (HABASHI, 1993; HABASHI 1997; SANCHO *et al.*, 2000).

Nos processos pirometalúrgicos, o concentrado ustulado é reduzido pelo carvão, de acordo com a reação representada pela EQUAÇÃO (3.1).



Essa reação é fortemente endotérmica, requerendo 5,4MJ de calor por quilo de zinco produzido. Ela se inicia em 1100°C e se completa em 1300°C, porém o ponto de ebulição do zinco metálico é de 920°C. Logo, o zinco, ao ser reduzido, se encontra na forma de vapor. Dessa forma, o vapor de zinco precisa ser condensado em condições extremamente controladas para impedir o contato do vapor com os gases de combustão e a reoxidação do metal a óxido de zinco. Portanto, o processo deve ser realizado em fornos com aquecimento externo (retortas) ou em fornos eletrotérmicos (HABASHI, 1997).

Por esses motivos, buscaram-se alternativas à via pirometalúrgica, sendo a primeira patente de produção hidrometalúrgica de zinco datada de 1881. No entanto, o maior desenvolvimento comercial desse processo se deu a partir de 1917 com as plantas de Anaconda (Montana, EUA) e Trail (British Columbia, Canadá). Devido ao menor custo de produção e maior qualidade do produto em comparação aos processos pirometalúrgicos, a via hidrometalúrgica é, hoje, responsável pela maior parte (> 85%) da produção mundial de zinco (HABASHI, 1997; SANCHO *et al.* 2000).

3.2.3.1. Visão global

O minério mais importante de zinco é a esfalerita (ZnS), matéria-prima para os processos piro e hidrometalúrgicos. Em ambos os casos, o minério concentrado passa por uma ustulação para conversão do sulfeto em óxido de zinco (ZnO). Na via hidrometalúrgica, essa etapa se faz necessária, pois o sulfeto de zinco se dissolve muito lentamente em soluções ácidas, enquanto o óxido é prontamente lixiviado. No entanto, a lixiviação direta, sob pressão, do concentrado sulfetado é possível sob condições controladas. Nesse caso, são utilizadas autoclaves com altas temperaturas e pressões, como a injeção de oxidantes como o O_{2(g)} e o íon férrico. A lixiviação direta promete ser mais eficiente e gerar menos resíduos do que o processo de lixiviação do ustulado, porém a última ainda é a mais utilizada no cenário mundial (SANCHO e VERDEJA e BALLESTER, 2000).

Assim, será abordado, nos itens a seguir, o processo de produção de zinco pela via hidrometalúrgica tradicional, ou seja, na qual o concentrado sulfetado é ustulado antes da lixiviação. De maneira geral, esse processo pode ser sumariado nas etapas de concentração

por flotação, ustulação, lixiviação, purificação e eletrorrecuperação, conforme ilustrado na FIGURA 3.8.

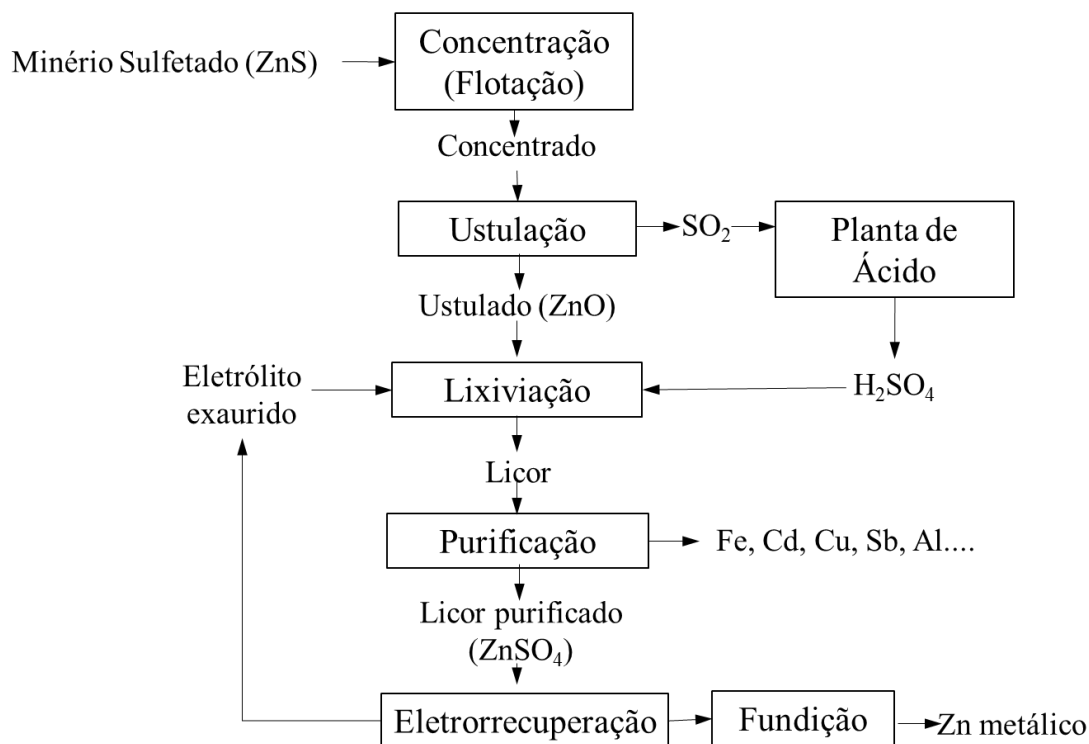


FIGURA 3.8 – Fluxograma típico de uma planta de produção de zinco

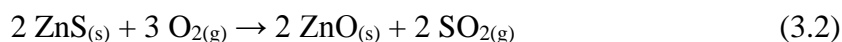
A eletrólise do zinco é extremamente sensível às impurezas no eletrólito. As impurezas mais eletronegativas que o zinco, como K, Na, Ca, Mg, Al e Mn, não interferem diretamente no processo, mas podem aumentar a viscosidade do eletrólito e dificultar a transferência de massa. Já as impurezas cujas sobretensões de hidrogênio são maiores que do Zn⁺², como Cd, Pb, Sn, depositam-se e são impurezas no produto final. Os elementos Fe, Co e Ni, cujas sobretensões de hidrogênio são menores que a do zinco, se depositam, mas podem ser redissolvidos pelo ácido da célula, reduzindo o rendimento da corrente aplicada. Por essa razão, as concentrações máximas toleradas são muito pequenas. As impurezas mais eletropositivas que o zinco, como Cu, As, Sb, In e Ge, levam à redução na sobretensão e reduzem bastante o rendimento da corrente. Além disso, esses elementos podem promover a dissolução do zinco já depositado. Por essas razões, a concentração dessas impurezas deve ser muito baixa e o eletrólito rigorosamente purificado antes da eletrólise (HABASHI, 1997).

3.2.3.2. Concentração por flotação

A concentração por flotação foi a solução encontrada para resolver o problema dos minérios mistos e de baixo teor, cada vez mais comuns. Porém, antes dessa operação, é necessária uma moagem para liberar os minerais presentes no minério, normalmente partículas abaixo de 50 μ m. A prática comum de flotação de minérios mistos contendo zinco consiste em flotar, primeiramente, os minerais de cobre, deprimindo os de zinco e os de chumbo. Em seguida, flota-se a galena (PbS), a esfalerita (ZnS) e, quando presente, a pirita (FeS). A flotação de sulfetos evoluiu enormemente no século XX, sendo economicamente viável tratar uma grande variedade de minérios sulfetados (SANCHO e VERDEJA e BALLESTER, 2000)

3.2.3.3. Ustulação

No processo de ustulação, a esfalerita (ZnS) tem que ser oxidada e convertida, progressivamente, em óxido à medida que o oxigênio penetra nas partículas sólidas. O oxigênio deixa as partículas na forma de SO₂, conforme mostrado na EQUAÇÃO (3.2).



A ustulação deve ocorrer em temperaturas superiores a 700°C, com injeção de ar e intensa agitação. Um requisito essencial dos processos é a possibilidade de se recuperar e utilizar o SO₂ da corrente de saída gasosa. Este é tratado e utilizado na produção de ácido sulfúrico. Parte do ácido produzido é usada na própria planta, na etapa de lixiviação, e parte é vendida como subproduto. Os processos mais utilizados são a ustulação em leito fluidizado e a sinterização (HABASHI, 1997; SANCHO e VERDEJA e BALLESTER, 2000).

Em leitos fluidizados, é criada uma alta turbulência, promovendo o contato do gás com a superfície das partículas sólidas e reduzindo a camada de gás que as circunda, de forma a favorecer a transferência de massa. A altura do leito, temperatura, tempo de residência, tamanho da partícula e a velocidade do ar são fundamentais. A princípio, pretendia-se ustular o material de forma que, após a lixiviação, fosse obtida a máxima quantidade de zinco solúvel e a mínima quantidade de ferro. Isto devido aos problemas de separação do

ferro na etapa de purificação. No entanto, novas técnicas de remoção de ferro alteraram esse paradigma. Conforme pode ser observado na FIGURA 3.9, nas condições ($900^{\circ}\text{C} < T < 950^{\circ}\text{C}$) existentes dentro dos fornos de leito fluidizado (área hachurada), a ferrita de zinco (ZnFe_2O_4 ou $\text{ZnO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$) é a espécie termodinamicamente estável. Quando o ferro está presente na forma de solução sólida substitucional na esfalerita, a formação de ferrita é instantânea e completa. Se o ferro está como pirita, a uma temperatura de ustulação de 900°C , cerca de 90% do ferro se converte em ferrita. O produto da ustulação contém majoritariamente óxido de zinco e, em geral, cerca de 4% de sulfato de zinco e uma porcentagem de ferrita de zinco (GUPTA e MUKHERJEE, 1990).

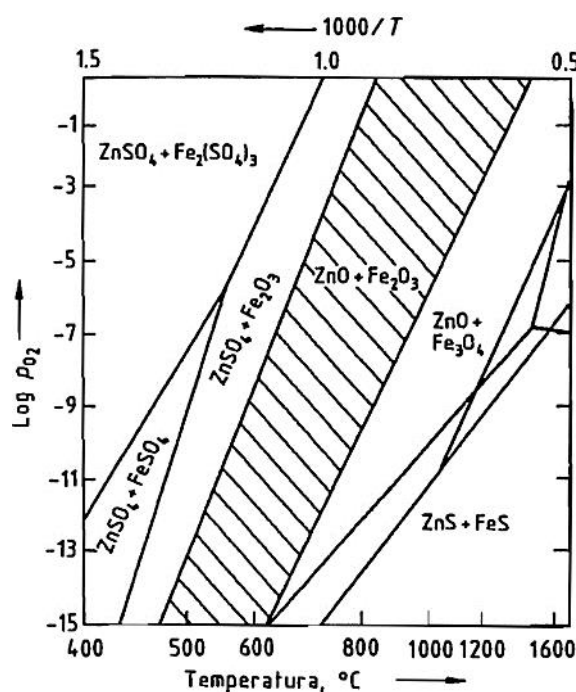


FIGURA 3.9 – Diagrama de fases do sistema Zn-Fe-S-O (Fonte: HABASHI, 1997)

Os fornos de leito fluidizado, normalmente, operam em dois estágios. No primeiro, o produto da ustulação contém cerca de 6 a 8 % de enxofre residual. Esse produto é, então, inserido em um segundo leito, em temperaturas mais elevadas e excesso de ar, gerando um ustulado com 1,5% de enxofre (HABASHI, 1997). A capacidade desses fornos varia de 5 a 10 toneladas de esfalerita por dia. A corrente de exaustão gasosa contém cerca de 10% de SO_2 . O tamanho de partícula dos concentrados ustulados está entre 50 e $300\mu\text{m}$, mas depende muito da granulometria da alimentação (SANCHO e VERDEJA e BALLESTER, 2000).

3.2.3.4. Lixiviação

A etapa de lixiviação consiste em solubilizar o zinco presente no concentrado ustulado, normalmente com soluções de ácido sulfúrico. Um bom controle do processo é necessário, pois juntamente com o zinco, uma grande quantidade de impurezas como ferro, arsênio, antimônio, cobalto, cádmio, estanho, sílica, alumínio, entre outros podem ser solubilizados.

Conforme já explicado, durante a ustulação do concentrado de zinco, devido à presença de ferro, ocorre a formação da ferrita de zinco ($ZnFe_2O_4$). A ferrita retém em torno de 10% do zinco originalmente presente no concentrado ustulado e, devido à sua alta estabilidade, só se dissolve completamente em soluções ácidas concentradas e temperaturas elevadas. Nos processos antigos, não eram utilizados grandes excessos de ácido, para se evitar a solubilização do ferro presente na ferrita, devido às dificuldades em se remover o ferro. Dessa forma, os rendimentos de zinco não ultrapassavam os 88-90% (HABASHI, 1997; SANCHO e VERDEJA e BALLESTER, 2000). Com os avanços nos processos de remoção de ferro (jarosita, goethita e hematita) a lixiviação sulfúrica do concentrado ustulado foi dividida em duas etapas, a primeira dita “neutra” e a segunda, ácida a quente. O objetivo é dissolver apenas o óxido de zinco (ZnO) na lixiviação neutra e, em seguida, na lixiviação ácida a quente, dissolver o restante do zinco presente no resíduo da lixiviação neutra, que se encontra, majoritariamente, na forma de ferrita de zinco. Um fluxograma simplificado da lixiviação em duas etapas está apresentado na FIGURA 3.10.

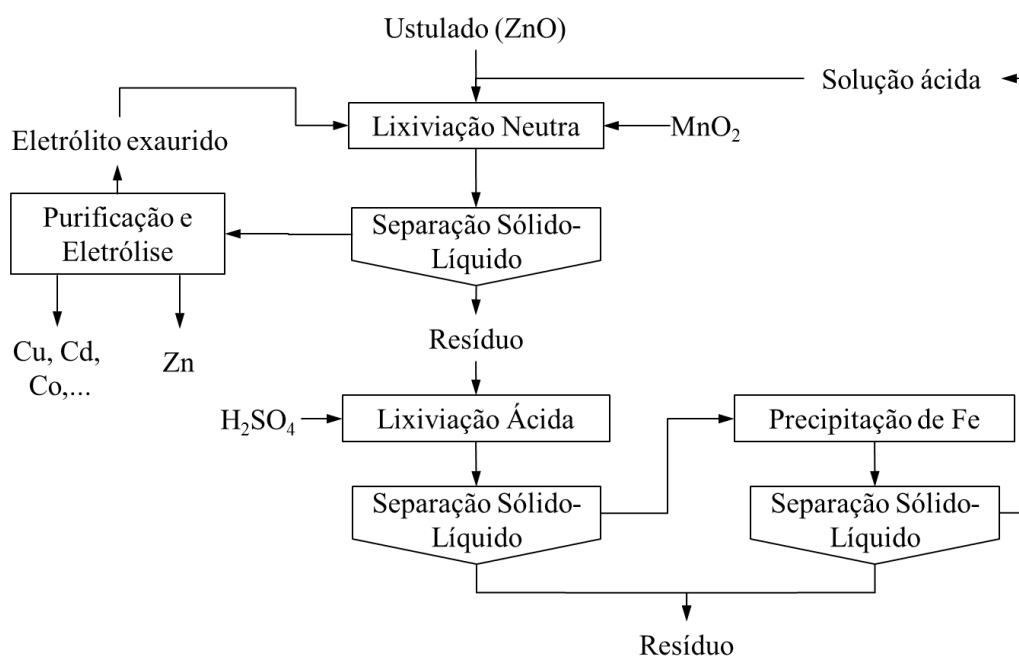


FIGURA 3.10 – Circuito de lixiviação em duas etapas

3.2.3.4.1. Lixiviação neutra

Na lixiviação neutra, o concentrado ustulado de zinco é misturado com a solução exaurida das células eletrolíticas ($\text{H}_2\text{SO}_4=150\text{-}200\text{g.L}^{-1}$) e com a solução ácida ($\text{H}_2\text{SO}_4=50\text{g.L}^{-1}$) produzida na precipitação do ferro (HABASHI, 1997). Dessa forma, a concentração exata de ácido utilizada varia dependendo do processo utilizado em cada planta. Balarini (2009) relata que, na lixiviação neutra, a acidez livre (concentração de ácido no licor obtido no final do processo), em uma planta hidrometalúrgica, está entre 30 e 40g.L^{-1} . No entanto, deve ser assegurado que, durante esse processo, as impurezas (ferro, arsênio, antimônio, cobre, entre outros) permaneçam nos resíduos sólidos. Para tanto, excesso de concentrado ustulado é adicionado para correção do pH para valores em torno de 5. Dessa forma, ferro e alumínio precipitam sobre a forma de hidróxidos ou sulfatos básicos, juntamente com a sílica, arsênio e antimônio adsorvidos (ROSENQVIST, 2004). Para maximizar a precipitação do ferro, pequenas quantidades de MnO_2 são adicionadas promovendo a oxidação dos íons Fe^{2+} em Fe^{3+} (BALARINI, 2009; HABASHI, 1997; ROSENQVIST, 2004). Na etapa seguinte, a polpa é filtrada, sendo o licor impuro enviado para etapa de purificação e o resíduo sólido (concentrado ustulado não reagido e precipitados) enviado para a lixiviação ácida.

3.2.3.4.2. Lixiviação ácida

Nesta etapa do processo, o *underflow* da lixiviação neutra (lama da lixiviação neutra) é submetido a uma lixiviação ácida, a quente, para recuperação do zinco não lixiviado ainda presente no resíduo. Nesse estágio, todo o ferro também é dissolvido. A reação entre a ferrita de zinco e o ácido sulfúrico a quente está representada na EQUAÇÃO (3.3). A polpa é enviada para um decantador após a adição de flocculante. O *overflow* resultante é, então, enviado para etapa de precipitação de ferro. Outra separação sólido-líquido é realizada, e a solução ácida resultante retorna para a lixiviação neutra.



3.2.3.5. Remoção de ferro

Na TABELA 3.6, estão apresentados os principais processos de tratamento utilizados para a remoção de ferro em solução.

TABELA 3.6 – Principais processos para remoção do ferro do licor da lixiviação.
(Fonte: HABASHI, 1993)

Processo	Jarosita	Goethita	Hematita
Fórmula	M[Fe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆]	FeOOH	Fe ₂ O ₃
Origem	Noruega, Austrália e Espanha	Bélgica	Japão
Cor	Amarela	Vermelha	Vermelha
Fração (massa por massa de concentrado)	0,40	0,25	0,18
Composição (%)			
Fe	25-28	40-45	58-60
Zn	4,0-6,0	5,0-8,0	0,5-1,0
S	10-12	2,5-5,0	3,0

O processo da jarosita consiste, basicamente, 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 ($\text{pH} < 1,5$), à 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, em geral, reduzido a 1-5g.L⁻¹. 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; estocagem, sob condições controladas, para evitar a decomposição do precipitado formado (GUPTA e MUKHERJEE, 1990).

No processo da goethita (FeO.OH), esta é precipitada em pH entre 2,0 e 3,5, a uma temperatura de 70 a 90°C e injeção de oxigênio. No processo EZ (*Electrolytic Zinc Company of Australasia*), a concentração de Fe^{3+} na solução é mantida em não mais que 1,0g.L⁻¹ pela adição de soluções de íon férrico no vaso de precipitação, a uma taxa na qual o íon férrico solúvel não exceda o seu limite de solubilidade. 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 e MUKHERJEE, 1990). 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 goethita são: a aplicabilidade para qualquer licor lixiviante ácido, a superioridade com relação à remoção de ferro, o funcionamento sem a adição de sais de metais alcalinos. Algumas desvantagens recaem na grande necessidade de neutralizantes e na presença de quantidades consideráveis de cátions e ânions nos precipitados, o que reduz o seu valor como subproduto.

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 se separar o cobre e, então, é neutralizada com calcário para produzir CaSO_4 . A solução remanescente, depois da separação do CaSO_4 , contém Zn, Cd e íons ferrosos. O ferro é removido da solução, como hematita, pelo aquecimento a 200°C em autoclaves, na presença de O_2 , necessário para converter Fe^{3+} a Fe_2O_3 (GUPTA e MUKHERJEE, 1990). Esse processo gera o precipitado com maior conteúdo de ferro, sendo a hematita um produto útil em várias indústrias e uma fonte de qualidade de ferro.

3.2.3.6. Purificação

A primeira etapa da purificação do licor da lixiviação neutra é a remoção do cobre por cementação (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 próxima etapa de purificação (retirada de cobalto e níquel), e o *underflow* (cimento), após filtrado, enviado ao setor de recuperação de cobre.

Na etapa seguinte, níquel e cobalto são retirados da solução também por cementação. Essa etapa é realizada à temperatura de 75°C, com a adição de tartarato de antimônio e pó de zinco, utilizando solução exaurida (eletrólito exaurido) para a correção do pH. A suspensão é filtrada, sendo o filtrado enviado para a próxima etapa de purificação e a torta descarregada em tanques para recuperação de cimento.

Em seguida, ocorre a retirada do cádmio da solução (processo de cementação). A purificação é feita pela adição de pó de zinco, a uma temperatura de 65°C. A suspensão é filtrada, o filtrado é resfriado em torre de resfriamento e a solução (Solução Neutra Concentrada) é enviada para um decantador, ocorrendo a precipitação do gesso. A torta é descarregada no tanque de recuperação de cimento.

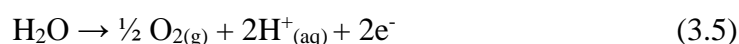
As tortas provenientes da primeira e segunda purificações constituem um resíduo de cobre, cobalto, cádmio e níquel, sendo este estocado em pátio. Já a solução purificada entra no circuito convencional de produção de zinco metálico eletrolítico.

3.2.3.7. Eletrorrecuperação e fundição

A recuperação de zinco pela eletrólise do eletrólito rico em sulfato de zinco é realizada com a aplicação de corrente elétrica por meio de anodos de chumbo (ou ligas Pb-Ag) e catodos de alumínio. Como o potencial padrão de redução do zinco é de -0,763V (menor do que o potencial de redução do H⁺), uma solução ácida de ZnSO₄ submetida à eletrólise não deveria produzir zinco metálico. Mas, a deposição é viável devido à sobretensão de

hidrogênio, influenciada por uma série de fatores como a densidade de corrente, o pH, entre outros (HABASHI, 1997).

Dessa forma, as reações envolvidas no processo são representadas pelas EQUAÇÕES (3.4) e (3.5). O zinco deposita-se no catodo, o oxigênio desprende-se no anodo e o ácido sulfúrico é formado pela combinação de íons sulfato e hidrogênio.



Na eletrólise, a solução de alimentação é preparada a partir da solução neutra concentrada e solução exaurida, ambas após passarem por uma torre de resfriamento. 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, denominada 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 (células eletrolíticas).

Os catodos de zinco produzidos na eletrólise são içados, descascados e enviados para o setor de fundição, onde são fundidos em fornos de indução, utilizando como fundente o cloreto de amônio. O zinco líquido é moldado no formato de lingotes padronizados.

O fluxograma completo de produção de zinco via hidrometalúrgica, patenteado pela Votorantim Metais/Zinco, empresa que processa o concentrado ustulado de zinco utilizado no presente trabalho, está representado na FIGURA 3.11.

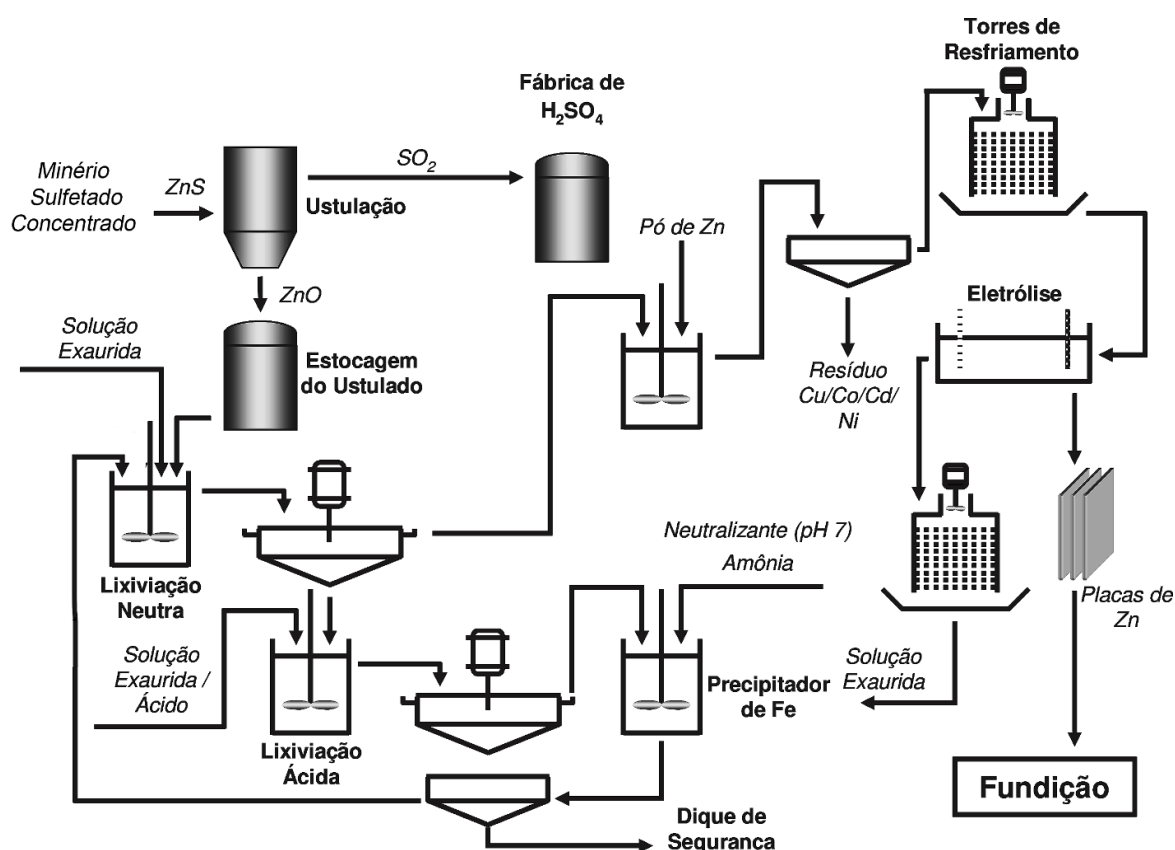


FIGURA 3.11 – Fluxograma simplificado da planta de produção de zinco de Três Marias – MG (Patenteado pela Votorantim Metais/Zinco)

3.3. Reações Heterogêneas Sólido/Fluido Não-Catalíticas

Os sistemas hidrometalúrgicos reais desviam-se muito das condições de equilíbrio termodinâmico, sendo, portanto, necessário conhecer o comportamento do sistema em função do tempo, assim como os fatores que controlam a taxa do processo e os parâmetros que devem ser assegurados para que a reação se complete em um tempo viável. Essas perguntas são respondidas pela cinética química, que estuda as relações quantitativas do curso de uma reação no tempo. Os estudos cinéticos normalmente incluem duas fases: a determinação experimental da taxa de reação em relação às condições do processo; e a descrição matemática da relação determinada, com a avaliação dos parâmetros cinéticos da reação e a sua interpretação em relação à natureza dos processos que ocorrem (HAVLIK, 2014).

As reações químicas podem ser classificadas em dois grandes grupos: reações homogêneas, em que todos os reagentes e produtos se encontram na mesma fase; e as reações heterogêneas, em que os reagentes e/ou produtos se encontram em mais de uma fase. Uma subdivisão usual é feita entre as reações catalíticas e as não-catalíticas. Ambos esses sistemas são de irrefutável importância nas indústrias química e metalúrgica. Cursos básicos de cinética química, normalmente, abordam as reações homogêneas e as reações heterogêneas catalíticas, nas quais, geralmente, os catalisadores sólidos promovem a conversão da mistura reacional fluida. Como exemplo, podem ser citados o craqueamento catalítico do petróleo e a produção de fármacos em biorreatores, ambos revolucionários em suas áreas. Entretanto, muitos processos industriais envolvem reações heterogêneas não-catalíticas, que possuem uma abordagem própria. Por exemplo, em reações sólido-fluido, as propriedades dos reagentes sólidos mudam constantemente e envolvem um grande número de variáveis, exigindo uma abordagem específica (JAKOBSEN, 2014; WEN, 1968).

No presente trabalho, foi estudada a lixiviação sulfúrica de concentrados ustulados de zinco em meio sulfúrico, cujas reações químicas envolvidas são classificadas como reações heterogêneas sólido-fluido não-catalíticas. Essas reações serão, portanto, discutidas nos tópicos seguintes.

Considerando o modo como as reações ocorrem em função da estrutura interna do sólido, das velocidades das reações químicas, da difusão de reagentes e produtos e da geometria do sólido, podem ser destacados dois casos extremos: a reação heterogênea superficial e a reação homogênea. Para cada um desses casos, foram propostos modelos ideais simples: o modelo do núcleo em diminuição (modelo sem reação no núcleo) e o modelo da conversão progressiva (LEVENSPIEL, 2000; WEN, 1968).

Modelo do Núcleo em Diminuição: assume-se que a porosidade do sólido não-reagido ou da camada de inertes é muito pequena. Dessa forma, o sólido não-reagido é praticamente impermeável ao reagente fluido e, com isso, as reações irão ocorrer na superfície do sólido, ou na interface entre o sólido que não reagiu (núcleo) e o produto da camada porosa. Essa interface se move em direção ao centro do sólido e pode ou não deixar atrás de si uma camada de material completamente convertido e sólido inerte (cinzas). Esse modelo se

aplica também quando a velocidade da reação é muito rápida e a difusão é suficientemente lenta, fazendo com que a zona de reação se restrinja à interface entre o reagente sólido não-reagido e o produto. Nesses dois casos, a reação é chamada de reação superficial heterogênea.

Modelo da Conversão Progressiva: assume-se que o sólido possua porosidade suficientemente elevada, de tal forma que os reagentes e produtos fluidos possuam alta difusividade no sólido. Dessa forma, pode-se considerar que a reação química ocorre dentro do sólido, provavelmente com diferentes velocidades e em diferentes locais (LEVENSPIEL, 2000; WEN, 1968).

Independentemente do modelo, o processo de reação global pode envolver as seguintes etapas individuais: transferência de massa dos reagentes e produtos entre o seio do fluido e a superfície externa da partícula sólida; difusão dos reagentes e dos produtos dentro dos poros do sólido; e reação química entre os reagentes no líquido e o sólido. Sabe-se que a etapa controladora da taxa do processo pode mudar, dependendo das condições de reação. Assim, as informações obtidas sob um dado conjunto de condições podem não ser aplicáveis à mesma reação sob outras condições. Além disso, muitas vezes pode não haver uma única etapa limitante da velocidade, porque várias etapas podem ter efeitos de mesma magnitude na taxa global do processo. A importância relativa dessas etapas também pode mudar no decurso da reação. Portanto, a compreensão de como as etapas reacionais individuais interagem umas com as outras é mais importante do que expressar a taxa global em função de uma única etapa (SOHN e WADSWORTH, 1979).

Cabe ressaltar que os modelos citados acima foram desenvolvidos para uma partícula esférica isolada que reage com um reagente da fase fluida. Dessa forma, em ensaios realizados para um estudo cinético, exige-se que o sólido possua uma distribuição de tamanhos monodispersa ou, pelo menos, com valores de diâmetros muito próximos do previsto experimentalmente. No caso do estudo cinético da lixiviação, no qual o minério ou concentrado geralmente possuem uma distribuição de tamanhos polidispersa, estes devem passar por um processo de classificação granulométrica, a fim de se separar frações de tamanhos bem definidos para a realização dos ensaios com cada uma dessas frações (CRUNDWELL e BRYSON, 1992).

3.3.1. Avaliação do estágio controlador da taxa

No item 3.3, foram apresentados os dois modelos usualmente utilizados para descrever a cinética das reações sólido/fluido não-catalíticas (núcleo em diminuição e conversão progressiva) e as respectivas possibilidades de controle da taxa (transferência de massa na camada de fluido, reação química e difusão na camada de cinzas). As equações detalhadas de cada modelo e a etapa controladora são apresentadas no APÊNDICE A5.

A determinação da cinética e da etapa controladora pode ser obtida de várias maneiras, entre elas com a experimentação e interpretação dos dados experimentais (FIGURA 3.12) à luz das informações sobre composição e morfologia do sólido (LEVENSPIEL, 2000). Os fatores que mais exercem influência sobre a cinética são a temperatura, a intensidade de agitação, o tamanho de partícula, o tempo e a concentração dos reagentes (PROSSER, 1996).

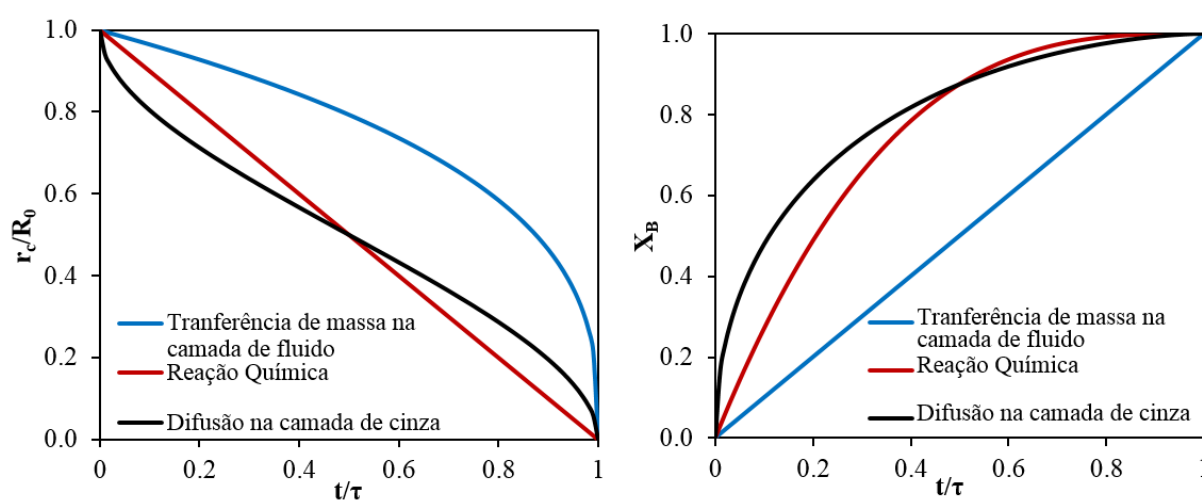


FIGURA 3.12 – Raio da partícula/núcleo não reagido (r_c) e da conversão (X_B) em função do tempo adimensional (t/τ) para uma partícula esférica reagindo em meio fluido

Temperatura – A etapa química, ou seja, a reação química é, geralmente, muito mais sensível à temperatura do que as etapas físicas (transferência de massa). Dessa forma, experimentos realizados em diferentes temperaturas são utilizados para calcular a energia de ativação (E_a) pela equação de Arrhenius (EQUAÇÃO (3.31)). Segundo Prosser (1996),

o valor da energia de ativação pode distinguir o controle da taxa por reação química ($E_a > 25\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) dos controles por transferência de massa na camada de fluido ou cinzas ($E_a \leq 25\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).

$$k = k_0 * EXP\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (3.6)$$

Cabe ressaltar que a etapa química também pode apresentar valores de energia de ativação menores que $25\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, indicando que, em certas situações, a temperatura, por si só, não é indicativo do mecanismo de reação. Além disso, a utilização da equação de Arrhenius está implicitamente condicionada à obtenção de uma relação linear entre $\log k$ e $1/T$, condição que pode não ser atendida devido aos erros aleatórios experimentais. Além disso, o ajuste dos dados à equação de Arrhenius pode apresentar-se como uma curva ou com duas ou mais regiões lineares de inclinações diferentes, indicando a mudança do mecanismo com a temperatura.

Intensidade da Agitação – A única etapa sensível à agitação moderada é a transferência de massa através da camada de fluido, uma vez que a alteração no número de Reynolds altera a espessura da camada de fluido em torno da partícula (LEVENSPIEL, 2000; PROSSER, 1996). O aumento da intensidade de agitação leva ao aumento do número de Reynolds, reduzindo a espessura da camada de fluido e, conseqüentemente, a resistência à transferência de massa das espécies do seio da solução para a superfície da partícula. No entanto, essa espessura atinge um valor mínimo e, a partir daí, a agitação deixa de exercer influência no processo de lixiviação e pode ser eliminada como variável no estudo cinético, conforme ilustrado na FIGURA 3.13. Todavia, o processo de lixiviação ainda pode ser controlado por esse mecanismo.

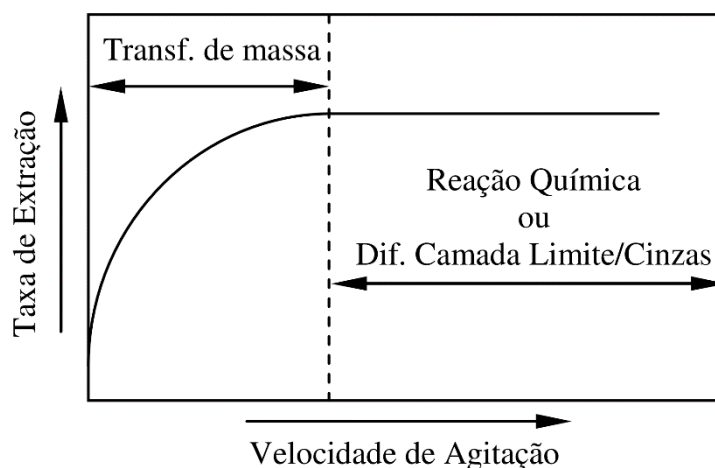


FIGURA 3.13 – Relação entre a taxa de extração e a intensidade de agitação ilustrando a eliminação da variável agitação em altas velocidades. (Fonte: SOHN e WADSWORTH, 1979)

Tamanho de Partícula – Segundo Levenspiel (2000), o tempo para conversão total da partícula (τ) é diferente para partículas de diferentes tamanhos (R). Dessa forma, a análise da relação entre o tempo de conversão e o raio permite inferir sobre a etapa controladora:

- $\tau \propto R^{1,5 \text{ a } 2,0}$ – transferência de massa na camada de fluido como estágio controlador (o expoente decresce à medida que o número de Reynolds aumenta);
- $\tau \propto R^2$ – difusão na camada de cinza como estágio controlador;
- $\tau \propto R$ – reação química como estágio controlador.

Portanto, ensaios cinéticos com diferentes tamanhos de partículas podem indicar qual etapa é a controladora da taxa de conversão.

Cabe ressaltar, conforme já mencionado, que, nos ensaios para avaliação do estágio controlador da taxa de reação, espera-se que o sólido possua uma distribuição de tamanhos monodispersa ou, pelo menos, com valores de diâmetros muito próximos de um valor médio conhecido. Caso contrário, os efeitos da polidispersão das partículas devem ser considerados, sendo a abordagem do balanço populacional a mais indicada (CRUNDWELL e BRYSON, 1992; HERBST, 1979).

Tempo – A mudança da fração reagida com o tempo é característica para cada etapa de cada um dos mecanismos 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 (BALARINI, 2009). Prosser (1996) e Levenspiel (2000) sugeriram as linearizações, apresentadas na TABELA 3.7, das equações de conversão fracional (X_B) em função do tempo (t), apresentadas no APÊNDICE A5.

Concentração de Reagente – 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, a relação pode variar dependendo da ordem da reação.

TABELA 3.7 – Linearização dos principais modelos teóricos da cinética heterogênea não-catalítica. (Fonte: BALARINI, 2009)

Modelo	Etapa Controladora	Ordenada	Inclinação ($1/\tau$)
Núcleo em Diminuição	Transferência de Massa na Camada de Fluido	X_B	$\frac{3bk_f C_{Af}}{a\rho_B R}$
	Reação Química	$1 - (1 - X_B)^{1/3}$	$\frac{bk_s C_{Af}}{a\rho_B R}$
	Difusão na Camada de Cinzas	$1 - 3(1 - X_B)^{2/3} + 2(1 - X_B)$	$\frac{6bD_e C_{Af}}{a\rho_B R^2}$
	Série Difusão+Reação Química	$1 - (1 - X_B)^{2/3} - \frac{2}{3}(X_B) + \frac{\beta}{R} [1 - (1 - X_B)^{1/3}]$	$\frac{2bD_e C_{Af}}{a\rho_B R^2}$
Conversão Progressiva	Transferência de Massa na Camada de Fluido – Partículas Pequenas	$1 - (1 - X_B)^{2/3}$	$\frac{2bDC_{Af}}{a\rho_B Y R_0^2}$
	Transferência de Massa na Camada de Fluido – Partículas Grandes	$1 - (1 - X_B)^{1/2}$	$\frac{C_{Af}}{R_0^{3/2}}$
	Reação Química	$1 - (1 - X_B)^{1/3}$	$\frac{bk_s C_{Af}}{a\rho_B R}$

Um resumo das evidências mais consistentes, segundo Balarini (2009), para determinação da etapa controladora é apresentado na TABELA 3.8.

TABELA 3.8 – Evidências mais consistentes com cada um dos três mecanismos mais comuns de lixiviação. (Fonte: BALARINI, 2009)

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 $\left[1 - (1 - X_B)^{2/3}\right]$ 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_{Af})
Reação Química Superficial
Taxa independente da agitação
Energia de ativação alta ou baixa
Dados com região linear na curva $\left[1 - (1 - X_B)^{1/3}\right]$ versus t
Inclinação $(1/\tau)$ inversamente proporcional ao tamanho da partícula (R_0)
Qualquer relação entre a inclinação e a concentração do reagente (C_{Af})
Transporte de massa na camada de produto poroso
Taxa independente da agitação
Energia de ativação $\leq 25\text{kJ.mol}^{-1}$
Dados com região linear na curva $\left[1 - 3(1 - X_B)^{2/3} + 2(1 - X_B)\right]$ versus t
Inclinação $(1/\tau)$ inversamente proporcional ao quadrado do tamanho da partícula (R_0)
Inclinação proporcional à concentração do reagente (C_{Af})

3.3.2. Cinética de lixiviação do concentrado ustulado de zinco

Balarini (2009) realizou um estudo detalhado da cinética de lixiviação do concentrado ustulado de zinco, de mesma origem e composição do concentrado ustulado utilizado no presente trabalho. O autor tinha, como objetivo, a determinação do mecanismo de reação heterogênea sólido/líquido não-catalítica da lixiviação sulfúrica do concentrado ustulado de zinco. Para tanto, foram realizados ensaios descontínuos de lixiviação, nos quais foram investigados os seguintes parâmetros: temperatura, tamanho de partícula, intensidade de agitação, tempo e concentração de ácido. Os níveis de cada variável estudada estão apresentados na TABELA 3.9.

TABELA 3.9 –Variáveis envolvidas nos ensaios de lixiviação e seus níveis. (Fonte: BALARINI, 2009)

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 1080
Tempo (minutos)	0 a 30
Concentração do Ácido (g.L ⁻¹)	4, 6, 8, 10 e 20

Cabe ressaltar que as concentrações de ácido escolhidas pelo autor são inferiores aos valores praticados industrialmente. No entanto, elas foram propositais, com o intuito de reduzir a velocidade da reação, o que se justifica pelo fato de que, mesmo em condições brandas ($C_{A0}=4\text{g.L}^{-1}$ e $T=30^{\circ}\text{C}$), a cinética de lixiviação do ustulado é extremamente rápida ($\tau \leq 5$ minutos), o que dificulta a obtenção de dados em intervalos de tempo muito curtos, necessários para a determinação do mecanismo de reação.

Além disso, a razão sólido/líquido, em g.L^{-1} , foi escolhida de forma que a variação máxima da concentração do ácido não ultrapassasse 10% do valor inicial, uma vez que os modelos cinéticos são desenvolvidos considerando-se constante a concentração do agente lixiviante

no seio da solução. Dessa forma, foi utilizada uma baixíssima relação sólido/líquido, de 0,5g de concentrado ustulado de zinco por litro de solução lixiviante.

Destaca-se, ainda, que Balarini (2009) realizou o peneiramento a úmido do concentrado ustulado de zinco, a fim de separar frações granulométricas bem definidas. Esse procedimento foi necessário para aproximar os ensaios da condição exigida pelos modelos cinéticos estudados pelo autor, de monodispersão do tamanho de partícula.

Por fim, os resultados obtidos por Balarini (2009) sobre o efeito de cada variável na cinética de lixiviação e na elucidação do mecanismo são apresentados a seguir.

Efeito da intensidade da agitação – Ao analisar as curvas da FIGURA 3.14, o autor observou que, em intensidades de agitação mais elevadas (660, 840 e 1080rpm), a taxa de extração (inclinação inicial das curvas) foi maior, fenômeno este já esperado. Considerando um intervalo de confiança de 95%, o autor concluiu que o comportamento semelhante obtido para as condições de 660, 840 e 1080rpm é um indício de que a camada limite em torno das partículas atingiu sua espessura mínima e que a intensidade de agitação já não tinha mais influência sobre a taxa de extração. Dessa forma, a velocidade de rotação de 840rpm foi utilizada como base para os demais ensaios cinéticos.

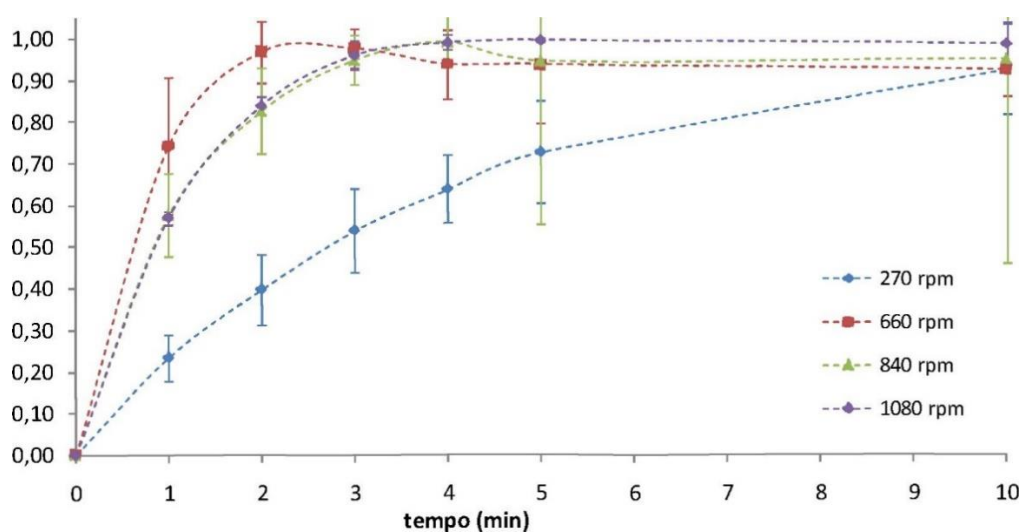


FIGURA 3.14 – Efeito da intensidade de agitação, Granulometria=-100# +150#, T=30°C e $C_{A0}=4\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. (Fonte: BALARINI, 2009)

Efeito da temperatura – A partir dos ensaios realizados pelo autor em diferentes temperaturas (FIGURA 3.15), não foi observada diferença significativa da taxa de reação com o aumento da temperatura. Com o intuito de se determinar qual o modelo mais adequado para descrever a cinética de lixiviação do concentrado ustulado de zinco, o autor ajustou os dados experimentais (obtidos à temperatura de 30°C) aos calculados pelos modelos do Núcleo em Diminuição (FIGURA 3.16) e da Conversão Progressiva (FIGURA 3.17). Ressalte-se que a etapa de reação química é comum a ambos os modelos.

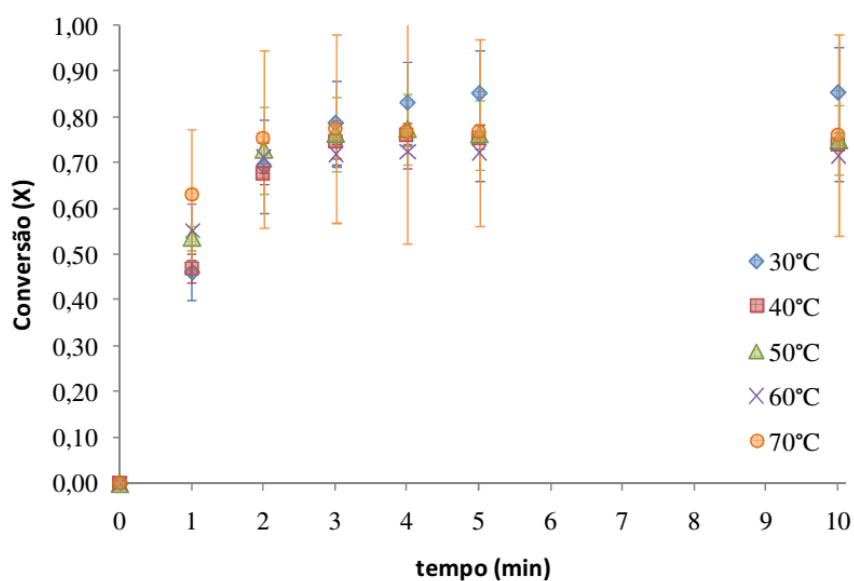


FIGURA 3.15 – Efeito da temperatura nos ensaios de lixiviação, Granulometria = -60# +100#, $C_{A0}=4g.L^{-1}$ e $V_{rotação}=840rpm$. (Fonte: BALARINI, 2009)

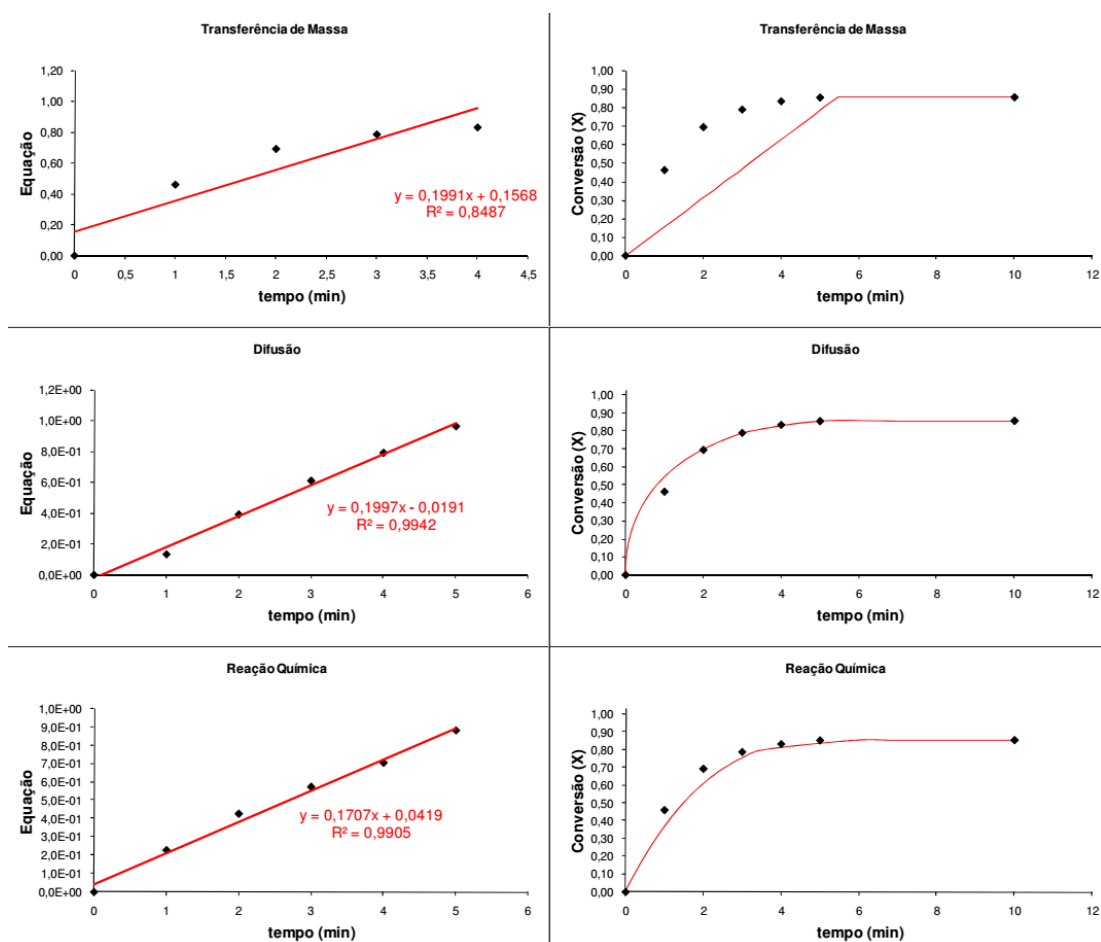


FIGURA 3.16 – Ajuste dos dados ao Modelo do Núcleo em Diminuição. (Fonte: BALARINI, 2009)

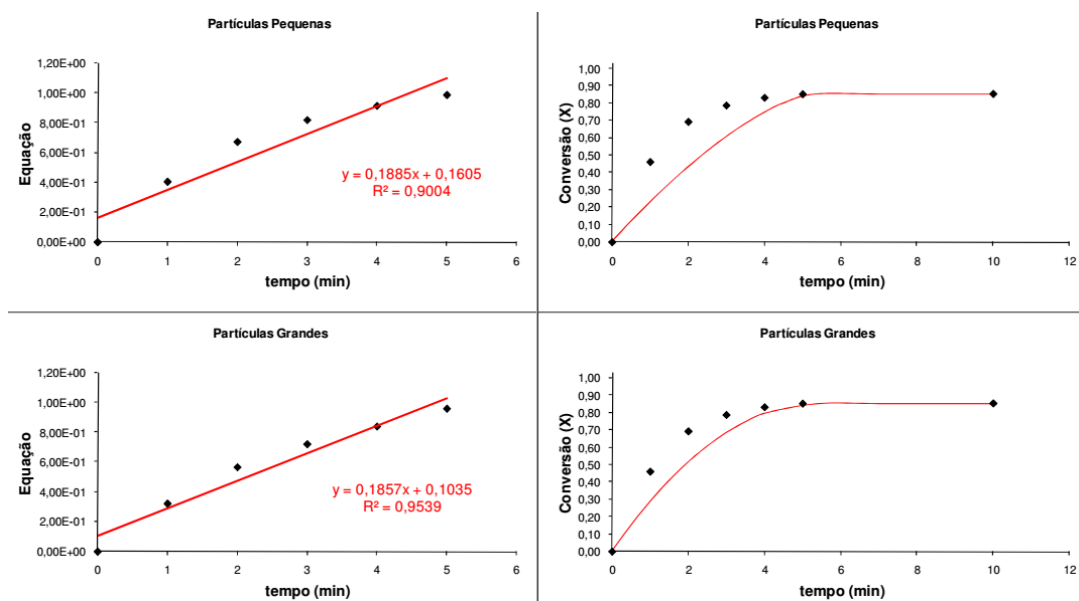


FIGURA 3.17 – Ajuste dos dados ao Modelo da Conversão Progressiva. (Fonte: BALARINI, 2009)

O autor ponderou que, na temperatura de 30°C, dentre as etapas controladoras estudadas, a difusão na camada de produtos (modelo do núcleo em diminuição) e a reação química (modelo do núcleo em diminuição ou modelo da conversão progressiva) são as que mais se aproximaram dos dados experimentais. No entanto, era necessária uma análise global do conjunto de experimentos nas demais temperaturas, o que está apresentado na FIGURA 3.18.

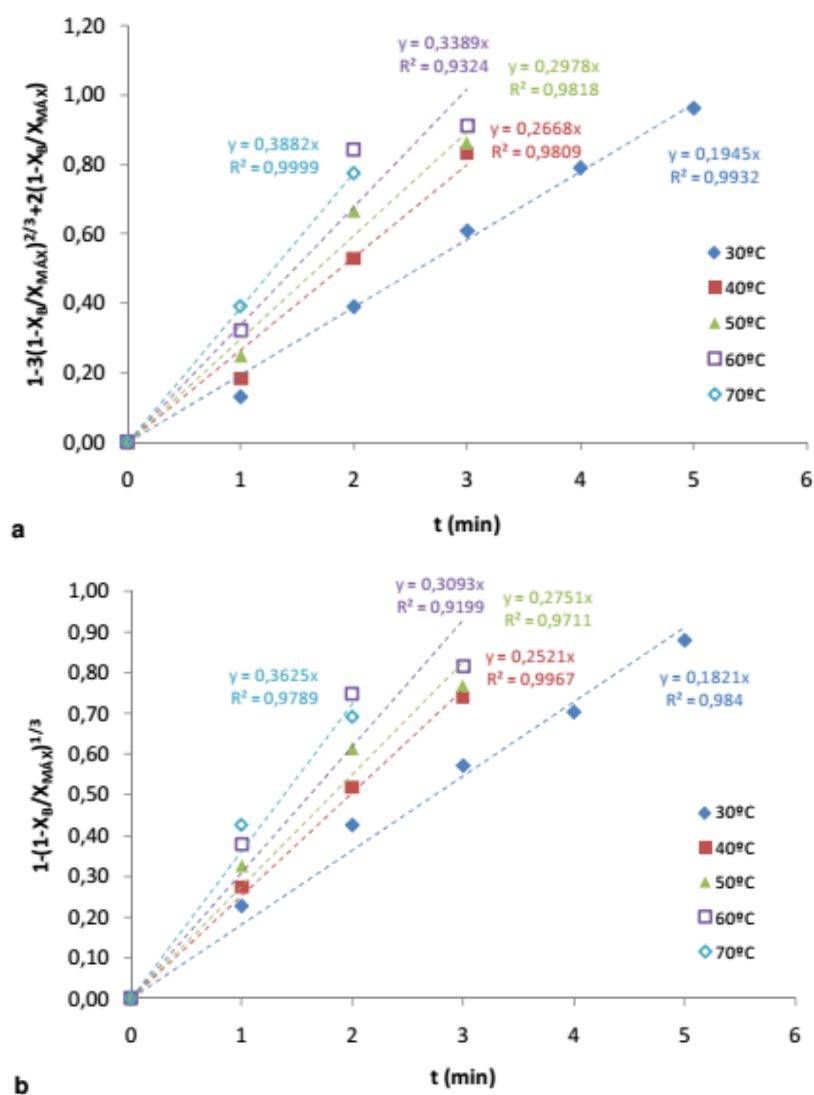


FIGURA 3.18 – Curvas de linearização para o controle por: (a) Difusão na camada de cinza e (b) Reação química. (Fonte: BALARINI, 2009)

De posse dos valores das inclinações linearizadas em função da temperatura, Balarini (2009) determinou a energia de ativação (E_a) para cada etapa controladora, utilizando a curva de Arrhenius (FIGURA 3.19).

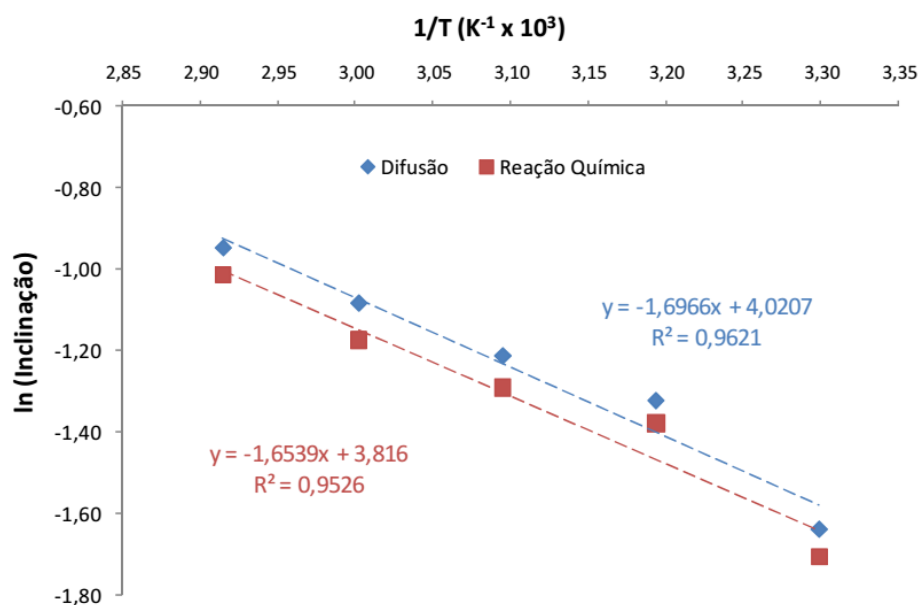


FIGURA 3.19 – Curvas de Arrhenius para as etapas de difusão na camada de produtos e reação química. (Fonte: BALARINI, 2009)

Os valores calculados das energias de ativação e dos fatores de frequência para as duas etapas controladoras estão apresentadas na TABELA 3.10.

TABELA 3.10 – Parâmetros de Arrhenius calculados por Balarini (2009)

	Difusão	Reação Química
k_0	55,74	45,42
E_a (kJ/mol)	14,11	13,75

O autor ponderou que ambos os valores de energia de ativação, além de serem da mesma ordem de grandeza, estavam abaixo dos valores estipulados como limites por Levenspiel (1972) e Prosser (1996), de $40\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ e $25\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, respectivamente. Dessa forma, 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). Porém, esses aspectos não foram suficientes, segundo o autor, para se definir qual a etapa controladora do sistema em

estudo. Foi necessária, então, a análise dos resultados dos estudos do comportamento de outras variáveis, como a granulometria e a concentração do ácido.

Efeito da granulometria – Conforme esperado, Balarini (2009) observou um aumento da taxa de reação com a redução do tamanho das partículas do concentrado ustulado de zinco. Os ajustes dos dados obtidos aos modelos estão apresentados na FIGURA 3.20.

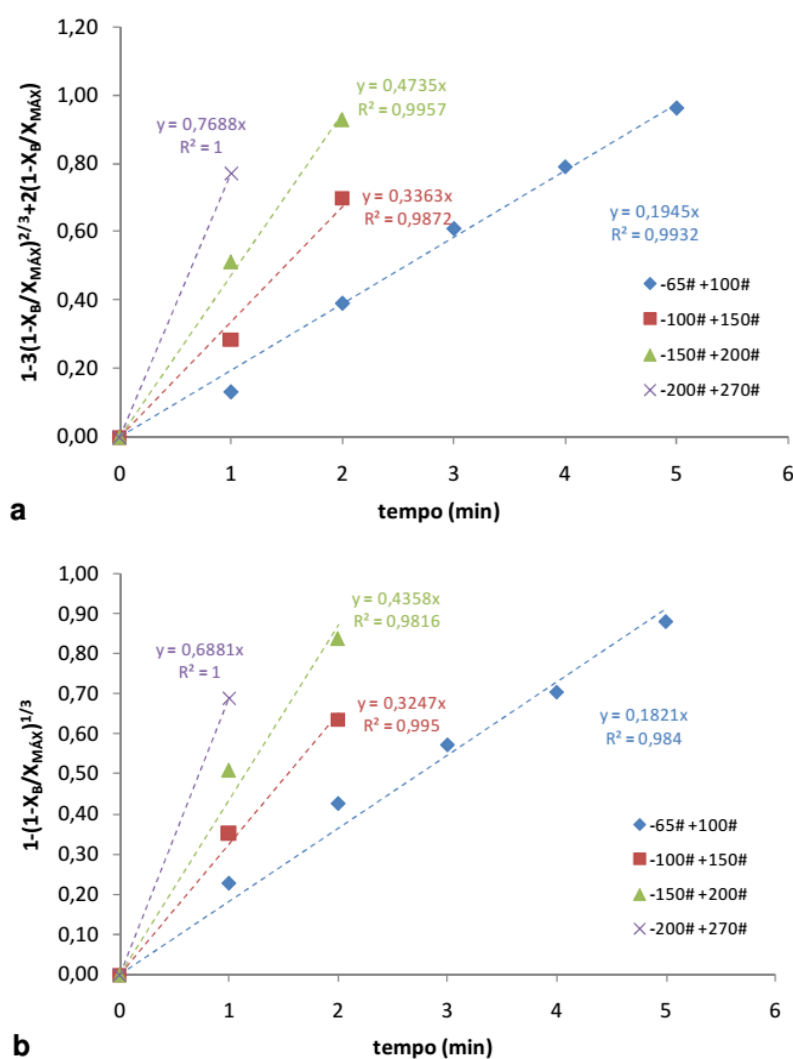


FIGURA 3.20 – Curvas de linearização dos ensaios com diferentes granulometrias para as etapas controladoras: (a) Difusão na camada de produto e (b) Reação química. (Fonte: BALARINI, 2009)

Apenas pela análise dos coeficientes de correlação, o autor julgou não ser possível a determinação da etapa controladora do processo. Entretanto, sabe-se que sistemas

controlados pela reação química apresentam uma relação linear entre o tempo para conversão total e o raio da partícula ($\tau \propto R$), ao passo que sistemas controlados por difusão na camada de produtos apresentam uma relação quadrática ($\tau \propto R^2$). Portanto, o autor estudou o comportamento do valor de τ em função do raio da partícula (R), sendo realizada a determinação direta do valor do expoente do raio por meio da linearização logarítmica: $\ln(\tau) = n \cdot \ln(R)$. Segundo as linearizações apresentadas na FIGURA 3.21, o valor do expoente do raio (n) varia de 1,23 a 1,29. O fato de este estar mais próximo da unidade (Reação Química) do que do valor de dois (Difusão) é mais um indício de que a reação química poderia ser a etapa controladora do processo. Além disso, foi observado pelo autor, ao final dos experimentos, a presença de partículas diminutas e em pequena quantidade, constituídas de ferrita de zinco ($ZnFe_2O_4$), quartzo (SiO_2), esfalerita (ZnS) e anglesita ($PbSO_4$), 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.

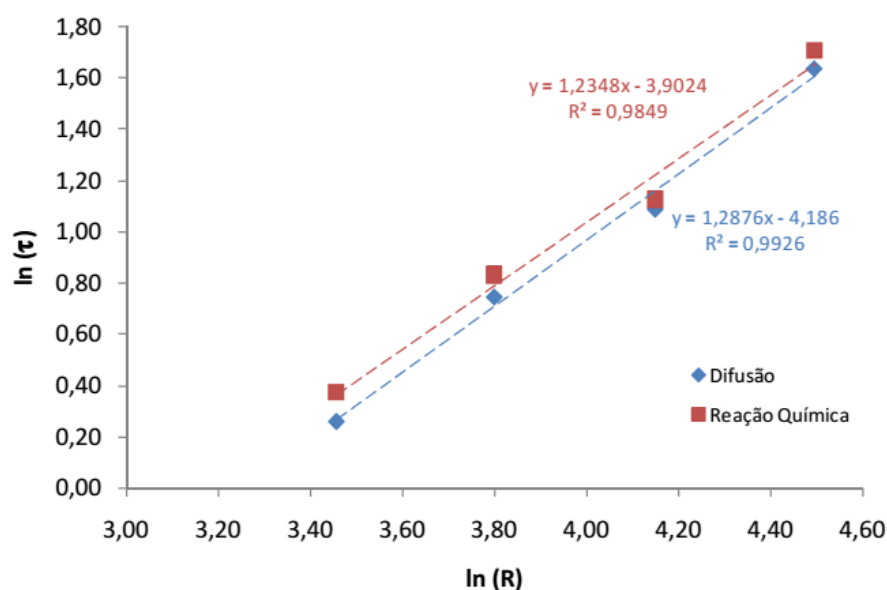


FIGURA 3.21 – Linearização para a determinação do expoente do raio. (Fonte: BALARINI, 2009)

O autor estimou o valor da constante de velocidade de primeira ordem da reação química (k_s) por meio da inclinação da curva $\tau \times R$. Se a etapa de reação química for a controladora, tanto no modelo da Conversão Progressiva quanto no do Núcleo em Diminuição (vide TABELA 3.7), a relação entre τ e R é dada pela EQUAÇÃO (3.32).

$$\tau = \left(\frac{a\rho_B}{bk_s C_{Af}} \right) R \quad (3.7)$$

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 (**ρ_B=6,92×10⁴mol.m⁻³**, segundo Perry e Green (1984)) e **C_{Af}** a concentração hidrogeniônica do ácido sulfúrico. De posse desses dados, o autor estimou o valor de **k_s=3,00×10⁻²cm.s⁻¹** (BALARINI, 2009).

Efeito da concentração de ácido – Balarini (2009), pondera que, do ponto de vista do comportamento de ionização/dissociação do agente lixiviante, o ácido sulfúrico, embora seja diprótico, pode apresentar comportamento monoprótico dependendo do pH, pois, enquanto a liberação do primeiro íon H⁺ ocorre de forma praticamente irreversível (constante de ionização elevada, **K_{a1}~10³**), a segunda liberação é reversível (constante de ionização baixa, **K_{a2}=10⁻²**). Portanto, foi utilizada, nos cálculos, a concentração hidrogeniônica ([H⁺]) ao invés da concentração do ácido sulfúrico. O autor realizou a modelagem dos dados experimentais utilizando a reação química como a etapa controladora (FIGURA 3.22), a fim de se obter informações sobre o efeito da concentração do ácido nas curvas de extração.

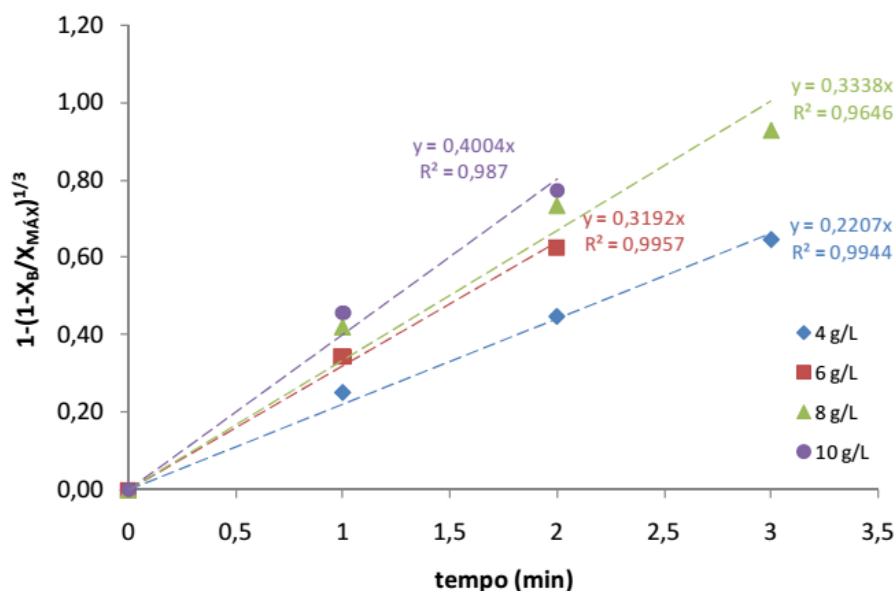


FIGURA 3.22 - Curvas de linearização para reação química como etapa controladora - Efeito da Concentração. (Fonte: BALARINI, 2009)

Conforme explicitado na TABELA 3.7, o tempo para a conversão máxima da partícula (τ) é inversamente proporcional à concentração do agente lixiviante (C_{Af}). Assim, construindo-se a curva de $\ln(\tau)$ versus $\ln([H^+])$, mostrada na FIGURA 3.23, a inclinação dessa curva corresponde ao expoente do termo $[H^+]$.

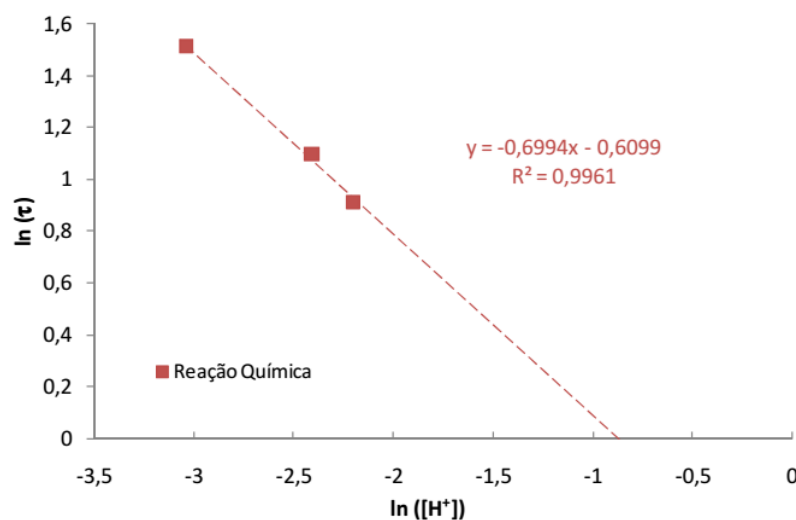


FIGURA 3.23 – Curva $\ln(\tau) \times \ln([H^+])$ para a determinação da ordem de reação.
(Fonte: BALARINI, 2009)

Dessa forma, a partir do valor da inclinação da regressão linear, Balarini (2009) determinou que a ordem da reação química é aproximadamente 0,7 (relativamente próxima à unidade), indicando que a reação química entre ZnO e o H_2SO_4 pode ser considerada, em um primeiro momento, como sendo de 1ª ordem.

Como conclusões do estudo cinético da lixiviação do concentrado ustulado de zinco, Balarini (2009) aponta que, matematicamente, utilizando os Modelos de Núcleo em Diminuição e Conversão Progressiva, tanto a difusão na camada de cinzas quanto a reação química descrevem os resultados obtidos nos 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 (840rpm), o efeito da difusão na camada limite foi reduzido ao máximo. O autor pondera ainda que, 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 seria a mais

adequada para descrever a lixiviação em questão e, tendo isto como base, os valores estimados para a energia de ativação e para a constante de velocidade da reação química foram de $13,45\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ e $3,00\times 10^{-2}\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$, respectivamente.

3.4. Distribuição de Tempos de Residência (DTR)

Os reatores químicos ideais são modelados com a premissa do escoamento ideal. Dentre eles estão os reatores tubulares com escoamento empistonado (PFR), no quais todo o material que deixa o reator permanece dentro dele por um mesmo período de tempo, chamado de tempo de residência (FOGLER, 2009). No entanto, nos equipamentos reais, há um desvio do escoamento ideal, seja pela formação de canais preferenciais de fluido e de regiões de estagnação (zonas mortas) ou pela ocorrência de desvio (curto-circuito ou *bypass*) e reciclagem de fluido (LEVENSPIEL, 2000), como mostrado na FIGURA 3.24.

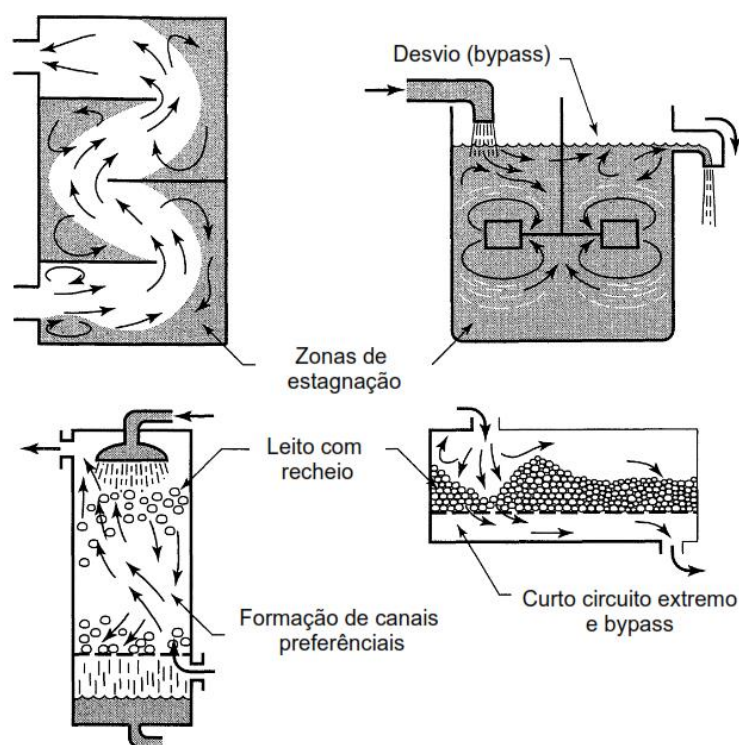


FIGURA 3.24 – Exemplos de escoamentos não ideais em equipamentos de processo.

(Fonte: LEVENSPIEL, 2000)

Dessa forma, nos reatores reais, há uma distribuição do tempo em que cada partícula permanece dentro do reator, denominada Distribuição de Tempos de Residência (DTR).

Essa abordagem de analisar o desempenho de reatores à luz da DTR foi proposta por MacMullin e Weber (1935), mas a formalização matemática e aplicação se deram a partir dos trabalhos de Danckwerts (1958) e Gilliland e Mason (1949).

3.4.1. Aplicações

A determinação da Distribuição de Tempos de Residência (DTR) é de crucial importância no entendimento dos padrões de escoamento dos materiais nos reatores, sendo utilizada em vários processos industriais, como a produção contínua de especialidades químicas, polímeros, alimentos, catalisadores e fármacos. Para se alcançar uma eficiência satisfatória em uma operação unitária específica, o processo é elaborado de forma que os materiais permaneçam dentro dos equipamentos, sob condições e períodos determinados. Esse tempo de residência, normalmente, é comparado com o tempo para completar-se certa reação ou transformação. Em outras palavras, a caracterização da DTR em diferentes operações unitárias contínuas é o primeiro passo na concepção, aperfeiçoamento e ampliação de muitos processos de fabricação na indústria química (GAO e MUZZIO e IERAPETRITOU, 2012).

Sendo assim, a Distribuição de Tempos de Residência fornece informações vitais como o tempo de residência médio, o grau de agitação axial, o grau de estagnação, o desvio e a presença de zonas mortas. Com isto, é possível a detecção de más distribuições e padrões de escoamento dentro do reator e a proposição de uma solução mais simplificada para vários problemas relativos ao *design* de reatores, incluindo a escolha da configuração adequada, otimização e *scale up* (CARBERRY e VARMA, 1987; DAGADU *et al.*, 2012; RAO *et al.*, 2012).

3.4.2. Conceitos básicos

A função distribuição do tempo de residência $E(t)$ descreve os diferentes intervalos de tempo em que cada fração do fluido permaneceu dentro do reator. Assim, a quantidade $E(t)dt$, ou seja, a área abaixo da curva $E(t)$ em um certo intervalo, representa a fração $F(t)$ de fluido deixando o reator que permaneceu dentro deste, no intervalo entre 0 e t , conforme EQUAÇÃO (3.8).

$$F(t) = \int_0^t E(t) dt \quad (3.8)$$

A função $F(t)$ possui valor zero no tempo zero e cresce em t , se aproximando assintoticamente de 1, quando t tende a infinito. A fração de partículas, cujo tempo de residência exceda o valor t , é dada pela função cumulativa complementar $F^*(t)$, que é definida pela EQUAÇÃO (3.9).

$$F^*(t) = 1 - F(t) \quad (3.9)$$

As funções $E(t)$, $F(t)$ e $F^*(t)$, ilustradas na FIGURA 3.25, podem ser interpretadas também como probabilidades. $F(t)$, por exemplo, é a probabilidade de uma única partícula ter permanecido no sistema por um tempo t ou menor.

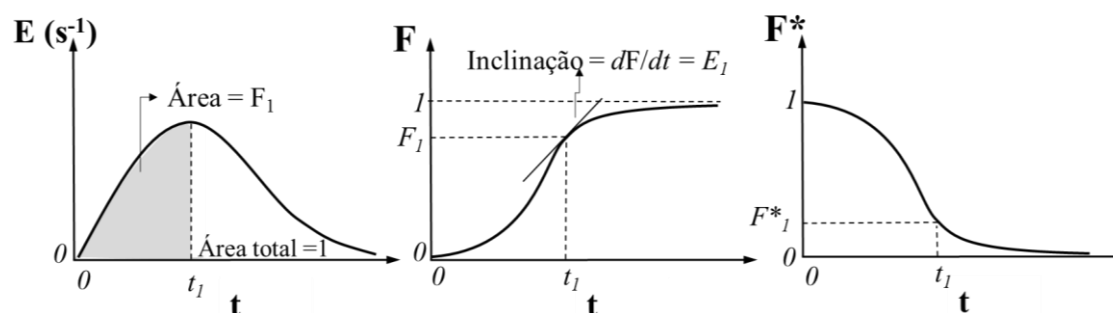


FIGURA 3.25 – Relação entre as funções $E(t)$, $F(t)$ e $F^*(t)$

Em reatores ideais, o tempo de residência no reator, ou tempo espacial (τ), é igual à razão entre o volume do reator (V) e a vazão volumétrica (Q), conforme EQUAÇÃO (3.10).

$$\tau = \frac{V}{Q} \quad (3.10)$$

Segundo Fogler (2009), quando a vazão volumétrica é constante ($Q = Q_0$), ou seja, no caso de líquidos incompressíveis e na ausência de dispersão, independentemente da DTR e do reator ser real ou ideal, o tempo espacial nominal é igual ao tempo médio de residência

(τ_M). Esse valor pode ser calculado pela EQUAÇÃO (3.11), uma vez que o primeiro momento (μ_1) da função DTR, $E(t)$, é o valor central da variável, ou seja, o tempo médio de residência.

$$\tau_M = \mu_1 = \int_0^{\infty} t E(t) dt = \int_0^{\infty} F^*(t) dt \quad (3.11)$$

O segundo momento em relação à média (μ_2), importante na comparação de diferentes DTRs, fornece a variância da distribuição, ou o quadrado do desvio padrão (σ^2), podendo ser calculado conforme EQUAÇÃO (3.12).

$$\sigma^2 = \mu_2 = \int_0^{\infty} (t - \tau)^2 E(t) dt = \int_0^{\infty} (t - \mu_1)^2 E(t) dt \quad (3.12)$$

Usualmente, para fins de comparação, a distribuição de tempos de residência (DTR) é normalizada de modo que o tempo espacial, ou valor médio, seja igual a unidade. Para tanto, o parâmetro Θ , uma variável adimensional de tempo, é definida, originando a função DTR normalizada $E(\Theta)$, conforme EQUAÇÕES (3.13) e (3.14).

$$\Theta = \frac{t}{\tau} \quad (3.13)$$

$$E(\Theta) \equiv \tau E(t) \quad (3.14)$$

3.4.3. Métodos experimentais para medida da DTR

A distribuição de tempos de residência (DRT) pode ser determinada experimentalmente a partir da injeção de um traçador no reator e, em seguida, pela medição da concentração desse traçador na corrente efluente em função do tempo. Normalmente, utiliza-se um traçador físico ou não reativo, uma substância química inerte facilmente detectável. Substâncias radioativas, materiais coloridos e gases inertes são tipos comuns de traçadores. Os métodos de injeção mais comuns são o tipo pulso e o tipo degrau (FOGLER, 2009; NAOR e SHINNAR, 1963), conforme representado na FIGURA 3.26.

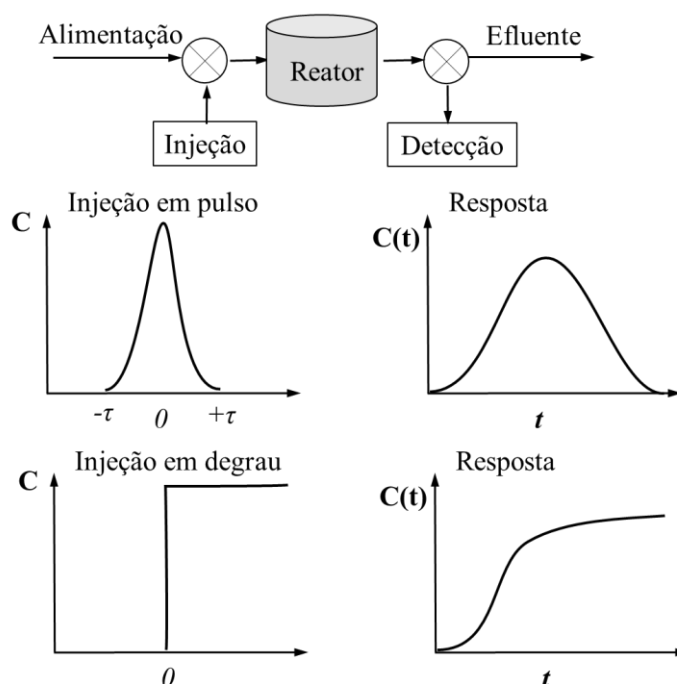


FIGURA 3.26 – Representação do procedimento experimental para determinação da DTR

3.4.3.1. Perturbação em pulso

Em um experimento com injeção em pulso, uma quantidade N_0 do traçador é injetada no reator durante o menor intervalo de tempo possível. A concentração do traçador, $C(t)$ é, então, monitorada em função do tempo. Analisando-se a injeção em pulso em um sistema com uma única entrada e uma única saída, tem-se que, em um intervalo de tempo infinitesimal (dt), a concentração do traçador é constante. Assim, a quantidade do traçador que deixa o reator, no intervalo de tempo entre t e $t+dt$, é dada pela EQUAÇÃO (3.15).

$$dN = C(t) Q dt \quad (3.15)$$

Dividindo-se esse valor pela quantidade total de traçador injetada, N_0 , obtém-se a fração do material que deixa o reator com tempo de residência entre t e $t+dt$, que é a definição da função $F(t)$, conforme EQUAÇÃO (3.16). Esta pode ser rearranjada, isolando-se $E(t)$ na forma da EQUAÇÃO (3.17).

$$\frac{dN}{N_0} = dF(t) = E(t)dt = \frac{C(t)Q}{N_0} dt \quad (3.16)$$

$$E(t) = \frac{C(t)Q}{N_0} \quad (3.17)$$

Como muitas vezes a vazão volumétrica (Q) é constante, pode-se construir a curva da função DTR, $E(t)$, apenas com os dados de $C(t)$, conforme EQUAÇÃO (3.18).

$$E(t) = \frac{C(t)}{\int_0^{\infty} C(t)dt} \quad (3.18)$$

As desvantagens do experimento de injeção em pulso são que a vazão volumétrica (Q) deve ser precisamente conhecida e a dificuldade em se determinar com exatidão a cauda da função $C(t)$ uma vez que as concentrações do traçador nessa região são muito baixas (NAOR e SHINNAR, 1963).

3.4.3.2. Perturbação em degrau

A determinação da DTR pode, também, ser feita a partir de um experimento em que se aplica, na corrente de alimentação, uma variação na concentração do traçador na forma de degrau. Essa variação pode ocorrer de duas formas: na primeira, a concentração do traçador é zero e é elevada instantaneamente a um valor constante (C_0); na segunda, a concentração do traçador passa, instantaneamente, de um valor constante (C_0) para zero. A concentração do traçador no efluente em função do tempo é dada por $C(t)$. Por meio de manipulações matemáticas, incluindo integrais de convolução (LEVENSPIEL, 2000), a função $F(t)$ pode ser obtida, conforme EQUAÇÃO (3.19).

$$F(t) = \frac{C(t)}{C_0} \quad (3.19)$$

Da mesma forma, a concentração do traçador pode ser, instantaneamente, reduzida de um valor constante C_0^* para zero. Sendo $C^*(t)$, a concentração do traçador no efluente em

função do tempo, a função de $F^*(t)$ pode ser calculada, como mostrado na EQUAÇÃO (3.20).

$$F^*(t) = \frac{C^*(t)}{C_0^*} \quad (3.20)$$

Em seguida, a função DTR, $E(t)$, pode ser calculada pela diferenciação da função $F(t)$, de acordo com a EQUAÇÃO (3.21).

$$E(t) = \frac{dF(t)}{dt} \quad (3.21)$$

As desvantagens da perturbação em degrau consistem na dificuldade em se manter constante a concentração do traçador, na grande quantidade de traçador requerido e na dificuldade em se medir com precisão a concentração do traçador na corrente de saída quando a concentração do traçador se aproxima da concentração da corrente de alimentação. Além disso, a necessidade de diferenciação dos dados prejudica a exatidão dos cálculos (FOGLER, 2009; NAOR e SHINNAR, 1963).

3.4.4. Modelos teóricos para funções de distribuição

Conforme dito anteriormente, os reatores ideais em batelada e de escoamento empistonado (PFR) são os únicos em que todo o material que sai do reator permanece dentro deste exatamente o mesmo intervalo de tempo. Dessa forma, a função distribuição, $E(t)$, é um pico de altura infinita, largura zero e área igual a 1. Essas são características típicas da função delta de Dirac, δ , conforme EQUAÇÃO (3.22). O pico da função ocorre em V/Q , ou seja, exatamente no tempo espacial, τ , que, nesse caso, se iguala ao tempo de residência médio, μ_1 . Como era de se esperar, a variância da distribuição é zero, ou seja, todo o material passa exatamente o mesmo tempo dentro do reator (FOGLER, 2009).

$$E(t) = \delta(t - \tau) \quad (3.22)$$

Quando uma partícula entra em um reator intensamente agitado, como nos reatores de mistura perfeita (CSTR), a probabilidade de esta deixar o reator torna-se independente do momento em que ela entrou, ou seja, independe de sua história. Nesse caso, a função densidade adquire a forma exponencial, conforme EQUAÇÃO (3.23).

$$E(t) = \frac{e^{-t/\tau}}{\tau} \quad (3.23)$$

Na prática, os sistemas industriais comumente são compostos por diversos tanques conectados em série. Para isso, foi desenvolvido o modelo dos Tanques-em-Série por MacMullin e Weber (1935), que considera uma cascata de N reatores CSTR em série. A função DTR, para esse caso, é representada pela EQUAÇÃO (3.24).

$$E(t) = \left(\frac{t}{\tau}\right)^{N-1} \left(\frac{N^N \times e^{-tN/\tau}}{(N-1)!}\right) \left(\frac{1}{\tau}\right) \quad (3.24)$$

No caso em que o número de reatores tende ao infinito, tem-se o escoamento pistonado (PFR), para o qual a função densidade pode ser representada pela função delta de Dirac (EQUAÇÃO 3.22). Na FIGURA 3.27, estão representadas as curvas das funções $E(t)$ e $F(t)$ para o modelo dos Tanques-em-Série.

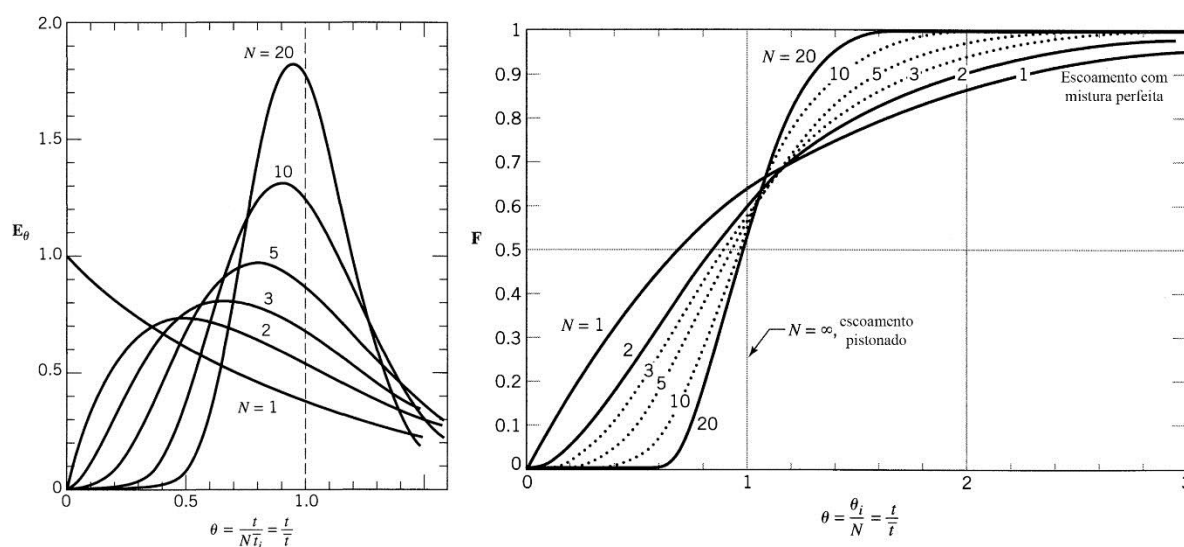


FIGURA 3.27 – Curvas das funções $E(t)$ e $F(t)$ para o Modelo dos Tanques-em-Série. (Fonte: LEVENSPIEL, 2000)

3.5. Balanço Populacional

3.5.1. Distribuição granulométrica

Nos sistemas multiparticulados, é importante descrever, em termos quantitativos, a quantidade de partículas com um dado conjunto de propriedades em uma amostra. Se for sabido que as partículas de um dado tamanho e composição reagem de uma certa maneira, então é necessário saber qual a fração do conjunto de partículas tem este tamanho, para se prever o comportamento geral desta população de partículas. Essas frações são especificadas, matematicamente, pelo uso de funções de densidade e funções de distribuição, semelhantes, em forma, a distribuições de probabilidade, conforme ilustrado na FIGURA 3.28.

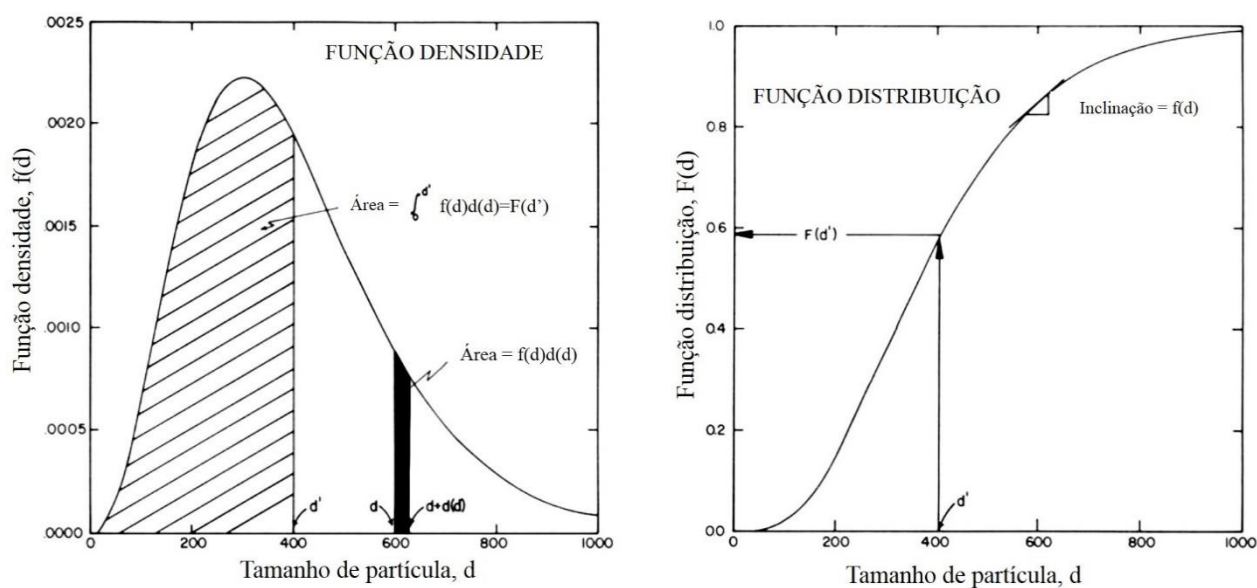


FIGURA 3.28 – Representação das funções densidade e distribuição para o tamanho de partícula. (Fonte: HERBST, 1979)

A quantidade $f(d)$ é denominada função de densidade de tamanho de partícula para a população. Fisicamente, o produto $f(d)d(d)$ é igual à fração das partículas em uma população que se encontra em um intervalo de tamanho entre d e $d+d(d)$. Geometricamente, essa fração pode ser representada pela área sombreada sob a função de densidade, mostrada na FIGURA 3.28. Para encontrar a fração de partículas menores do

que alguma dimensão \mathbf{d}' , é preciso somar as frações de partículas do tamanho mínimo na população, \mathbf{d}_{\min} , até o tamanho de interesse, \mathbf{d}' . Essa soma é conseguida pela integração da função de densidade e resulta na função distribuição $\mathbf{F}(\mathbf{d})$, conforme EQUAÇÃO (3.25).

$$F(d) = \int_{d_{\min}}^{d'} f(d)d(d) \quad (3.25)$$

Muitas vezes, é necessário caracterizar a distribuição por meio de parâmetros estatísticos como a média (μ) e a variância (σ^2), conforme representado pelas EQUAÇÕES (3.26) e (3.27), respectivamente. A razão entre o desvio padrão e a média (σ/μ), denominada coeficiente de variação (\mathbf{CV}), fornece a ideia de espalhamento da distribuição em torno do valor médio.

$$\mu = \int_0^{\infty} d \cdot f(d)d(d) \quad (3.26)$$

$$\sigma^2 = \int_0^D (d - \mu)^2 f(d)d(d) \quad (3.27)$$

As funções densidade e distribuição podem ser obtidas pela análise granulométrica, geralmente representadas 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), Sigmoide e Log-normal. Os equacionamentos desses modelos estão apresentados na TABELA 3.11. Para determinação do melhor modelo e dos parâmetros de cada um deles, pode ser utilizada, em alguns casos, a linearização das equações com posterior ajuste linear ou o ajuste de curva utilizando o método dos mínimos quadrados.

TABELA 3.11 – Modelos utilizados na determinação da distribuição granulométrica. (Fonte: BALARINI, 2009)

	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)	$\left(\frac{D_{\#}}{D_{100}} \right)^m$	$1 - \exp \left[- \left(\frac{D_{\#}}{D_{63,2}} \right)^m \right]$	$\frac{1}{1 + \left(\frac{D_{50}}{D_{\#}} \right)^m}$	$1 + \operatorname{erf} \left[\frac{\ln \left(\frac{D_{\#}}{D_{50}} \right)}{\sqrt{2} \cdot \ln \sigma} \right] / 2$
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)	$\left[\frac{m}{m+2} - \left(\frac{m}{m+1} \right)^2 \right] D_{100}^2$	$\left[\Gamma \left(\frac{m+2}{m} \right) - \Gamma^2 \left(\frac{m+1}{m} \right) \right] D_{63,2}^2$	-	$D_{50}^2 \left[\exp \left(2 \log^2 \sigma \right) - \exp \left(\log^2 \sigma \right) \right]$

Obs.: D_# é o tamanho da abertura da peneira; D₁₀₀, D_{63,2} e D₅₀ são as aberturas de peneiras em que 100, 63,2 e 50% do material, respectivamente, possuem diâmetros menores do que o valor de D_#; erf é a função erro, definida como $\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt$; Γ(x) é a função gama, definida como $\Gamma(x) = \int_0^{\infty} z^{x-1} e^{-z} dz$.

3.5.2. Formulação matemática

Hulburt e Katz (1964), Randolph (1964) e Randolph e Larson (1971) observaram que os sistemas particulados não obedeciam às equações de cinética e de conservação da massa que eram aplicadas com sucesso em sistemas homogêneos. Em seus estudos, esses pesquisadores reconheceram que, em sistemas particulados, a fase dispersa é constituída por um número contável de entidades, as quais possuem uma distribuição de propriedades, como o diâmetro e a composição. Dessa forma, foi proposta a abordagem do *Balanco Populacional*, em que as equações são construídas em termos da continuidade do número de partículas (HERBST, 1979). Esse balanço numérico é derivado da equação geral de conservação (EQUAÇÃO (3.28)):

$$\text{Acúmulo} = \text{Entrada} - \text{Saída} + \text{Produção líquida} \quad (3.28)$$

Utilizando essa abordagem, existem duas formas de se construir o balanço populacional. Na primeira forma, dita microscópica, são levadas em consideração as mudanças sofridas por uma população de partículas em um volume infinitesimal nas posições x , y e z em função do tempo. Para que essa forma seja implementada, é necessário o conhecimento detalhado do padrão de escoamento dentro do vaso, assim como os perfis de velocidade das partículas, o que a torna bastante complexa. No entanto, trabalhos recentes (AZARGOSHASB et al., 2015; GEBAUER e HLAWITSCHKA e BART, 2016; HLAWITSCHKA et al., 2011; SZILÁGYI et al., 2014) têm obtido sucesso ao implementar equações do balanço populacional combinadas com as técnicas de fluidodinâmica computacional (CFD - *Computational Fluid Dynamics*). Na segunda forma, dita macroscópica, é considerada a variação média na população de partículas ocorrida no vaso de processo como um todo, suprimindo a dependência espacial. Essa abordagem é válida para reatores com mistura perfeita ou quando são conhecidas as distribuições de tempos de residência, sendo a mais adotada em estudos de lixiviação (BARTLETT, 1979; CRUNDWELL e BRYSON, 1992; GHORBANI et al., 2013; HERBST, 1979; RUBISOV e PAPANGELAKIS, 1996).

Nos trabalhos de Hulburt e Katz (1964), Randolph (1964) e Randolph e Larson (1971) se encontra a derivação rigorosa do balanço populacional macroscópico. Porém, de forma heurística, tem-se uma população de partículas com um conjunto de propriedades $\mathbf{Z}=\{\zeta_1, \zeta_2, \dots, \zeta_j\}$, que pode incluir, por exemplo, diâmetro e composição química. Seja ψ a “função densidade populacional” ou “função densidade de população” (*population density function*), definida de forma que, em certo intervalo de tempo t , o produto $\psi d\mathbf{Z} = n(t)f_0(\zeta_1, \zeta_2, \dots, \zeta_j; t) d\zeta_1, d\zeta_2, \dots, d\zeta_j$ represente a fração de partículas com propriedade \mathbf{Z}_1 entre ζ_1 e $\zeta_1 + d\zeta_1, \dots$ e \mathbf{Z}_j entre ζ_j e $\zeta_j + d\zeta_j$. Dessa forma, o número total de partículas por unidade de volume em um intervalo t é dado pela EQUAÇÃO (3.29) (HERBST, 1979; RUBISOV e PAPANGELAKIS, 1997).

$$\bar{n}(t) = \int_{\zeta_{1min}}^{\zeta_{1max}} \dots \int_{\zeta_{jmin}}^{\zeta_{jmax}} \bar{\psi} dZ \quad (3.29)$$

Se necessário, a função densidade de partículas expressa em número de partículas pode ser transformada e expressa em massa, de acordo com as relações desenvolvidas no item 3.5.1, para as funções de distribuição granulométrica.

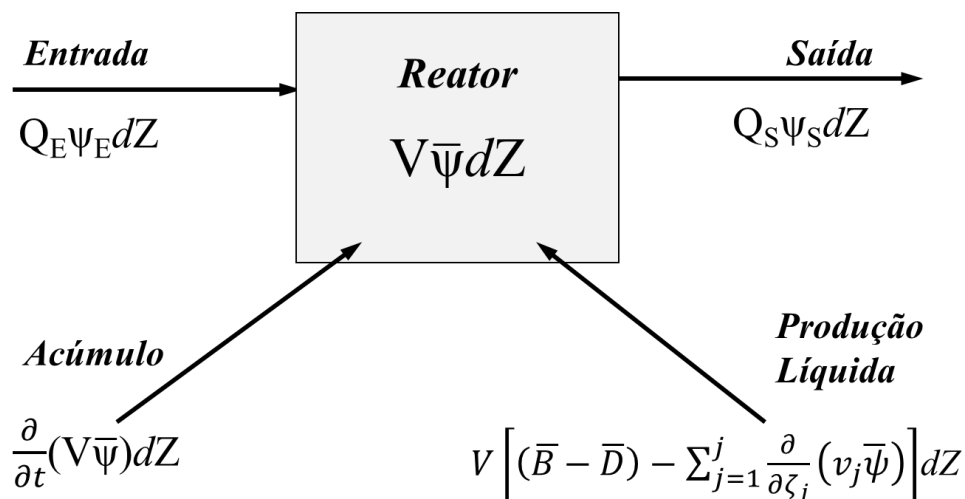


FIGURA 3.29 – Representação do modelo de balanço populacional macroscópico

Aplicando-se os conceitos definidos anteriormente ao sistema contínuo representado na FIGURA 3.29, em que o reator pode ser um moinho, um tanque de lixiviação, um

crystalizador, um pelletizador, uma coluna de extração líquido-líquido, entre outros, obtém-se a equação geral do balanço populacional (EQUAÇÃO (3.30)):

$$\frac{\partial}{\partial t}(V\bar{\psi}) = Q_E\psi_E - Q_S\psi_S + V \left[(\bar{B} - \bar{D}) - \sum_{j=1}^j \frac{\partial}{\partial \zeta_j} (v_j\bar{\psi}) \right] \quad (3.30)$$

O acúmulo de partículas, com determinadas propriedades \mathbf{Z} , dentro de um reator de volume V é dado pela taxa de variação do número de partículas com essas propriedades em função do tempo t , conforme a EQUAÇÃO (3.31).

$$\frac{\partial}{\partial t}(V\bar{\psi})dZ \quad (3.31)$$

A taxa com que partículas com determinadas propriedades entram no reator é dada pelo produto entre o número de partículas por unidade de volume na corrente de entrada, n_E , a vazão volumétrica, Q_E , e a fração de partículas na corrente de entrada com tais propriedades dentro de certo intervalo, $\psi_E dZ$, conforme EQUAÇÃO (3.32).

$$Q_E n_E f_{0E}(\zeta_1, \zeta_2, \dots, \zeta_j; t) d\zeta_1, d\zeta_2, \dots, d\zeta_j = Q_E \psi_E dZ \quad (3.32)$$

Analogamente, a taxa de saída é dada pela EQUAÇÃO (3.33).

$$Q_S n_S f_{0S}(\zeta_1, \zeta_2, \dots, \zeta_j; t) d\zeta_1, d\zeta_2, \dots, d\zeta_j = Q_S \psi_S dZ \quad (3.33)$$

A taxa de produção líquida de partículas (EQUAÇÃO (3.34)), no intervalo de propriedades determinado, dentro do reator é resultado de dois fenômenos: o desaparecimento e o surgimento de partículas dentro do reator, causada por eventos discretos, como quebra de partículas, coalescência e outros; e a geração de partículas causadas por eventos contínuos, como as reações químicas. A produção de partículas devida aos eventos discretos é dada em função da taxa média de surgimento de partículas, $V\bar{B}dZ$, menos a taxa média de desaparecimento de partículas, $V\bar{D}dZ$. A contribuição devido às variações contínuas nas partículas pode ser representada em termos do número

de fluxo para cada propriedade, $-(\partial/\partial\zeta_j)(v_j\bar{\psi})$, em que v_j é a taxa de mudança da propriedade ζ_j da partículas ($v_j = d\zeta_j/dt$), também chamada velocidade da propriedade ζ_j (HERBST, 1979).

$$\text{Produção líquida} = V \left[(\bar{B} - \bar{D}) - \sum_{j=1}^j \frac{\partial}{\partial\zeta_j} (v_j\bar{\psi}) \right] \quad (3.34)$$

As taxas de variação das propriedades das partículas, v_j , podem ser obtidas da cinética de cada partícula nos processos específicos. Por exemplo, na lixiviação, podem ocorrer a dissolução e a precipitação de partículas, sendo as velocidades normalmente funções da concentração de reagentes aquosos que participam das reações, assim como do tamanho inicial da partícula inicial (RUBISOV e PAPANGELAKIS, 1997). Vários modelos para reações sólido-líquido não-catalíticas que descrevem a dissolução ou a precipitação podem ser encontrados na literatura (CHANG et al., 2015; LEBLANC e FOGLER, 1987; LEVENSPIEL, 2000; SALMI et al., 2010; VELARDO et al., 2002; ZHANG et al., 2015).

Dessa forma, em processos envolvendo reações químicas, o termo de produção líquida é função da concentração dos reagentes da fase contínua, o que exige a solução do balanço populacional em conjunto com o balanço de massa para os componentes da fase contínua (EQUAÇÃO (3.35)).

$$\text{Acúmulo} = \text{Entrada} - \text{Saída} + \text{Produção líquida} \quad (3.35)$$

Seja C_i , C_{iE} e C_{iS} as concentrações da espécie i dentro do reator, na corrente de entrada e na corrente de saída, respectivamente, V o volume do reator e r_i a taxa de geração da espécie i por unidade de volume do reator, pode-se obter a EQUAÇÃO (3.36), do balanço de massa para a fase contínua.

$$\frac{d}{dt}(VC_i) = Q_E C_{iE} - Q_S C_{iS} + r_i V \quad (3.36)$$

3.6. Modelos Teóricos da Lixiviação

A lixiviação é uma das operações unitárias centrais no tratamento hidrometalúrgico de minérios, sendo, por essa razão, objeto de muitos estudos. No entanto, a maioria destes foca na cinética das reações de lixiviação. Comparativamente, poucos trabalhos abordam a incorporação das equações cinéticas em modelos matemáticos para reatores de lixiviação e na comparação desses modelos com dados reais de plantas hidrometalúrgicas (CRUNDWELL, 1995).

A lixiviação é, por natureza, um processo multiparticulado, uma vez que há um conjunto de partículas sólidas, com distribuições específicas de tamanho e composição, que constituem a fase dispersa. Estas se encontram circundadas pela solução lixiviante (fase contínua), com a qual interagem. As primeiras tentativas de se representar esse sistema ignoravam a natureza polidispersa das partículas, considerando-as monodispersas com um diâmetro médio (CRUNDWELL, 1995; HERBST, 1979).

As predições utilizando esse modelo podem resultar em enormes desvios do comportamento real dos sistemas de lixiviação, pois mesmo em uma situação em que sólidos monodispersos sejam alimentados em um reator CSTR, o material de saída terá uma distribuição granulométrica exponencial, refletindo a distribuição de tempos de residência (DTR) do tanque (CRUNDWELL, 1995). Nesse sentido, após o desenvolvimento do balanço populacional para cristalizadores (HULBURT e KATZ, 1964; RANDOLPH, 1964), a natureza multiparticulada da lixiviação pôde ser incorporada aos modelos matemáticos para sistemas em batelada (GIONA et al., 2002; HERBST, 1979; LEBLANC e FOGLER, 1987) e contínuos (CRUNDWELL, 2005; CRUNDWELL e DU PREEZ e LLOYD, 2013; CRUNDWELL e BRYSON, 1992; RUBISOV e PAPANGELAKIS, 1996; SEPULVEDA e HERBST, 1978; STRANGE e KING, 1987).

Nas seções subsequentes, serão apresentadas as principais abordagens presentes na literatura que combinam a cinética das reações e a natureza multiparticulada da lixiviação (Balanço Populacional) em um único modelo matemático capaz de descrever a lixiviação

em batelada e contínua, essa última acrescida do estudo dos padrões de escoamento nos reatores.

3.6.1. Lixiviação em batelada

A principal característica de um processo em batelada é a inexistência de fluxos de entrada e saída de material do reator. Na maioria das plantas hidrometalúrgicas, a lixiviação é um processo contínuo. No entanto, o estudo dos sistemas em batelada é de extrema importância na elucidação dos mecanismos de reação e no correto *scale up* para processos em escala piloto e, posteriormente, para processo industrial.

Como resultado de dois trabalhos, os pesquisadores LeBlanc e Fogler (1987) desenvolveram um modelo para a dissolução de partículas sólidas em reatores em batelada. Esses autores analisaram, dentre outras variáveis, o efeito do tamanho das partículas e da polidispersão na conversão do reator. Basicamente, para a cinética de dissolução, foram considerados dois casos extremos para a etapa controladora do processo: a transferência de massa na camada de fluido em torno da partícula; e a reação química na superfície da partícula. Em ambos os casos, foram considerados uma cinética de primeira ordem e um grande excesso de fluido lixivante, para simplificação dos cálculos.

No entanto, essas considerações são idealizadas e podem se distanciar bastante dos sistemas reais. Nestes, cinéticas não lineares são comuns, assim como a não adição de agente lixivante em grande excesso. Essa última implica que a variação da concentração do agente lixivante deve ser considerada, devido ao seu consumo durante o processo, o que aumenta a complexidade do modelo. Essa abordagem foi utilizada por Giona *et al.* (2002) no estudo da dissolução de partículas sólidas polidispersas. A fragmentação das partículas durante o processo também foi abordada, o que leva, em termos matemáticos, a uma equação funcional de primeira ordem, cuja solução envolve métodos matemáticos mais complexos.

Iniciando-se o desenvolvimento do modelo com a abordagem de LeBlanc e Fogler (1987), considerou-se a dissolução de partículas sólidas em um reator em batelada. O primeiro passo é a simplificação da equação geral do balanço populacional (EQUAÇÃO (3.30)). Devido à inexistência de fluxos de entrada e de saída no reator, tem-se $\mathbf{Q}_E = \mathbf{Q}_S = \mathbf{0}$. Além disso, é comum considerar que, em um processo de lixiviação, não há o aparecimento de partículas devido à fragmentação ou à destruição de partículas devido à aglomeração, logo: $\bar{\mathbf{B}} = \bar{\mathbf{D}} = \mathbf{0}$. Dessa forma, a equação do balanço populacional para sistemas em batelada é dada pela EQUAÇÃO (3.37).

$$\frac{\partial}{\partial t}(V\bar{\psi}) = -V \sum_{j=1}^j \frac{\partial}{\partial \zeta_j} (v_j \bar{\psi}) \quad (3.37)$$

No sistema em questão, a única propriedade da partícula estudada é a variação do diâmetro \mathbf{D} , em função do tempo t , logo $\bar{\psi} = \bar{\psi}(\mathbf{D}, t)$. Seja o volume do reator constante, a equação do balanço populacional adquire a forma da EQUAÇÃO (3.38).

$$\frac{\partial}{\partial t} [\bar{\psi}(D, t)] = - \frac{\partial}{\partial D} [v(D) \bar{\psi}(D, t)] \quad (3.38)$$

Na EQUAÇÃO (3.38), o termo $v(\mathbf{D})$ representa a taxa de variação do tamanho da partícula em função do tempo ($v(\mathbf{D}) = d\mathbf{D}/dt$), que deve ser obtida dos estudos cinéticos. LeBlanc e Fogler (1987), partindo da EQUAÇÃO (3.39), avaliaram duas situações-limite para a etapa controladora do processo, que poderiam ser a transferência de massa na camada de fluido ou a reação química. Nessa equação, k pode ser a constante de velocidade da reação ou o coeficiente de transferência de massa, A é a área superficial da partícula e $f(C)$ é a função que relaciona a dissolução da partícula com o consumo do reagente lixivante.

$$- \frac{dM}{dt} = kAf(C) \quad (3.39)$$

No caso em que a transferência de massa é a etapa controladora, foram consideradas pequenas partículas esféricas suspensas em uma polpa intensamente agitada. Nessas condições, em que a velocidade de deslizamento pode ser desprezada, o número de Sherwood se iguala a dois, e o coeficiente de transferência de massa k segue a EQUAÇÃO (3.40), na qual o termo D_f é o coeficiente de difusão da espécie aquosa lixiviada na camada de fluido.

$$k = \frac{2D_f}{D} \quad (3.40)$$

Seja C_{Af} a concentração molar do fluido lixiviante e ρ_s a densidade do sólido, a taxa de variação do tamanho das partículas, no caso do controle por transferência de massa, será dada pela EQUAÇÃO (3.41).

$$-\frac{dD}{dt} = \frac{4D_f C_{Af}}{\rho_s} \left(\frac{1}{D}\right) \quad (3.41)$$

No segundo caso, em que a reação química é a etapa controladora do processo, LeBlanc e Fogler (1987) consideraram uma reação química de primeira ordem, cuja constante de velocidade é dada por k_s . Dessa forma, a taxa de variação do tamanho das partículas pode ser representada pela EQUAÇÃO (3.42).

$$-\frac{dD}{dt} = \frac{2k_s C_{Af}}{\rho_s} \quad (3.42)$$

Com o objetivo de se obter uma equação geral para a taxa de redução do diâmetro das partículas, Leblanc e Fogler (1987) propuseram a EQUAÇÃO (3.43).

$$-v(D) = -\frac{dD}{dt} = \left(\frac{2k C_{Af}}{\rho_s}\right) D^\beta = \alpha D^\beta \quad (3.43)$$

Os valores de k e β são dados em função da etapa controladora do processo, conforme apresentado na TABELA 3.12.

TABELA 3.12 – 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 taxa de variação do tamanho das partículas, dada pela EQUAÇÃO (3.43), na EQUAÇÃO (3.38) do balanço populacional, obtém-se a expressão geral para um sistema em batelada, a EQUAÇÃO (3.44). Essa expressão é uma equação diferencial parcial com condição inicial dada pela EQUAÇÃO (3.45).

$$\frac{\partial}{\partial t} [\bar{\psi}(D, t)] - \alpha D^\beta \frac{\partial}{\partial D} [\bar{\psi}(D, t)] = \alpha \beta D^{\beta-1} \bar{\psi}(D, t) \quad (3.44)$$

Condição Inicial

$$\bar{\psi}(D, 0) = f(D, 0) N(0) \quad (3.45)$$

A condição inicial, representada pela EQUAÇÃO (3.45), indica que o número de partículas com diâmetro D é igual à fração numérica dessas partículas ($f(\mathbf{D}, \mathbf{0})$) multiplicada pelo número total de partículas na população inicial ($N(\mathbf{0})$). A distribuição inicial de tamanhos ($f(\mathbf{D}, \mathbf{0})$) é obtida dos modelos de distribuição granulométrica, apresentados no item 3.5.1.

A solução da equação do balanço populacional fornece a distribuição das partículas de determinado diâmetro em função do tempo de reação. Porém, em processos de lixiviação, a conversão fracional da espécie de interesse ($X(t)$) fornece uma informação mais valiosa. Essa conversão é calculada pela EQUAÇÃO (3.46), sendo a razão entre a quantidade de material extraído no tempo t e a quantidade inicial desse material presente nas partículas.

$$X(t) = \frac{M(0) - M(t)}{M(0)} = 1 - \frac{M(t)}{M(0)} \quad (3.46)$$

A quantidade $M(t)$ pode ser expressa em massa ou número de mols, porém o balanço populacional foi obtido, utilizando-se o número de partículas. Para converter-se o número

de partículas em massa de partículas e vice-versa, aplicam-se as EQUAÇÕES (3.47) e (3.48) (HERBST, 1979).

$$\bar{\psi}_{massa}(D) = \frac{D^3 \bar{\psi}(D)}{\int_0^{\infty} D^3 \bar{\psi}(D) dD} \quad (3.47)$$

$$\bar{\psi}(D) = \frac{D^{-3} \bar{\psi}_{massa}(D)}{\int_0^{\infty} D^{-3} \bar{\psi}_{massa}(D) dD} \quad (3.48)$$

Em um determinado instante de tempo t , a massa de material $[M(t)]$ é dada pela integral $\int_0^{\infty} \bar{\psi}_{massa}(D, t) dD$. Assim, aplicando-se a transformação de número de partícula em massa de partícula (EQUAÇÃO (3.48)), a conversão fracional adquire a forma da EQUAÇÃO (3.49).

$$X(t) = 1 - \frac{\int_0^{\infty} D^3 \bar{\psi}(D, t) dD}{\int_0^{\infty} D^3 \bar{\psi}(D, 0) dD} \quad (3.49)$$

Conforme dito anteriormente, LeBlanc e Fogler (1987, 1989) consideraram, para o modelo, um excesso de fluido lixiviante e cinética de primeira ordem. Giona *et al.* (2002) relaxaram essas considerações, e, abordando o mesmo processo de LeBlanc e Fogler (1987), LeBlanc e Fogler (1989) desenvolveram o balanço populacional para um sistema em batelada sem fragmentação ou aglutinação de partículas. Assim, a equação genérica do balanço populacional obtida foi similar à EQUAÇÃO (3.38) de LeBlanc e Fogler (1987). No entanto, foi levada em consideração uma reação cuja cinética é de ordem n . Portanto, a taxa de variação do tamanho da partícula em função do tempo, $(v(D)) = dD/dt$, adquire a forma da EQUAÇÃO (3.50).

$$-\frac{dD}{dt} = \frac{2kC_{Af}^n}{\rho_s} \quad (3.50)$$

Considerando-se que o agente lixiviante não é adicionado em grande excesso, é preciso uma equação para descrever o consumo do reagente lixiviante (A) na reação com o sólido

(B). Para tanto, Giona *et al.* (2002) deduziram uma equação para a concentração do agente lixiviante na superfície da partícula, que leva em consideração a difusão do agente lixiviante na camada de fluido. No entanto, essa abordagem torna difícil a separação dos regimes de controle do processo (transferência de massa ou reação química). Logo, torna-se preferível a abordagem de Herbst (1979), que deduz a EQUAÇÃO (3.51) para a variação da concentração do agente lixiviante no seio da solução C_{Af} em função da concentração inicial do agente lixiviante C_{A0} , da conversão do sólido $X(t)$, e da razão molar η entre os reagentes sólido e líquido.

$$C_{Af}(t) = C_{A0} \left(1 - \frac{X(t)}{\eta} \right) \quad (3.51)$$

$$\eta = \frac{bV C_{A0}}{a n_{B0}} \quad (3.52)$$

O parâmetro η (EQUAÇÃO (3.52)) é a razão entre o número de mols inicial do agente lixiviante ($V C_{A0}$) e o número de mols inicial da espécie a ser extraída (n_{B0}), ponderados pelos coeficientes estequiométricos a e b dos reagentes ($aA_{(aq)} + bB_{(s)} \rightarrow \text{Produtos}$).

A partir das EQUAÇÕES (3.51) e (3.52), observa-se que, para uma baixa razão sólido-líquido ($n_{B0} \ll V C_{A0}$), a razão molar torna-se um número muito grande ($\eta \rightarrow \infty$) e, por sua vez, a concentração do agente lixiviante torna-se constante. Por outro lado, se a razão sólido-líquido for muito alta, a concentração C_{Af} tenderá a zero rapidamente, pois há muito material sólido para consumir uma restrita quantidade de agente lixiviante.

Balarini (2009), partindo do equacionamento do balanço populacional para lixiviação em batelada proposto por LeBlanc e Fogler (1987) e acrescentando a equação de consumo do agente lixiviante proposto por Herbst (1979), desenvolveu um modelo para a lixiviação sulfúrica de concentrado ustulado de zinco em batelada. Em etapa anterior, Balarini (2009) determinou que a cinética da reação poderia ser descrita pelo modelo de Conversão Progressiva, sendo a etapa controladora do processo a reação química, cuja constante de velocidade encontrada era de $3 \cdot 10^{-2} \text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$. A análise química do concentrado ustulado indicou teores de zinco e ferro de aproximadamente 63% e 4% em massa,

respectivamente. Em termos mineralógicos, foi observada a predominância da zincita (ZnO) com ferrita de zinco ($ZnFe_2O_4$) e resquícios de esfalerita (ZnS), devido à ustulação não ter sido completa. Após a análise granulométrica, o autor determinou que o modelo RRB ($D_{63,2}=42,06$ e $m=0,91$), dentre os estudados, era o que melhor descrevia a distribuição de tamanhos das partículas do concentrado ustulado de zinco, sendo este o modelo utilizado nas equações do balanço populacional.

3.6.2. Lixiviação contínua

O equacionamento do balanço populacional foi aplicado, pela primeira vez, a um reator de lixiviação contínuo em estado estacionário por Herbst (1975) e, depois, estendido a reatores em série por Sepulveda e Herbst (1978). Nesse último trabalho, os autores investigaram o efeito da operação em cocorrente e contracorrente, assim como o tempo de residência dos sistemas em cada configuração.

Crundwell e Bryson (1992) desenvolveram um modelo para uma cascata de reatores de lixiviação utilizando o balanço populacional. Para a cinética da dissolução das partículas foi utilizado o modelo do núcleo em diminuição, sob três regimes de controle (reação química, difusão na camada de cinzas e difusão na camada limite) e, também, analisando várias ordens cinéticas (1, 1,5 e 2) para o consumo de agente lixiviante. Foram considerados reatores contínuos com mistura perfeita. Utilizando o balanço populacional para as partículas e o balanço material para os reagentes e produtos líquidos, foram investigados os efeitos de vários parâmetros como a distribuição de tamanho da alimentação, a concentração do agente lixiviante, o tempo de residência e o mecanismo de reação. Esse modelo foi aplicado na modelagem da lixiviação sob pressão de esfalerita e comparado com dados da planta de zinco da Cominco Trail, British Columbia. Os resultados obtidos com a simulação se mostraram similares aos dados industriais para a conversão de esfalerita, consumo de oxigênio e produção de jarosita.

Crundwell (1995), fazendo uma análise sobre os vários modelos matemáticos de reatores de lixiviação presentes na literatura, aponta a abordagem do balanço populacional como a mais adequada, em contraste com as que consideram as partículas como monodispersas.

No entanto, o autor aponta uma grande distinção entre os modelos que consideram os reatores com mistura perfeita dos reatores com fluxo segregado. O modelo do fluxo segregado, em sistemas homogêneos, supõe que o fluido que entra no reator se dispersa em pequenos elementos de fluido, que se mantêm intactos durante o tempo de residência no reator, sendo que cada um desses elementos se comporta como um reator de batelada (CRUNDWELL, 1995). Em sistemas heterogêneos, considera-se que cada partícula se comporta como um reator de batelada e reage com uma fase contínua de concentração constante (CRUNDWELL, 1994; LEVENSPIEL, 2000). Para utilização desse modelo, é preciso informações sobre a Distribuição de Tempos de Residência (DTR), que parte do princípio da não idealidade do escoamento do fluido no reator, que pode apresentar desvios e/ou zonas mortas (DANCKWERTS, 1958). Já o modelo do reator com mistura perfeita, em sistemas homogêneos, considera que os elementos de fluido que deixam o reator não têm uma história única, ou seja, há a mistura de elementos com idades diferentes. No entanto, há a consideração de que todos os elementos que deixam o reator foram completamente misturados durante sua permanência no reator e têm composição igual à da mistura reacional (ZWIETERING, 1959). Em sistemas heterogêneos, o modelo de mistura perfeita considera que não há segregação entre as fases, ou seja, sólido e líquido se comportam como um único fluido e possuem o mesmo tempo de residência no reator. Essa consideração se tornaria inválida em condições operacionais de baixa difusividade e alta viscosidade, o que não ocorre em grande parte dos sistemas de lixiviação (CRUNDWELL, 1994).

Crundwell (1994, 1995, 2005, 2013) compara, em uma série de trabalhos, os modelos, do fluxo segregado e o da mistura perfeita aplicados à lixiviação. O autor defende que os modelos produzem resultados diferentes, exceto em alguns poucos casos. O primeiro é quando a reação é de primeira ordem (ou de pseudo-primeira ordem), em sistemas homogêneos, ou de ordem zero (ou pseudo-zero ordem) em sistemas heterogêneos. Isto ocorre, pois, a molécula que reage não interage com o fluido que a cerca, ou seja, a reação depende apenas do tempo gasto no reator e não da interação com as outras moléculas. Em termos computacionais, analisando-se apenas um reator, o modelo de fluxo segregado é mais simples de ser resolvido que o balanço populacional (mistura perfeita), mas ambos se equivalem quando dois ou mais reatores são utilizados. As desvantagens do modelo do

fluxo segregado, apontadas pelo autor, são que este não é adequado quando há variação da concentração do agente lixiviante, volume e temperatura entre os reatores, nem quando o sistema está em regime transiente, como no *start up*, por exemplo.

Em vista do exposto, serão apresentadas as abordagens matemáticas dos modelos do fluxo segregado e de mistura perfeita. No decorrer deste trabalho, ambos os modelos serão comparados com os resultados obtidos nos ensaios de lixiviação contínua em planta piloto de concentrado ustulado de zinco.

Partindo-se da formulação geral (EQUAÇÃO (3.32)), o termo de acúmulo é nulo para sistemas de lixiviação contínua em regime permanente. Além disso, não há aparecimento de partículas devido à fragmentação ou à destruição de partículas devido à aglomeração, logo: $\bar{\mathbf{B}}=\bar{\mathbf{D}}=\mathbf{0}$. Dessa forma, a equação do balanço populacional para sistemas contínuos é dada pela EQUAÇÃO (3.53).

$$Q_E\psi_E = Q_S\psi_S - V \left[\sum_{j=1}^j \frac{\partial}{\partial \zeta_j} (v_j \bar{\psi}) \right] \quad (3.53)$$

O balanço de massa para o agente lixiviante (A) na fase contínua fornece a EQUAÇÃO (3.54).

$$Q_E C_{A0} = Q_S C_{Af} - V r_A \quad (3.54)$$

Em seguida, para que se obtenham as condições de saída de reatores contínuos, a partir das EQUAÇÕES (3.53) e (3.54), é preciso considerar um dos dois modelos para escoamentos nos reatores: fluxo segregado ou mistura perfeita.

3.6.2.1. Modelo de reator com fluxo segregado

Danckwerts (1958) reconheceu que existe uma Distribuição de Tempos de Residência em reatores de mistura não-ideais. Nestes, a alimentação do reator é dispersa em elementos de fluido discretos. Esses elementos de fluido são pequenos em comparação ao volume

do reator e estão uniformemente distribuídos ao longo dele. Os elementos permanecem intactos enquanto permanece no reator, de modo que cada elemento se comporta como um reator em batelada. Em outras palavras, cada elemento tem uma história única que pode ser determinada. Este é o modelo de reator com fluxo segregado. Em sistemas particulados, a fase dispersa consiste de partículas, separadas fisicamente da fase contínua. Devido a essa separação física, cada partícula é, então, considerada como um reator descontínuo, que reage com o reagente da fase contínua, cuja concentração é constante, sendo o modelo do fluxo segregado usado para descrever a conversão global (CRUNDWELL, 1994). Esse modelo tem sido amplamente utilizado para modelar reatores contínuos de lixiviação (BALARINI, 2009; BARTLETT, 1979; DIXON, 1995; DIXON, 1996; LEVENSPIEL, 2000; PAPANGELAKIS e BERK e DEMOPOULOS, 1990).

Quando não se considera mistura perfeita, as alterações que ocorrem na fase dispersa devem obedecer a uma cinética linear, com a fase dispersa completamente homogeneizada na fase contínua. Assim, é possível ponderar a solução do balanço populacional para a lixiviação em batelada, $\psi_{Batelada}$ (item 3.61), com a Distribuição de Tempos de Residência (DTR), expressa pela função $\mathbf{E}(t)$. Dessa forma, o balanço populacional para a fase dispersa (EQUAÇÃO (3.53)) e o balanço material para a fase contínua (EQUAÇÃO (3.54)) adquirem a forma das EQUAÇÕES (3.55) e (3.56), respectivamente.

$$\psi_s = \int_0^{\infty} \psi_{Batelada}(t) E(t) dt \quad (3.55)$$

$$C_{Af} = \int_0^{\infty} C_{A,Batelada}(t) E(t) dt \quad (3.56)$$

A fração do reagente convertido na corrente de saída é obtida pela determinação da extensão da reação em todos os elementos de fluido que saem do reator (LEVENSPIEL, 2000). Assim, a partir das EQUAÇÕES (3.55) e (3.56), pode-se deduzir a EQUAÇÃO (3.57), para a conversão do reagente sólido em um reator contínuo (CRUNDWELL, 1994, 2005; DIXON, 1996; LEVENSPIEL, 2000).

$$\bar{X} = 1 - \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} [1 - X_{Batelada}(t)] \psi_{massa}(D, 0) dD E(t) dt \quad (3.57)$$

3.6.2.2. Modelo de reator com mistura perfeita

Um sistema é considerado perfeitamente agitado quando todo o material que deixa o reator em um dado momento for constantemente misturado durante toda sua permanência no reator. Em outras palavras, o material que deixa o reator não tem uma história única, uma vez que todos os elementos têm a mesma distribuição de idades, ou seja, o mesmo tempo gasto no interior do reator (CRUNDWELL, 1994).

Para sistemas heterogêneos, além da condição supracitada, a fase dispersa e a fase contínua devem ser completamente homogeneizadas, para se assumir a situação de mistura perfeita. Sob essas condições, pode-se dizer que as propriedades do material que deixa o reator são idênticas às da mistura dentro do reator (HERBST, 1979). Isto implica que, no equacionamento do balanço populacional (EQUAÇÃO (3.53)), $\psi_S = \bar{\psi}_{Reator}$, e no balanço material do agente lixiviante (EQUAÇÃO (3.54)), $C_{A,S} = C_{A,Reator}$. Assim, se reduz o número de incógnitas no sistema e permite-se a solução conjunta do balanço populacional e do balanço material. Essa abordagem foi utilizada por diversos autores na modelagem matemática da lixiviação contínua (BALDWIN e DEMOPOULOS e PAPANGELAKIS, 1995; CRUNDWELL e DU PREEZ e LLOYD, 2013; CRUNDWELL e BRYSON, 1992; HERBST, 1979; RUBISOV e PAPANGELAKIS, 1996, 1997; SEPULVEDA e HERBST, 1978; STRANGE e KING, 1987).

Considerando-se a uma vazão volumétrica de entrada constante e igual à vazão volumétrica de saída, $Q_E=Q_S=Q$. Considerando-se também a mistura perfeita e a retirada uniforme dos produtos, a EQUAÇÃO (3.53), do balanço populacional para o reagente sólido, adquire a forma da EQUAÇÃO (3.58) (HERBST, 1979).

$$Q\psi_E(D) = Q\psi_S(D) - V \frac{d}{dD} [v(D) \psi_S(D)] \quad (3.58)$$

O termo $v(\mathbf{D})$ representa a taxa de variação do tamanho da partícula em função do tempo ($v(\mathbf{D}) = d\mathbf{D}/dt$), sendo obtida dos estudos cinéticos. Assim, a EQUAÇÃO (3.58) se torna uma equação diferencial ordinária que tem solução analítica para alguns casos, mas que é facilmente resolvida numericamente. A conversão (EQUAÇÃO (3.59)) pode ser obtida pela fração de material sólido não reagido (CRUNDWELL, 2005), de forma análoga à conversão no sistema em batelada (EQUAÇÃO (3.50)).

$$X = 1 - \frac{\int_0^{\infty} D^3 \psi_S(D) dD}{\int_0^{\infty} D^3 \psi_E(D) dD} \quad (3.59)$$

O reagente da fase fluida, agente lixiviante, é consumido pelo sólido durante o processo, conforme a reação $aA_{(\text{aquoso})} + bB_{(\text{sólido})} \rightarrow \text{Produtos}$. A concentração deste é, então, calculada em função da conversão do sólido, ponderada pela razão molar entre o agente lixiviante alimentado e a espécie a ser extraída, η , conforme as EQUAÇÕES (3.60) e (3.61).

$$\eta = \frac{b \dot{n}_{A0}}{a \dot{n}_{B0}} \quad (3.60)$$

$$C_{Af} = C_{A0} \left(1 - \frac{X}{\eta} \right) \quad (3.61)$$

Na EQUAÇÃO (3.60), \dot{n}_{A0} e \dot{n}_{B0} são as vazões molares de alimentação de sólido B, e agente lixiviante A, respectivamente. Pelas EQUAÇÕES (3.60) e (3.61), observa-se que, para uma baixa razão sólido-líquido ($\dot{n}_{B0} \ll \dot{n}_{A0}$), a razão molar torna-se um número muito grande ($\eta \rightarrow \infty$) e, por sua vez, a concentração do agente lixiviante praticamente não varia durante o processo. Nesse caso, em teoria, o sólido poderá ser completamente dissolvido. Por outro lado, se a razão sólido-líquido for alta ($\eta < 1$), a concentração C_{Af} tenderá a zero rapidamente, pois haverá muito material sólido para consumir uma restrita quantidade de agente lixiviante. Nessa situação, a conversão máxima teórica do sólido é menor que a unidade e igual a η .

Crundwell (2005), propôs uma reorganização da EQUAÇÃO (3.58) para torná-la adimensional (EQUAÇÃO (3.62)) e de forma a se isolar uma constante (N_L) à qual o autor nomeou de Número de Lixiviação (“*Leaching Number*”), conforme EQUAÇÕES (3.63) e (3.64).

$$\psi_E(D^*) = \psi_S(D^*) - \frac{d}{dD^*} \left\{ \left[\frac{v(D^*)\tau}{D'} \right] \psi_S(D^*) \right\} \quad (3.62)$$

$$\psi_E(D^*) = \psi_S(D^*) - \frac{d}{dD^*} [N_L \psi_S(D^*)] \quad (3.63)$$

$$N_L = \frac{v(D^*)\tau}{D'} \quad (3.64)$$

Nas equações supracitadas, τ é o tempo de residência médio, D' é o valor do parâmetro característico da distribuição granulométrica (TABELA 3.11) e D^* é igual a D/D' . Dessa forma, a definição do Número de Lixiviação é o produto da taxa de dissolução pelo tempo de residência médio dividido pelo diâmetro médio das partículas. Para se aumentar a conversão, o Número de Lixiviação deve aumentar. Por exemplo, aumentar o grau de cominuição do minério irá reduzir o diâmetro médio das partículas, aumentando N_L e a conversão. Aumentando-se a temperatura ou a concentração de agente lixivante, a taxa de dissolução aumenta, juntamente com N_L e a conversão. Efeito análogo seria observado com o aumento do tempo de residência (CRUNDWELL, 2005; CRUNDWELL e DU PREEZ e LLOYD, 2013). Um exemplo de aplicação está representado na FIGURA 3.30.

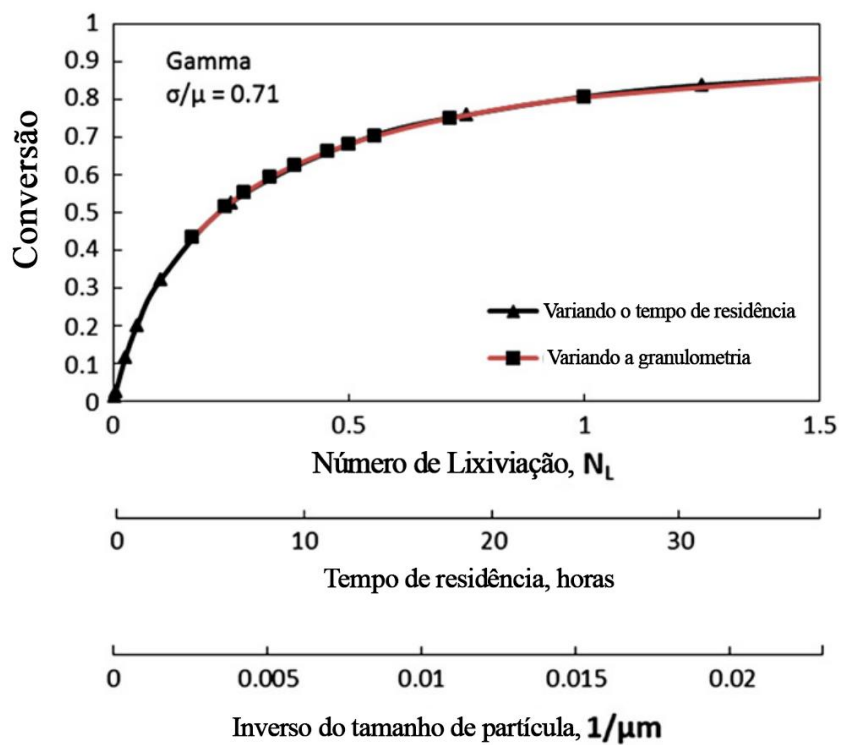


FIGURA 3.30 – A conversão em um tanque de lixiviação em função do Número de Lixiviação. (Fonte: CRUNDWELL *et al.*, 2013)

4. METODOLOGIA

O presente trabalho foi dividido em três etapas, conforme representado na FIGURA 4.1. São elas, a caracterização do concentrado ustulado de zinco, o estudo da lixiviação em batelada e, por fim, o estudo da lixiviação contínua. Essa metodologia foi adotada com o intuito de se compreender o comportamento do sistema em questão, por meio de ensaios de lixiviação do concentrado ustulado de zinco em meio sulfúrico, e também gerar dados que possibilitassem a validação dos modelos de Balanço Populacional propostos para a lixiviação descontínua e contínua.

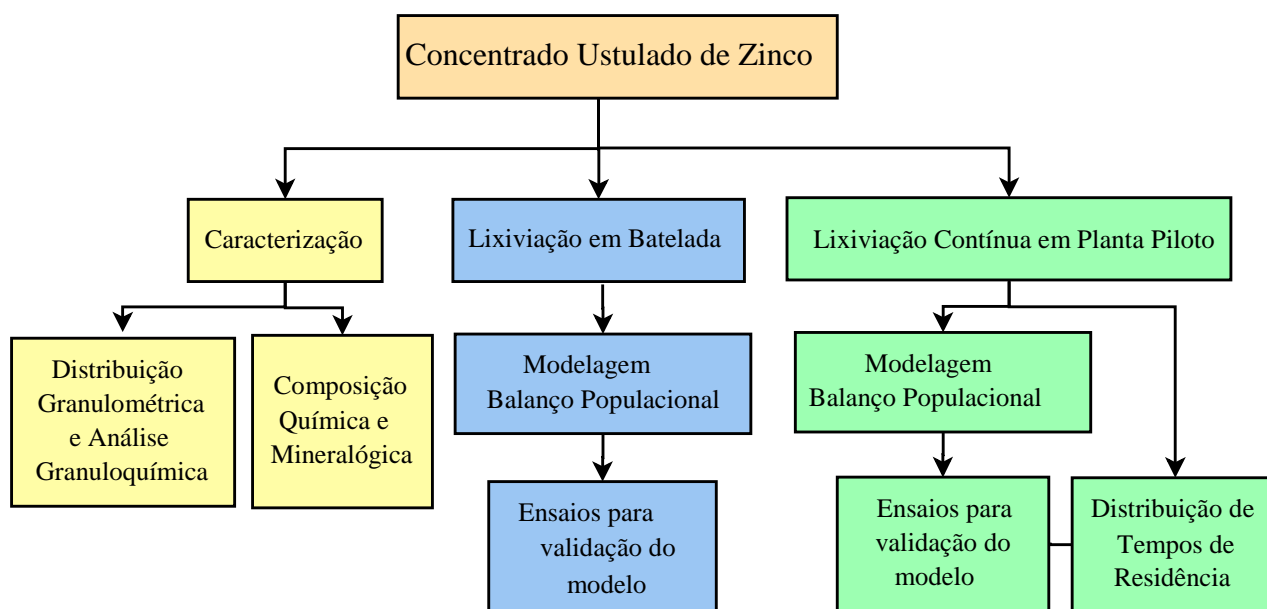


FIGURA 4.1– Fluxograma da metodologia utilizada no presente trabalho.

Na primeira etapa, o concentrado ustulado de zinco foi caracterizado quanto à sua composição elementar, utilizando as técnicas de Espectroscopia de Fluorescência de Raios X por Dispersão de Comprimento de Onda (FRX-WDS), semiquantitativa, e Espectrofotometria de Absorção Atômica (EAA), quantitativa; quanto à sua composição mineralógica, utilizando Espectroscopia de Difração de Raios X (DRX). Também foi determinada a distribuição granulométrica do concentrado ustulado por peneiramento a úmido, complementada por Difração a Laser. A seguir, foi realizada a análise granuloquímica por EEA das frações granulométricas obtidas no peneiramento a úmido.

Os resultados obtidos nessa etapa de caracterização foram comparados com os resultados da extensa caracterização, realizada por Balarini (2009), de um concentrado ustulado de zinco de mesma origem do utilizado neste trabalho.

Na segunda etapa, foram realizadas a modelagem por Balanço Populacional para a lixiviação sulfúrica em batelada do concentrado ustulado de zinco e sua validação, partindo do estudo cinético realizado por Balarini (2009) e do modelo matemático do Balanço Populacional desenvolvido pelo mesmo autor. As equações do modelo foram implementadas e resolvidas numericamente. Em seguida, com o objetivo de conhecer o comportamento do sistema e obter dados para validação do modelo, foram realizados ensaios de lixiviação descontínuos em bancada. Nestes, foram investigados os efeitos de diversas variáveis (concentração de ácido sulfúrico, razão sólido/líquido, intensidade de agitação, tempo de reação e razão molar entre a zincita e o ácido sulfúrico adicionados ao reator) sobre a conversão das partículas e o consumo de ácido com o tempo. A partir desses experimentos, foram propostas algumas alterações ao modelo de Balarini (2009), de forma a se obter uma boa correlação entre a simulação e os dados experimentais.

Na terceira etapa, uma vez validado o modelo para lixiviação descontínua, foi proposto um modelo para a lixiviação contínua. Nessa etapa, foram utilizadas duas abordagens para modelagem dos padrões de escoamento nos reatores: a abordagem do fluxo segregado, que leva em consideração a Distribuição de Tempos de Residência (DTR) e a abordagem da mistura perfeita. Novamente, as equações foram implementadas e resolvidas numericamente. Em seguida, foram realizados ensaios para determinação da DTR da fase fluida utilizando a planta piloto de lixiviação existente no Laboratório de Operações e Processos de Separação do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Minas Gerais. As curvas DTR foram obtidas a partir de ensaios do tipo degrau positivo, com a injeção de traçadores (item 4.5), utilizando diferentes configurações (um reator, dois reatores em série e três reatores em série), vazões volumétricas e intensidade de agitação. No próximo passo, foram realizados ensaios de lixiviação contínua, em planta piloto, do concentrado ustulado de zinco, acompanhando a evolução da conversão das partículas e o consumo de ácido com o tempo em um único reator contínuo e em dois sistemas em cascata (conjunto de dois e três reatores em série).

Esses experimentos foram utilizados na validação do modelo desenvolvido e na proposição de melhorias e/ou ajustes nos equacionamentos, de forma a se obter uma boa correlação entre os ensaios em planta piloto e os dados gerados com o modelo proposto.

4.1. Materiais e Equipamentos

Os materiais utilizados neste trabalho foram:

- Concentrado ustulado de zinco utilizado como matéria-prima em uma planta hidrometalúrgica de produção de zinco em Minas Gerais (Votorantim Metais Zinco – unidade de Três Marias);
- Ácido sulfúrico concentrado P.A. (95 a 98% m/m) - Synth;
- Ácido clorídrico P.A. (37% m/m) – Synth
- Hidróxido de sódio P.A. (micropérolas) – Merck;
- Sulfato de lítio monohidratado P.A. (99%)– VETEC;
- Papel de filtro quantitativo faixa azul (filtração lenta) – Quantity
- Água destilada

Os equipamentos utilizados neste trabalho são:

- Reator de vidro encamisado com volume total de 500mL;
- Impelidor de vidro com 2 pás inferiores de 1,5cm de comprimento cada e 2 pás superiores com 2cm de comprimento cada;
- Agitador mecânico digital – modelo 713D Fisatom
- Planta piloto de lixiviação com três reatores em série. Cada um dos reatores possui três aletas, capacidade para 6 litros, sistemas independentes de agitação mecânica (impelidor com duas pás inclinadas superiores e duas pás inclinadas inferiores) e controle de temperatura por banho termostático. A alimentação de cada reator é feita

por orifícios nas tampas superiores e a passagem de material de um reator para o outro se dá por transbordo, através de orifícios e canaletas localizadas nas laterais dos mesmos. A alimentação de sólidos é feita por uma tremonha acoplada a um prato circular giratório e um raspador.

- Bomba peristáltica modelo Qdos 30 – Watson-Marlow
- Balança analítica modelo AUW-220D - Shimadzu;
- Banho ultratermostático modelo Fuzzy - Thermo Fisher;
- Medidor de pH e condutividade com registro de dados – modelo 220 Denver Instrument;
- Compressor/aspirador modelo 121 – Primatec;
- Estufa modelo Orion 515 – Fanem;
- Destilador de água – modelo TE1782 – TECNAL;
- Micropipeta 1000 μ L – Thermo Scientific;
- Cronômetro;
- Peneiras para análise granulométrica de aberturas, em micrômetros, de: 38 (400#), 45 (325#), 63 (230#), 74 (200#), 105 (140#), 150 (100#), 210 (70#), 297(50#);
- Granulômetro por difração laser – modelo Helos 12LA – Sympatec;
- Espectrofotômetro de absorção atômica – modelo XPlorAA – GBC;
- Difrátômetro de raios X para amostras em pó, com os detectores tipo proporcional de Xe selado e tubo gerador de raios X com anodo de cobre – modelo Empyrean – PANalytical;
- Microscópio eletrônico de varredura (MEV) de bancada – modelo TM-3000 – Hitach, com um Espectrômetro por dispersão de energia (EDS) – Bruker;

- Espectrômetro de fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda (FRX-WDS) – modelo PW2400 – Philips.

4.2. Caracterização do Concentrado Ustulado de Zinco

A caracterização adequada de minérios e concentrados em uma planta hidrometalúrgica é uma etapa primordial para um aproveitamento eficiente dos recursos minerais, fornecendo informações químicas, mineralógicas e morfológicas necessárias ao dimensionamento e operação do processo. Além disso, ela permite identificar ineficiências e perdas em processos existentes, possibilitando otimizar o rendimento da planta (LUZ e SAMPAIO e FRANÇA, 2010). Dependendo do tratamento a que o minério é submetido, como separação magnética, flotação, pirometalurgia, entre outros, as propriedades que precisam ser caracterizadas variam. No caso de um minério processado por uma rota hidrometalúrgica, é fundamental saber os elementos químicos presentes no minério (análise química), como esses elementos estão associados (análise mineralógica) e como os minerais se distribuem nas partículas (análise morfológica). Além disso, se faz necessário determinar a distribuição de tamanhos das partículas (análise granulométrica), a densidade, a área superficial e a porosidade dessas partículas minerais. Dessa forma, na FIGURA 4.2, é apresentado um esquema simplificado de uma rota de caracterização de uma amostra mineral e algumas das técnicas disponíveis para realizá-la. Uma descrição da teoria e prática das técnicas de análise granulométrica, absorção atômica, fluorescência e difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura estão apresentadas no APÊNDICE A3.

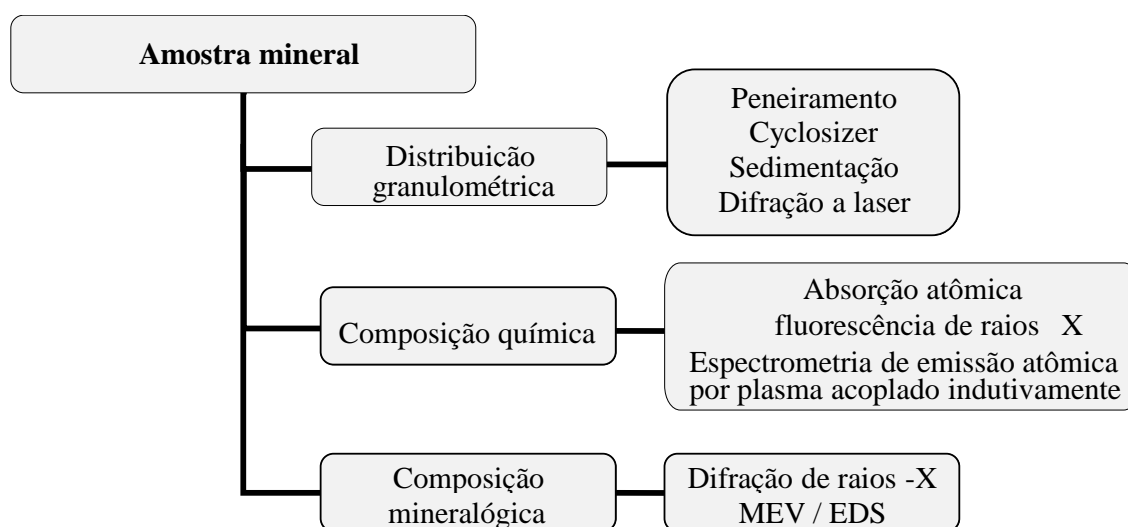


FIGURA 4.2 – Técnicas para caracterização de uma mostra mineral.

4.2.1. Análise química e mineralógica

Inicialmente, foi feito o quarteamento do concentrado ustulado de zinco pela técnica de pilha cônica, de forma a se obter uma fração do material, suficiente para a realização da caracterização e dos ensaios em bancada.

Na primeira análise, foi determinada a densidade da amostra, utilizando a picnometria. Para tanto, um picnômetro vazio de 50mL, previamente limpo e seco em estufa, foi pesado. Em seguida, este foi totalmente preenchido com água destilada, tampado e pesado. Conhecendo-se a densidade da água na temperatura do ensaio, foi calculado o volume do picnômetro a partir da massa de água colocada no mesmo. No próximo passo, adicionou-se, ao picnômetro previamente limpo e seco, uma massa conhecida da amostra sólida, preenchendo-o, em seguida, com água destilada e pesando-o na sequência. O volume do sólido é igual ao volume da água que não está no picnômetro devido à presença do sólido. Assim, esse volume é obtido pela diferença entre a massa de água adicionada ao picnômetro vazio e a massa de água presente no picnômetro com a amostra sólida dividida pela densidade da água na temperatura do ensaio. De posse da massa e do volume do sólido, a densidade foi calculada.

Em seguida, foi feita a identificação dos elementos químicos presentes no concentrado ustulado de zinco, semiquantitativamente, por Fluorescência de Raios X, no Espectrômetro de Fluorescência de Raios X por Dispersão de Comprimento de Onda (FRX-WDS), modelo PW2400 da Philips. Para tanto, uma pequena massa (~5g) da amostra quarteada foi moída, utilizando gral e pistilo de porcelana, até que toda a amostra passasse na peneira de abertura 74 μ m (200#).

Na etapa seguinte, foi feita a quantificação dos quatro metais de transição mais abundantes no concentrado ustulado de zinco, baseada nos teores informados pelo fornecedor desse material. Os metais analisados foram zinco, ferro, chumbo e cobre, sendo os dois primeiros os elementos foco do presente trabalho. Para tanto, foi utilizada a Espectrofotometria de Absorção Atômica (EEA), no equipamento XPlorAA da GBC. Sabe-se que, durante a ustulação do concentrado sulfetado de zinco, ocorre,

majoritariamente, a conversão da esfalerita (ZnS) em zincita (ZnO), mas devido à presença de ferro no concentrado, forma-se, em menor proporção, a ferrita de zinco (Zn_2FeO_4). Além disso, se a ustulação não for completa, parte do zinco permanece na forma de esfalerita (ZnS). Esses dois últimos minerais são pouco solúveis em soluções diluídas de ácido sulfúrico a temperaturas brandas, mas são solúveis em água-régia em ebulição. Dessa forma, foi feita a abertura da amostra com excesso de água régia (mistura de ácido nítrico com ácido clorídrico (1:3 v/v)) em ebulição. Por fim, essas soluções foram diluídas e analisadas por EEA para a determinação dos teores totais de zinco, ferro, chumbo e cobre.

Para determinação do teor de zincita (ZnO) no concentrado ustulado, foi feita a abertura de uma amostra desse material em uma solução de amônia ($150g.L^{-1}$) e cloreto de amônio ($20g.L^{-1}$), por duas horas a $25^{\circ}C$, conforme descrito por Elgersma *et al.* (1992). Em seguida, as soluções obtidas foram diluídas e o teor de zinco medido por EEA para a determinação do teor de zincita.

A análise mineralógica foi realizada por Difração de Raios X (DRX), no difratômetro modelo Empyrean da PANalytical. Para tanto, uma pequena massa (~5g) da amostra quarteada foi moída, utilizando gral e pistilo de porcelana, até que toda a amostra passasse na peneira de abertura $63\mu m$ (250#). Em seguida, a amostra foi analisada por DRX e, utilizando a biblioteca de fichas de minerais, presente no *software HighScore* (PANalytical), os picos característicos das fases foram identificados.

4.2.2. Distribuição granulométrica e análise granuloquímica

Na etapa seguinte, a amostra foi classificada, inicialmente, por peneiramento, conforme metodologia apresentada a seguir, e este foi realizado a úmido pelo fato de a amostra apresentar grande quantidade de partículas finas. Para tal, o concentrado foi homogeneizado e quarteado segundo a técnica de pilha cônica, resultando em amostras representativas. Uma das amostras ($m=85g$) foi submetida ao peneiramento a úmido, utilizando-se oito peneiras com as seguintes aberturas em micrômetros: 297 (50#), 210 (70#), 150 (100#), 105 (140#), 74 (200#), 63 (230#), 45 (325#) e 38 (400#). Após a

secagem das frações retidas nas peneiras, foram medidas as massas de cada uma delas, utilizando-se uma balança semi-analítica com precisão de $\pm 0,01\text{g}$.

O material passante na peneira de $74\mu\text{m}$ (200#) foi analisado por Difração a Laser, no Granulômetro modelo Helos 12LA da Sympatec.

De posse dos dados obtidos pelas duas técnicas, foi calculada a distribuição granulométrica da amostra e, em seguida, buscou-se um modelo que se ajustasse aos dados obtidos para representar essa distribuição. Foram testados os modelos mais citados na literatura (GGS, RRB, Log-Normal e Sigmoide) e a escolha do mais adequado foi baseada no menor valor da soma das diferenças quadráticas entre os dados experimentais e o modelo, soma que mede o desvio entre esses valores.

Em seguida, foi feita uma análise granuloquímica do concentrado ustulado de zinco, utilizando a Espectroscopia de Absorção Atômica (EAA). O procedimento adotado foi o mesmo utilizado para a análise química do concentrado ustulado de zinco, porém cada uma das frações granulométricas desse material, obtidas no peneiramento a úmido, foi analisada separadamente. Dessa forma, foi feita a abertura de cada fração com excesso de água régia (mistura de ácido nítrico com ácido clorídrico (1:3 v/v)) em ebulição. Por fim, cada solução foi diluída e analisada por EEA para a determinação dos teores totais de zinco, ferro, chumbo e cobre.

4.3. Modelagem da Lixiviação Descontínua

Segundo Bartlett (1979), para se descrever um sistema reacional particulado em um meio fluido, utilizando a abordagem do balanço populacional, é necessário conhecer o mecanismo cinético das partículas no reator (Núcleo em Diminuição, Conversão Progressiva, Sólido Poroso, Eletroquímico, entre outros), a etapa controladora e a equação que descreve o processo de lixiviação e, por fim, a distribuição granulométrica do reagente sólido.

Balarini (2009) realizou um detalhado estudo da cinética de lixiviação do concentrado ustulado de zinco, de mesma origem e composição do concentrado ustulado de zinco que será utilizado no presente trabalho. Dessa forma, o desenvolvimento do balanço

populacional para a lixiviação descontínua do ustulado de zinco foi feito, inicialmente, com base nos dados cinéticos obtidos por Balarini (2009), que estão detalhados no item 3.3.2. Em seguida, foram propostas modificações para refinamento do modelo, à luz dos resultados experimentais obtidos no presente trabalho. A distribuição granulométrica do concentrado ustulado de zinco está apresentada no item 5.1.2 do presente trabalho.

De posse de todas as informações necessárias, apontadas por Bartlett (1979), para o desenvolvimento do modelo matemático da lixiviação descontínua, o primeiro passo foi a retomada da equação geral do balanço populacional (EQUAÇÃO (3.30)), apresentada no item 3.5.2.

$$\frac{\partial}{\partial t}(V\bar{\psi}) = Q_E\psi_E - Q_S\psi_S + V \left[(\bar{B} - \bar{D}) - \sum_{j=1}^j \frac{\partial}{\partial \zeta_j} (v_j\bar{\psi}) \right] \quad (3.30)$$

Devido a inexistência de fluxos de entrada e de saída no reator, tem-se: $\mathbf{Q}_E = \mathbf{Q}_S = \mathbf{0}$. Além disso, é comum considerar que, em um processo de lixiviação, não há aparecimento de partículas devido à fragmentação nem destruição de partículas devido à aglomeração, logo: $\bar{\mathbf{B}} = \bar{\mathbf{D}} = \mathbf{0}$. Em seguida, define-se que a única propriedade da partícula a ser estudada é a variação do diâmetro \mathbf{D} , em função do tempo \mathbf{t} , logo: $\bar{\psi} = \bar{\psi}(\mathbf{D}, \mathbf{t})$. Dessa forma, sendo o volume do reator constante, a equação do balanço populacional adquire a forma da EQUAÇÃO (3.38).

$$\frac{\partial}{\partial t} [\bar{\psi}(D, t)] = - \frac{\partial}{\partial D} [v(D) \bar{\psi}(D, t)] \quad (3.38)$$

Na EQUAÇÃO (3.38), o termo $v(\mathbf{D})$ representa a taxa de variação do tamanho da partícula em função do tempo ($\mathbf{v}(\mathbf{D}) = \mathbf{dD}/\mathbf{dt}$), que é obtida dos estudos cinéticos. Balarini (2009) determinou que o modelo da Conversão Progressiva é o mais adequado para descrição da lixiviação sulfúrica do concentrado ustulado de zinco, e que a reação química é a etapa controladora. Os valores estimados por ele para a energia de ativação e para a constante de velocidade da reação química (\mathbf{k}_s) foram de $13,45 \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ e $3,00 \times 10^{-2} \text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$, respectivamente. Assim, conforme LeBlanc e Fogler (1987), a taxa de variação do

tamanho das partículas pode ser representada pela EQUAÇÃO (3.42) . Nessa equação, ρ_B é a densidade molar do sólido.

$$v(D) = \frac{dD}{dt} = - \frac{2k_s C_{Af}}{\rho_s} \quad (3.42)$$

Cabe ressaltar que Balarini (2009) trabalhou com soluções de ácido bastante diluídas e com baixíssimas razões sólido/líquido, de forma que o excesso de ácido fosse grande a ponto de ser possível considerar constante a concentração desse reagente durante a lixiviação. Isto foi necessário, pois os modelos cinéticos estudados pelo autor foram desenvolvidos para concentrações constantes do agente de lixiviação.

No presente trabalho, foram investigadas condições em que o ácido está em menor excesso e também, em alguns casos, como reagente limitante. Com base em ensaios preliminares com um excesso de ácido, mesmo com ácido disponível para o prosseguimento da reação de lixiviação, esta se interrompia antes da dissolução total do zinco. Cabe ressaltar que o concentrado ustulado de zinco é composto por vários minerais além da zincita, como a esfalerita e a ferrita de zinco (item 5.1). Esses minerais também podem reagir com o ácido sulfúrico e afetar o mecanismo da lixiviação. Além disso, outros fatores, como a dissociação do ácido sulfúrico, a concentração de sulfato de zinco no licor (FILIPPOU e DEMOPOULOS, 1992; LARBA *et al.*, 2013) podem interferir na taxa de lixiviação. No entanto, dada a complexidade desses mecanismos, e não sendo este o foco do presente trabalho, optou-se por modificar a EQUAÇÃO (3.42) de forma a se corrigir a conversão final de zinco. Dessa forma, a velocidade $v(D)$ é dada pela EQUAÇÃO (4.1), na qual foi adicionado um parâmetro ajustável (α), cujo valor pode ser obtido conforme mostrado no item 5.2.4.

$$v(D) = \frac{dD}{dt} = - \frac{2}{\rho_s} [k_s C_{Af} - \alpha(C_{A0} - C_{Af})] \quad (4.1)$$

Portanto, uma vez que a velocidade $v(D)$ não é independente do tamanho da partícula, a EQUAÇÃO (3.38) se torna uma equação diferencial parcial com a condição inicial descrita pela EQUAÇÃO (3.45). Esta indica que o número de partículas com diâmetro D

é igual à fração numérica dessas partículas ($\mathbf{f}(\mathbf{D}, \mathbf{0})$) multiplicada pelo número total de partículas na população inicial ($\mathbf{N}(\mathbf{0})$). A distribuição inicial de tamanhos ($\mathbf{f}(\mathbf{D}, \mathbf{0})$) é obtida dos modelos de distribuição granulométrica, apresentados no item 3.5.1.

$$\bar{\psi}(D, 0) = f(D, 0) N(0) \quad (3.45)$$

Em um determinado instante de tempo t , a massa de material não reagido ($\mathbf{M}(t)$) é dada pela integral $\int_0^\infty \bar{\psi}_{massa}(\mathbf{D}, t) d\mathbf{D}$. Assim, aplicando-se a transformação da função densidade populacional, dada em número, para massa (EQUAÇÃO (3.47)), a conversão fracional adquire a forma da EQUAÇÃO (3.49).

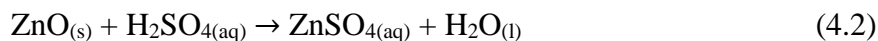
$$X(t) = 1 - \frac{\int_0^\infty D^3 \bar{\psi}(D, t) dD}{\int_0^\infty D^3 \bar{\psi}(D, 0) dD} \quad (3.49)$$

Considerando-se que o agente lixiviante não é adicionado em grande excesso, é preciso uma equação para descrever o consumo do reagente lixiviante (A) na reação com o sólido (B). Herbst (1979) deduziu a EQUAÇÃO (3.51) para a variação da concentração do agente lixiviante no seio da solução (C_{Af}) em função da conversão do sólido ($\mathbf{X}(t)$) e da razão molar (η) entre o número de moles inicial do agente lixiviante ($\mathbf{n}_{A0} = \mathbf{V} \cdot \mathbf{C}_{A0}$) e o número de moles inicial da espécie a ser extraída (\mathbf{n}_{B0}), ponderados pelos coeficientes estequiométricos \mathbf{a} e \mathbf{b} dos reagentes ($aA_{(aq)} + bB_{(s)} \rightarrow \text{Produtos}$).

$$C_{Af}(t) = C_{A0} \left(1 - \frac{X(t)}{\eta} \right) \quad (3.51)$$

Entretanto, conforme detalhado no item 5.1, o concentrado ustulado de zinco é composto majoritariamente (76,1% m/m) por zincita e, ainda, por outros minerais como ferrita de zinco e esfalerita. Para incorporar todos os minerais presentes no concentrado ustulado de zinco ao modelo, seria necessária uma precisa quantificação de cada um desses minerais, assim como saber os mecanismos de lixiviação de cada um deles e os modelos matemáticos para descrever esses mecanismos. Dessa forma, caso todos os minerais fossem considerados, o modelo se tornaria muito mais complexo. Além disso, a zincita é

o mineral mais abundante no concentrado ustulado de zinco. Portanto, apenas a reação de lixiviação desse mineral, dada pela EQUAÇÃO (4.2), foi considerada para o desenvolvimento do modelo.



Como mostrado na EQUAÇÃO (4.3), para o cálculo da razão molar (η), considerou-se o número inicial de moles de ácido sulfúrico ($n_{A0} = V \cdot C_{A0}$) e, como reagente sólido, apenas o número de moles de zincita (n_{B0}). Essa quantia pode ser calculada conhecendo-se a massa de concentrado ustulado de zinco adicionada ao reator (m_{B0}), a fração de zincita no concentrado ustulado (T_{ZnO}) e a massa molar da zincita ($MM_{ZnO} = 81,38 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$).

$$\eta = \frac{n_{A0}}{n_{B0}} = \frac{V C_{A0}}{n_{B0}} = \frac{V C_{A0}}{m_{B0} T_{ZnO} / MM_{ZnO}} \quad (4.3)$$

No concentrado ustulado, estão presentes outros minerais de zinco além da zincita, como a ferrita de zinco e a esfalerita, que podem ser parcialmente solubilizados durante a lixiviação; entretanto, a concentração total de zinco determinada no licor final ($C_{Zn,f}$) não diferencia o zinco proveniente da zincita do oriundo de outros minerais de zinco. Como o cálculo da conversão (ou extração) de zinco (X_{Zn}) deve considerar apenas o zinco proveniente da zincita, pois somente esse mineral foi incluído no modelo, é necessário subtrair do zinco total aquele oriundo de outra fonte. Assim, visto que as quantidades de esfalerita e pirita presentes no concentrado ustulado são muito pequenas e que as condições de lixiviação não favorecem a sua solubilização, foi considerado que praticamente todo o ferro presente no concentrado ustulado se encontra na forma de ferrita de zinco, e que as espécies solúveis de zinco são a zincita e a ferrita de zinco. Dessa forma, a partir da concentração de ferro no licor ($C_{Fe,f}$), é possível calcular a concentração de zinco no licor proveniente apenas da solubilização da zincita como sendo a diferença entre a concentração de zinco total e a metade da concentração total de ferro no licor final ($C_{Zn,f} - C_{Fe,f} / 2$).

Uma vez definidas a taxa de variação do diâmetro das partículas (EQUAÇÃO (4.1)) e as equações para o consumo de ácido (EQUAÇÕES (3.51) e (4.3)), a equação do balanço

populacional (EQUAÇÃO (3.38)) pode ser resolvida tomando-se a condição inicial descrita pela EQUAÇÃO (3.45). Vários métodos, analíticos e numéricos, para solução da equação diferencial parcial do balanço populacional são descritos na literatura (CAMPOS e LAGE, 2003; DIXON, 1996; RAMKRISHNA, 2000; RUBISOV e PAPANGELAKIS, 1997). A solução analítica é aplicável a apenas alguns sistemas, sendo a solução numérica a mais empregada atualmente. Segundo estudo de Rubisov e Papangelakis (1997), dentre os vários métodos numéricos disponíveis, o Método Numérico das Linhas (NML) fornece resultados bastante próximos aos resultados obtidos com a solução analítica do balanço populacional. Esses autores utilizaram, também, o *software* Wolfram Mathematica®, da Wolfram Research, que resolve as equações diferenciais parciais utilizando o NML sem que o usuário precise de conhecimentos avançados de programação de computadores. Dessa forma, o *software* Mathematica® será utilizado neste trabalho para a resolução das equações do balanço populacional, sendo um exemplo do código utilizado nesse *software* apresentado no APÊNDICE A2.1.

Os parâmetros utilizados na solução numérica do balanço populacional são mostrados no item 5.2.6.

4.4. Ensaio de Lixiviação Descontínuos em Bancada

Balarini (2009) estudou a cinética de lixiviação do concentrado ustulado de zinco em meio sulfúrico. Portanto, nos experimentos realizados pelo autor, era utilizado grande excesso de ácido sulfúrico, apesar de as concentrações utilizadas desse reagente terem sido baixas (entre 0,04 e 0,2 mol.L⁻¹). Isto foi necessário para permitir o acompanhamento da conversão das partículas com o tempo de reação e pelo fato dos modelos cinéticos (Conversão Progressiva e Núcleo em Diminuição) considerarem constante a concentração de ácido na solução. Além disso, o reagente sólido (concentrado ustulado de zinco) utilizado pelo autor era separado em frações granulométricas bem definidas, pois os modelos cinéticos são válidos apenas para sistemas com partículas de tamanhos monodispersos.

O modelo do balanço populacional da lixiviação descontínua, desenvolvido conforme descrito no item 4.3, diferentemente da modelagem cinética tradicional (Conversão Progressiva e Núcleo em Diminuição), contempla o consumo de ácido durante a reação e os efeitos da polidispersão dos tamanhos de partícula. Dessa forma, não há a necessidade de se utilizar um grande excesso de ácido e isto permite o estudo de razões sólido/líquido mais elevadas. Não é preciso, também, separar o concentrado em frações granulométricas bem definidas. Com isso, os ensaios de bancada se aproximam mais das condições reais da lixiviação empregadas nas plantas hidrometalúrgicas.

Em vista do exposto, essa etapa do trabalho visava obter, dos ensaios de lixiviação descontínuos em bancada, o comportamento cinético da lixiviação do concentrado ustulado de zinco sob as condições de: concentrações mais elevadas de ácido sulfúrico, maiores razões sólido/líquido (ou em termos molares, menores valores de η) e o concentrado ustulado sem separação por faixas granulométricas. Pretende-se, também, avaliar o efeito das variáveis citadas (concentração de ácido e razão sólido/líquido) no processo. Os resultados obtidos são comparados aos valores calculados pelo modelo do balanço populacional desenvolvido no item 4.3, com o intuito de validar o modelo matemático proposto neste trabalho.

Os ensaios de lixiviação descontínuos em bancada foram realizados em triplicata, de forma que o erro pudesse ser calculado tomando como base o intervalo de confiança para a média de uma distribuição normal com variância desconhecida. Para tanto, a distribuição t de Student é a mais indicada, sendo o $erro = \frac{t_{\alpha/2, n-1} * \sigma}{\sqrt{n}}$, em que $t_{\alpha/2, n-1}$ é o parâmetro da distribuição t (facilmente encontrado em tabelas), α é o nível de significância (usualmente de 5%, o que corresponde a 95% de confiança), σ é o desvio padrão da amostra e n é número de amostras (graus de liberdade). Como no presente trabalho os ensaios foram realizados em triplicata ($n=3$), obtém-se para o parâmetro $t_{0,025;2} = 3,182$ (MONTGOMERY e RUNGER, 2010).

4.4.1. Níveis operacionais

Concentração inicial de ácido sulfúrico (C_{A0}) – Sabe-se que a taxa de lixiviação geralmente aumenta conforme se aumenta a concentração inicial de ácido (C_{A0}) utilizada. Balarini (2009) encontrou uma ordem de reação de 0,7 para o ácido sulfúrico na reação de lixiviação do concentrado ustulado de zinco. Além disso, sabe-se que a concentração de ácido sulfúrico determina o pH inicial da solução lixiviante que, juntamente com a razão molar (η) entre o ácido e a zinicita, determinam o pH final da solução, o qual está diretamente associado ao percentual máximo de extração. Isto ocorre porque, na reação de lixiviação ($ZnO + H_2SO_4 \rightarrow ZnSO_4 + H_2O$), há o consumo do ácido sulfúrico e um consequente aumento no valor do pH. Uma vez consumida a maior parte do ácido, a reação deixa de ocorrer. Caso um excesso de concentrado ustulado seja utilizado (ácido como reagente limitante), todo o ácido será consumido e o pH irá se estabilizar entre 5 e 6 (HABASHI, 1997). Nessas condições de pH, a solubilização da ferrita de zinco não seria termodinamicamente favorável, conforme observado no diagrama Eh-pH do sistema Zn-Fe-H₂O (FIGURA 3.4). Pode haver, também, a precipitação de ferro e dos demais contaminantes como alumínio, bário e cálcio. Essa situação se mostra interessante, pois, a utilização de excesso de concentrado ustulado possibilita a lixiviação preferencial do zinco, mantendo o ferro e os outros contaminantes na fase sólida, o que facilita a purificação do licor dessa lixiviação que, por utilizar condições mais brandas, é conhecida como “lixiviação neutra”.

Segundo Habashi (1997), na lixiviação neutra, o concentrado ustulado é misturado com a solução exaurida das células eletrolíticas ($H_2SO_4=150-200g.L^{-1}$) e com a solução ácida produzida na precipitação do ferro ($H_2SO_4=50g.L^{-1}$). Já Balarini (2009) ponderou que a acidez livre (concentração final do agente lixiviante, que permanece constante após a extração das espécies metálicas) na lixiviação neutra, em uma planta hidrometalúrgica, está entre 30 e 40g.L⁻¹. No entanto, sabe-se que durante esse processo, deve ser assegurado que as impurezas (ferro, arsênio, antimônio, cobre, entre outros) permaneçam nos resíduos sólidos. Para tanto, um excesso de concentrado ustulado é adicionado para correção do pH para valores em torno de 5 (ROSENQVIST, 2004). Em vista do exposto, nos ensaios de lixiviação em batelada, os níveis de concentração de ácido sulfúrico investigados (10, 50, 100 e 150g.L⁻¹) foram escolhidos de forma a contemplar as condições apresentadas nos trabalhos anteriormente citados.

Dessa forma, é fundamental acompanhar o consumo de ácido durante a reação de lixiviação e encontrar uma relação matemática para descrevê-la. Conforme apresentado no item 3.6, Herbst (1979) propôs a EQUAÇÃO (3.51) que relaciona a concentração de ácido (C_{Af}) com a conversão do reagente sólido (X) e a razão molar (η) entre o número de moles inicial de ácido sulfúrico ($V \cdot C_{A0}$) e o número de moles inicial de zincita (n_{B0}).

$$C_{Af}(t) = C_{A0} \left(1 - \frac{X(t)}{\eta} \right) \quad (3.51)$$

A equação supracitada foi utilizada no modelo do balanço populacional para descrever o consumo de ácido no decorrer da reação (item 4.3). Assim, os ensaios de lixiviação em batelada têm, como um dos seus objetivos, verificar a adequação dessa equação para a descrição do consumo de ácido.

Razão molar (η) - Pela análise das EQUAÇÕES (3.51) e (4.3), quando há excesso de zincita no sistema reacional, η é menor do que a unidade e o ácido tende a ser consumido completamente. Considerando-se $C_{Af}=0$, a conversão teórica máxima obtida nessa situação é $X_{max} = \eta$. Já quando há excesso de ácido, η é maior do que a unidade e espera-se uma solubilização total do zinco. No entanto, valores elevados de η e de C_{A0} favorecem a solubilização das impurezas presentes no concentrado ustulado, como ferro, cálcio, níquel, alumínio, antimônio, arsênio, chumbo, entre outros.

$$\eta = \frac{n_{A0}}{n_{B0}} = \frac{V C_{A0}}{n_{B0}} = \frac{V C_{A0}}{m_{B0} T_{ZnO} / MM_{ZnO}} \quad (4.3)$$

Dessa forma, foram investigados valores para a razão molar ($\eta = 0,5; 1,0; 1,5; 3,1$) que contemplassem tanto valores maiores e menores do que a unidade, mas que não se distanciassem muito das condições industriais, uma vez que valores muito altos levam a licores muito diluídos em zinco e valores muito baixos levam a conversões muito baixas devido ao consumo total do ácido.

Temperatura – Balarini (2009) estudou a influência da temperatura na taxa de lixiviação do concentrado ustulado de zinco, na faixa de 30°C a 70°C, com intervalos de 10°C. De forma similar a outros trabalhos (ABDEL-AAL, 2000; ÇOPUR et al., 2004; FILIPPOU e DEMOPOULOS, 1992), o autor concluiu que valores mais elevados de temperatura aumentam a velocidade da lixiviação. No entanto, isto pode dificultar o acompanhamento da conversão das partículas com o tempo, devido à necessidade de se retirar amostras em intervalos de tempo muito curtos. Além disso, visando a posterior operação na planta piloto, a utilização de temperaturas menos elevadas torna os ensaios mais seguros. Dessa forma, optou-se, neste trabalho, por utilizar uma temperatura de 40°C nos ensaios descontínuos de lixiviação, valor este não muito distante do praticado (60°C) em uma planta hidrometalúrgica de zinco (BALARINI, 2009).

Intensidade de agitação – Muitos processos de lixiviação, principalmente aqueles que utilizam partículas finas, requerem um nível de agitação tal que permita a suspensão das partículas sólidas, a mistura eficiente da solução lixivante (DREISINGER e ABED, 2002) e a redução ao máximo dos efeitos da transferência de massa na camada de fluido que circunda as partículas. Números de Reynolds mais elevados levam a uma redução da espessura da camada de fluido que circunda a partícula sólida, reduzindo a resistência à transferência de massa. No entanto, a agitação excessiva aumenta o custo do processo, sem um benefício adicional. Conforme discutido no item 3.3.2, Balarini (2009) determinou que os efeitos da agitação são eliminados em velocidades de agitação maiores do que 840rpm. Como, no presente trabalho, as razões sólido/líquido utilizadas são maiores do que as utilizadas por Balarini (2009), foram realizados ensaios com velocidades de agitação crescentes (500, 750, 1000 e 1500rpm) para se determinar a menor velocidade possível que garantisse a perfeita homogeneização e a minimização ou eliminação dos efeitos de transferência de massa na camada de fluido que circunda a partícula. Na literatura (ABDEL-AAL, 2000; ÇOPUR *et al.*, 2004), encontram-se valores para a velocidade de agitação que variam de 300 a 800rpm.

Na TABELA 4.1, são apresentados os parâmetros fixos e os investigados nos ensaios de lixiviação descontínua realizados neste trabalho.

TABELA 4.1 – Condições operacionais utilizadas nos ensaios de lixiviação descontínuos em bancada.

Parâmetros investigados		Níveis
C_{A0}	Concentração inicial de ácido (mol.L^{-1})	0,1; 0,5; 1,0; 1,5
η	Razão molar entre o ácido sulfúrico e a zincita	0,5; 1,0; 1,5; 3,1
t	Tempo de reação (min)	0,5; 1; 2; 3; 4; 5; 15
Parâmetros fixos		Nível
T	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	40
V	Volume de solução lixiviante (L)	0,4
	Intensidade de agitação (rpm)	1000

4.4.2. Preparo da solução lixiviante

A solução lixiviante (solução-mãe) utilizada nos ensaios em batelada e contínuos era preparada misturando-se uma determinada massa de ácido sulfúrico 98%*m/m* com água destilada suficiente para completar o volume do balão volumétrico. Era adicionada ainda, uma massa de sulfato de lítio monohidratado ($\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), de forma que a concentração de lítio na solução lixiviante fosse de 100mg.L^{-1} . O lítio foi utilizado como traçador por ser um íon inerte no processo e ser de fácil quantificação por espectrofotometria de absorção atômica (EAA). A concentração de 100mg.L^{-1} foi escolhida de forma que, após diluição das amostras de 50 vezes, a concentração desse metal ficasse em torno de 2mg.L^{-1} , dentro da faixa ótima de leitura do espectrofotômetro XPlorAA da GBC.

4.4.3. Montagem experimental

A montagem experimental consistia, basicamente, em um reator encamisado de volume de 500mL e um agitador (eixo e impelidor), ambos confeccionados em vidro (FIGURA 4.3). Como acessórios, eram utilizados, ainda, um banho ultratermostático, um medidor combinado de pH e temperatura e um compressor/aspirador.



FIGURA 4.3 – Montagem experimental para ensaios de lixiviação descontínua em bancada.

De posse do aparato experimental já montado, 400mL de solução lixiviante eram introduzidos no reator de vidro. O volume de 400mL foi escolhido com o intuito de se evitar transbordo e respingos da polpa reacional. Após a introdução da solução lixiviante, o mecanismo de agitação era acionado. A temperatura no interior do reator era mantida constante por meio de um banho ultratermostático com circulação externa de água. Nessa etapa, a temperatura era monitorada por meio de termopar acoplado ao medidor de pH. Atingida a temperatura estipulada, coletava-se uma amostra de 2mL da solução-mãe a fim de se fazer a análise inicial de lítio e zinco. Essa amostra inicial, assim como todas as amostras de polpa reacional coletadas nos ensaios de lixiviação, era diluída 50 vezes antes da análise química. Em seguida, o concentrado ustulado de zinco devidamente pesado era introduzido, de uma só vez, no reator. O cronômetro e o registrador do valor do pH eram acionados no instante em que o concentrado ustulado de zinco era introduzido no reator, conforme representado na FIGURA 4.4.

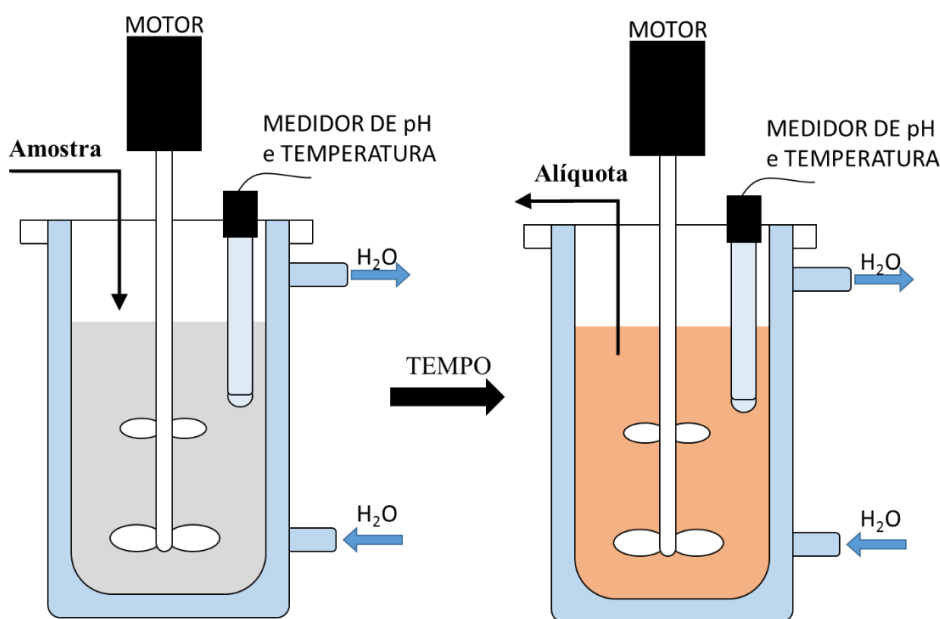


FIGURA 4.4 – Esquema da realização dos ensaios de lixiviação descontínua em batelada.

Quando era atingido o tempo de coleta (0,5; 1; 2; 3; 4; 5 e 15 minutos), uma alíquota de 2mL 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). O sólido retido no papel de filtro era lavado com água destilada, com o intuito de se retirar o licor lixiviado impregnado nos sólidos. O filtrado era transferido para um balão volumétrico de 100mL, com o auxílio de um funil de cano longo. 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, o volume do balão era completado com água destilada. As amostras diluídas 50 vezes eram armazenadas em frascos devidamente identificados e as concentrações de lítio e ferro, analisados por espectrofotometria de absorção atômica (EAA). Para a determinação da concentração de zinco, as amostras passavam por uma segunda diluição, de modo que a concentração ficasse em torno de 1mg.L^{-1} , dentro da faixa ótima de leitura do espectrofotômetro XPlorAA da GBC.

4.4.4. Variáveis-resposta

Para o acompanhamento da lixiviação em batelada, foram utilizados a concentração de ácido calculada pela medida do pH e as conversões fracionais (extração) de zinco e de ferro calculadas a partir dos teores desses elementos nos licores obtidos nos ensaios de lixiviação.

Utilizando-se o medidor de pH M220 da Denver Instrument, o pH da fase fluida era medido. A partir deste valor, era calculada a concentração de íons H^+ no licor. Considerando-se a especiação do ácido sulfúrico, era calculada a concentração de HSO_4^- no licor, a partir do balanço de massa apresentado no APENDICE A4. A concentração de HSO_4^- foi utilizada para representar a concentração de agente lixivante (C_{Af}), uma vez que nas concentrações iniciais de ácido sulfúrico utilizadas (0,1, 0,5, 1,0 e 1,5 mol.L⁻¹), este se encontra predominantemente na forma do anión hidrogenossulfato (HSO_4^-).

A amostragem nos ensaios em bancada era feita em intervalos curtos de tempo e as alíquotas eram filtradas e diluídas. Dessa forma, para corrigir erros de diluição e/ou perda de parte das alíquotas, íons lítio foram utilizados como traçador, uma vez que estes são inertes no processo de lixiviação. Para tanto, era adicionada uma quantidade de lítio na solução lixivante inicial (solução-mãe), de modo que a concentração de lítio era medida, por EAA, na solução lixivante inicial após diluições ($[Li]_0$) e na amostra ($[Li]_A$).

A conversão fracional para o ferro (X_{Fe}) é dada pela razão entre a massa de ferro que foi solubilizada no licor ($m_{Fe,t}$) e a massa de ferro presente no concentrado adicionado ao vaso reacional ($m_{Fe,0}$). Essas duas grandezas eram calculadas conhecendo-se a concentração de ferro na alíquota, medida por EAA, ($C_{Fe,f}$), a fração de todo o ferro presente no concentrado ustulado (T_{Fe}), a massa de concentrado ustulado utilizado em cada ensaio (m_{B0}), o volume de solução lixivante (V) e o fator de diluição da alíquota (D), de acordo com a EQUAÇÃO (4.4).

$$X_{Fe} = \frac{m_{Fe,t}}{m_{Fe,0}} = D \frac{V C_{Fe,f}}{m_{B0} T_{Fe}} \frac{[Li]_0}{[Li]_A} \quad (4.4)$$

A conversão fracional para o zinco (X_{Zn}) é dada pela razão entre a massa de zincita que foi solubilizada no licor ($m_{Zn,t}$) e a massa de zincita presente no concentrado ustulado que foi adicionada ao vaso reacional ($m_{Zn,0}$). Essas duas grandezas eram calculadas conhecendo-se a concentração de zinco na alíquota, medida por EAA, ($C_{Zn,f}$), a concentração de ferro na alíquota ($C_{Fe,f}$), a fração de zincita presente no concentrado ustulado (T_{ZnO}), a massa de concentrado ustulado utilizado em cada ensaio (m_{B0}), o volume de solução lixiviante (V) e o fator de diluição da alíquota (D), de acordo com a EQUAÇÃO (4.5).

$$X_{Zn} = \frac{m_{Zn,t}}{m_{Zn,0}} = D \frac{V(C_{Zn,f} - C_{Fe,f}/2) [Li]_0}{m_{B0} T_{ZnO} [Li]_A} \quad (4.5)$$

4.5. Determinação das Distribuições de Tempos de Residência para a Planta Piloto de Lixiviação

Com o objetivo de se avaliar os padrões de escoamento nos reatores da planta piloto de lixiviação, foi proposta uma série de ensaios para a determinação das distribuições de tempos de residência (DTR). Devido às dificuldades experimentais e aos recursos disponíveis, optou-se por determinar somente a DTR para a fase fluida, considerando-se que as partículas e a solução lixiviante se comportam como uma polpa homogênea, sem segregação, condição esta almejada e muitas vezes alcançada nos processos industriais (HABASHI, 1993).

Na literatura (FOGLER, 2009; LEVENSPIEL, 2000; NAOR e SHINNAR, 1963), são apresentados os experimentos em degrau e em pulso como os principais ensaios para a determinação da DTR, conforme discutido no item 3.4.3. Neste trabalho, optou-se pela execução do experimento tipo degrau positivo, por este ser mais simples de se executar e pelo fato de que a concentração total do traçador na corrente de alimentação, determinada no início do experimento, não precisa ser acompanhada durante o período do ensaio (FOGLER, 2009).

No entanto, a escolha do traçador adequado não é trivial. Essa substância deve ser, preferencialmente, não reativa, estável e de fácil detecção. Considerando-se a infraestrutura disponível no Laboratório de Operações e Processos de Separação (LOPS) e trabalhos da literatura (CHOI *et al.*, 2004; DE ANDRADE LIMA e HODOUIN, 2005), dois métodos foram pré-selecionados: a medida da condutividade da água, sendo utilizado o KCl como traçador e a medida da concentração de um dos traçadores Li^+ e H^+ . O íon lítio é quimicamente inerte nas condições de operação da planta de lixiviação e é facilmente quantificado por EEA. No entanto, sua utilização requer que várias alíquotas sejam retiradas, diluídas e analisadas por EEA. Já a utilização do íon H^+ possibilita a medição direta e em tempo real da concentração desse íon através de um medidor e registrador do valor do pH, o que torna o ensaio consideravelmente mais rápido. As desvantagens desse traçador seriam a reduzida sensibilidade do medidor de pH e possíveis interferências devido à reatividade do H^+ .

Dessa forma, inicialmente tentou-se medir a condutividade da água na corrente de saída, utilizando KCl como traçador. Como isso não foi possível, devido ao grande tempo de resposta do condutivímetro M220 da Denver Instrument e às grandes oscilações apresentadas, esse método foi descartado. Realizaram-se, então, ensaios para a avaliação dos traçadores Li^+ e H^+ na determinação da DTR e avaliação da equivalência ou não dos resultados obtidos com cada um deles.

Para tanto, foram realizados ensaios do tipo degrau positivo, utilizando-se, simultaneamente, HCl e Li_2SO_4 , como traçadores. Para a medição da concentração de HCl, foi utilizado o Medidor de pH M220 da Denver Instrument, cujo eletrodo foi colocado na corrente de saída do reator, tendo sido registrados os valores de pH em intervalos de 20s. A concentração de lítio na corrente de saída era determinada por EEA a partir de alíquotas retiradas em diferentes tempos. Inicialmente, um reservatório de 30L era preenchido com “água da torneira” e acidificado com ácido clorídrico para valores de pH em torno de 5, com o intuito de eliminar os carbonatos dissolvidos na água não-destilada. Em seguida, o reator, de volume útil de 6L, era completado com essa solução e o eletrodo de pH posicionado de forma a medir o pH da corrente de saída, conforme ilustrado na FIGURA 4.5.

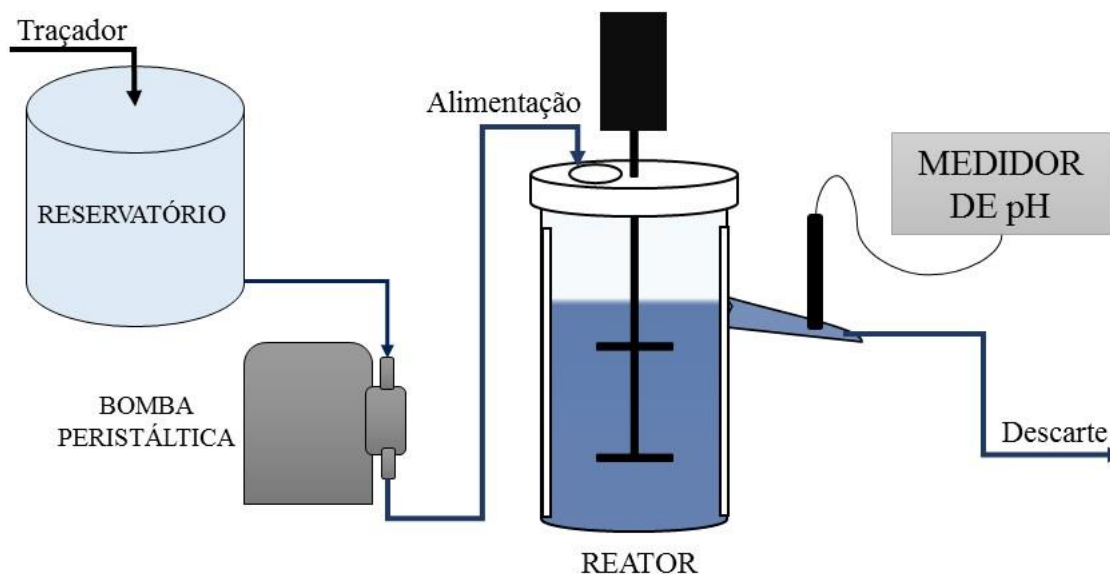


FIGURA 4.5 – Montagem experimental para determinação da DTR na Planta Piloto de lixiviação.

Em seguida, quantidades determinadas de ácido clorídrico e sulfato de lítio eram acrescentadas à água pré-acidificada. Essa solução contendo os traçadores, após homogeneização, era bombeada, com o auxílio da bomba peristáltica Qdos30 (Watson-Marlow), para o primeiro reator. Nesse momento, iniciava-se a marcação do tempo e dos valores de pH da corrente de saída. O experimento era realizado até que o pH da corrente de saída se igualasse ao pH da solução de traçador contida no reservatório. Em seguida, utilizando a concentração de ácido, era calculada a função $F(t)$ e a função de distribuição de tempos de residência, $E(t)$, de acordo com as EQUAÇÕES (3.19) e (3.21), aqui reapresentadas.

$$F(t) = \frac{C(t)}{C_0} \quad (3.19)$$

$$E(t) = \frac{dF(t)}{dt} \quad (3.21)$$

Uma vez definido o íon H^+ como traçador, foram realizados ensaios em degrau positivo para a determinação da DTR para a fase fluida nos reatores da planta piloto de lixiviação

em diferentes configurações, vazões volumétricas e intensidade de agitação, conforme mostrado na

TABELA 4.2. Utilizou-se, para tanto, o procedimento supracitado, porém sem a adição de lítio.

TABELA 4.2 – Variáveis e níveis investigados na determinação da DTR na Planta Piloto de Lixiviação.

Variáveis	Níveis investigados
Configuração	Um reator, dois reatores em série e três reatores em série
Vazão Volumétrica de Alimentação (L.min ⁻¹)	0,21 e 0,41
Intensidade de Agitação (rpm)	250; 500; 750; 1000

4.6. Modelagem da Lixiviação Contínua

Conforme discutido no item 3.6.2, o modelo mais rigoroso para a modelagem matemática de sistemas multiparticulados como o da lixiviação contínua é o do balanço populacional (DIXON, 1996). No entanto, existem duas abordagens distintas referentes ao padrão de escoamento nos reatores reais.

A primeira abordagem, da mistura perfeita, foi desenvolvida por Hulburt e Katz (1964) e Randolph e Larson (1971), tendo sido aplicada à lixiviação por Herbst (1975, 1979) e Sepulveda e Herbst (1978). Essa abordagem não considera as não-idealidades dos escoamentos nos reatores reais, como desvios ou zonas de estagnação. Além disso, a fase contínua e o sólido disperso estão perfeitamente agitados.

Já a abordagem do fluxo segregado, inicialmente desenvolvida por Danckwerts (1958) e Zwietering (1959) para sistemas homogêneos e depois estendida para sistemas

heterogêneos por Crundwell (1994), considera que a polpa, ao entrar no reator, é quebrada em elementos infinitesimais que se mantêm intactos durante a permanência no reator. A probabilidade de um desses elementos deixar o reator é dada pela distribuição de tempos de residência (DTR). Dessa forma, podem ser incorporados ao modelo, os padrões de escoamento dos reatores reais. A rigor, seria necessário determinar-se a DTR das partículas sólidas e da fase fluida, mas devido às dificuldades experimentais, considera-se que a fase contínua e a dispersa se comportam como uma única fase homogênea, como na mistura perfeita (CRUNDWELL, 2005). Considerando, portanto, conforme já mencionado, que as partículas e a solução lixiviante se comportam como uma polpa homogênea, sem segregação, condição esta almejada e muitas vezes alcançada nos processos industriais (HABASHI, 1993), e devido às dificuldades experimentais e aos recursos disponíveis, optou-se por determinar somente a DTR para a fase fluida.

Em vista do exposto, como detalhado no item 3.6.2, ambas as abordagens, da mistura perfeita e do fluxo segregado, serão utilizadas no presente trabalho para a modelagem da lixiviação contínua do concentrado ustulado de zinco em escala piloto. No entanto, ambas as abordagens apresentam o mesmo desenvolvimento matemático inicial. Partindo-se da EQUAÇÃO (3.30), o termo de acúmulo é nulo para sistemas de lixiviação contínua em regime permanente. Além disso, não há o aparecimento abrupto de partículas devido à fragmentação nem à destruição abrupta de partículas devido à aglomeração, logo: $\bar{\mathbf{B}} = \bar{\mathbf{D}} = \mathbf{0}$. Dessa forma, a equação do balanço populacional para sistemas contínuos é dada pela EQUAÇÃO (3.53).

$$Q_E \psi_E = Q_S \psi_S - V \left[\sum_{j=1}^j \frac{\partial}{\partial \zeta_j} (v_j \bar{\psi}) \right] \quad (3.53)$$

Nessa equação, Q_E e Q_S são, respectivamente, as vazões volumétricas de alimentação e descarga de polpa; ψ_E e ψ_S são, respectivamente, as funções densidade populacional de alimentação e de descarga, que, nesse caso, correspondem às distribuições granulométricas dos sólidos em base numérica; V é o volume do reator; v_j é a velocidade de variação da propriedade j , dada pela cinética da reação; ζ_j é a variável espacial; e $\bar{\psi}$ é

a função densidade populacional das partículas dentro do reator. O balanço de massa para o agente lixiviante (A) na fase contínua fornece a EQUAÇÃO (3.54).

$$Q_E C_{A0} = Q_S C_{Af} - V r_A \quad (3.54)$$

Nessa equação, C_{A0} e C_{Af} são, respectivamente, as concentrações do agente lixiviante na alimentação e descarga do reator; e r_A é a taxa de consumo do agente lixiviante.

No próximo passo, para se obter as condições de saída de reatores contínuos, a partir das EQUAÇÕES (3.53) e (3.54), é preciso considerar um dos dois modelos para escoamentos nos reatores: fluxo segregado ou mistura perfeita.

4.6.1. Modelo de reator com fluxo segregado

Conforme discutido anteriormente (item 3.6.2.1), no modelo do fluxo segregado, a probabilidade de um elemento de fluido deixar o reator é dada pela distribuição de tempos de residência (DTR), expressa na forma da função $E(t)$. Cada um desses elementos de fluido se comporta como um reator em batelada, sendo a fração convertida dos reagentes, na corrente de saída, obtida pela determinação da extensão da reação em todos os elementos de fluido que saem do reator (LEVENSPIEL, 2000). Assim, a distribuição de tamanhos das partículas que deixam o reator (ψ_s) pode ser obtida pela EQUAÇÃO (3.55).

$$\psi_s = \int_0^{\infty} \psi_{Batelada}(t) E(t) dt \quad (3.55)$$

O modelo do fluxo segregado é apresentado, normalmente, em termos da conversão fracional do reagente sólido após a transformação da distribuição de tamanhos das partículas da base numérica para a base mássica (CRUNDWELL, 1994, 2005; DIXON, 1996; LEVENSPIEL, 2000), conforme a EQUAÇÃO (3.57).

$$\bar{X} = 1 - \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} [1 - X_{Batelada}(t)] \psi_{massa}(D, 0) dD E(t) dt \quad (3.57)$$

A EQUAÇÃO (3.57) foi utilizada para o cálculo das conversões fracionais de zinco utilizando o modelo do fluxo segregado. Para a sua resolução, necessita-se da distribuição granulométrica do concentrado ustulado de zinco em base mássica (ψ_{massa}), mostrada item 5.1.2; da distribuição de tempos de residência (DTR) nos reatores da planta piloto de lixiviação, expressa na forma da função $\mathbf{E}(\mathbf{t})$ e determinada no item 5.3; a conversão para um reator em batelada ($\mathbf{X}_{Batelada}$), obtida a partir solução do balanço populacional para lixiviação descontínua do concentrado ustulado de zinco, conforme detalhado no item 4.3; os parâmetros utilizados no equacionamento do balanço populacional para a lixiviação do ustulado de zinco, apresentados no item 5.2.6. De posse desses dados, emprega-se a integração numérica pelo *software Wolfram Mathematica 11*, conforme algoritmo apresentado no APÊNDICE A2.2.

4.6.2. Modelo de reator com mistura perfeita

Em um sistema considerado perfeitamente agitado, todo o material que deixa o reator tem a mesma distribuição de idades, ou seja, permaneceu o mesmo tempo no interior do reator (CRUNDWELL, 1994). Além disso, a fase dispersa e a fase contínua são completamente homogeneizadas. Sob essas condições, pode-se dizer que as propriedades do material que deixa o reator são idênticas às da mistura reacional dentro dele (HERBST, 1979). No equacionamento do balanço populacional (EQUAÇÃO (3.53)), isto implica em $\psi_S = \bar{\psi}_{Reator}$, e no balanço material do agente lixiviante (EQUAÇÃO (3.54)), em $C_{Af} = C_{AReator}$. Considerando-se, ainda, a retirada uniforme dos produtos, uma vazão volumétrica de entrada constante e igual à vazão volumétrica de saída ($Q_E=Q_S=Q$), e que o tempo de residência da polpa no reator é dado por $\tau = V/Q$ (Escoamento ideal), a EQUAÇÃO (3.53) adquire a forma da EQUAÇÃO (3.58) (HERBST, 1979).

$$\psi_E(D) = \psi_S(D) - \frac{1}{\tau} \frac{d}{dD} [v(D) \psi_S(D)] \quad (3.58)$$

O termo $v(\mathbf{D})$ representa a taxa de variação do tamanho da partícula em função do tempo ($v(\mathbf{D})= d\mathbf{D}/dt$), sendo obtida dos estudos cinéticos. Para casos em que $v(\mathbf{D})$ independe do tamanho da partícula, por exemplo, no caso do presente trabalho, em que a taxa da reação

é controlada pela reação química (EQUAÇÃO (4.1)), a EQUAÇÃO (3.58) se torna uma equação diferencial parcial de 1ª ordem quasilinear, que tem solução analítica pelo método das características (CRUNDWELL, 1994; CRUNDWELL e DU PREEZ e LLOYD, 2013). Assim, pode-se obter a distribuição de tamanhos das partículas que deixam o reator (ψ_s) na base numérica, conforme EQUAÇÕES (4.7) e (4.8).

$$v(D) = \frac{dD}{dt} = \frac{2}{\rho_s} [k_s C_{Af}^{-\alpha} (C_{A0} - C_{Af})] \quad (4.1)$$

$$\psi_s(D) = \frac{1}{v(D) \tau F} \int_{\infty}^D \psi_E(D) F dD \quad (4.7)$$

$$F = \exp\left(\int_0^D \frac{dD}{v(d)\tau}\right) \quad (4.8)$$

A conversão pode ser obtida pela fração mássica do material sólido não reagido (CRUNDWELL, 2005), conforme EQUAÇÃO (3.59).

$$X = 1 - \frac{\int_0^{\infty} D^3 \psi_s(D) dD}{\int_0^{\infty} D^3 \psi_E(D) dD} \quad (3.59)$$

A concentração de agente lixiviante é calculada em função da conversão do sólido (X), ponderada pela razão molar entre o ácido e a zínica alimentados ao reator (η), conforme as EQUAÇÕES (3.61) e (3.60).

$$C_{Af} = C_{A0} \left(1 - \frac{X}{\eta}\right) \quad (3.61)$$

$$\eta = \frac{\dot{n}_{A0}}{\dot{n}_{B0}} = \frac{V_0 C_{A0}}{n_{B0}} = \frac{V_0 C_{A0}}{\dot{m}_{B0} T_{ZnO} / MM_{ZnO}} \quad (3.60)$$

Para resolução do modelo, devem ser conhecidos os parâmetros de processo: V_0 , vazão volumétrica de alimentação de fase contínua (solução lixiviante); C_{A0} , concentração

inicial de agente lixiviante (H_2SO_4); \dot{m}_{B0} , taxa mássica de alimentação de sólido (concentrado ustulado de zinco); τ , tempo de residência da polpa no reator. Além disso, são necessários e estão apresentados na TABELA 5.9, o teor de zinco no sólido (T_{Zn}), a densidade molar (ρ_{B}), os parâmetros cinéticos (k_s e α) e a distribuição granulométrica de alimentação (ψ_{E}), determinados neste trabalho. Com isso, calcula-se a razão molar (η) pela EQUAÇÃO (3.60) e resolvem-se, simultaneamente, as EQUAÇÕES (4.7), (3.59) e (3.61) por procedimento numérico iterativo. A avaliação da EQUAÇÃO (4.7) envolve duas operações de integração, que são possíveis de serem realizadas analiticamente para um pequeno número de casos, mas que são facilmente resolvidas numericamente. No presente trabalho, foi utilizada a integração numérica pela regra dos trapézios, implementada no *software MATLAB R2016b*, utilizando algoritmo apresentado no APÊNDICE A2.3.

4.7. Ensaios de Lixiviação Contínua na Planta Piloto

No presente trabalho, foi proposto um modelo matemático para a lixiviação contínua de concentrado ustulado de zinco, contemplando a natureza polidispersa das partículas sólidas através do seu Balanço Populacional. Para solução do modelo, determinou-se a distribuição granulométrica do concentrado ustulado de zinco, assim como sua composição química e mineralógica. Retomou-se o estudo cinético, realizado por Balarini (2009), da lixiviação de um concentrado ustulado de zinco de mesma origem do utilizado no presente trabalho. Por fim, determinou-se a Distribuição de Tempos de Residência (DTR) dos reatores da planta piloto de lixiviação.

Dessa forma, de posse de todos os dados necessários, foram realizadas simulações da lixiviação contínua do concentrado ustulado de zinco, utilizando as condições empregadas na planta piloto de lixiviação, a partir do modelo matemático proposto no item 4.6. Foram utilizadas, para tanto, a abordagem do fluxo segregado, como feito por Balarini (2009), e a abordagem da mistura perfeita.

Assim como realizado no presente trabalho, Crundwell e Bryson (1992) também desenvolveram um modelo matemático utilizando o balanço populacional para a

lixiviação, porém estudaram a lixiviação sob pressão de esfalerita, em uma autoclave com quatro tanques, tendo sido simuladas várias condições operacionais. A validação do modelo proposto pelos autores foi realizada por meio da comparação entre os dados industriais, obtidos da planta de zinco da Cominco (Trail, British Columbia, Canadá), e os dados gerados pela simulação. Para tanto, os autores construíram um gráfico com as conversões obtidas na planta e as conversões obtidas pela simulação, ambos em função da vazão volumétrica de alimentação. Essa metodologia foi a mesma empregada por Crundwell (2000) na comparação entre as predições obtidas pelo modelo para a lixiviação bacteriana de minério sulfetado de ferro e os dados obtidos de várias plantas pilotos.

Em vista do exposto, foram realizados experimentos na planta piloto de lixiviação utilizando as condições e os procedimentos que serão apresentados nos subitens seguintes. Esses experimentos visam validar o modelo matemático proposto no presente trabalho para a lixiviação contínua do concentrado ustulado de zinco, além de comparar as abordagens do fluxo segregado e da mistura perfeita na capacidade de descrever a conversão e o consumo de agente lixiviante para cada reator em função do tempo de residência.

4.7.1. Determinação da velocidade de agitação

Inicialmente, foram realizados ensaios para se determinar a velocidade adequada de agitação para os impelidores dos reatores da planta piloto. Essa velocidade deve garantir a homogeneização adequada da polpa e a minimização dos efeitos de transferência de massa na camada de fluido que circunda as partículas sólidas. Esse mesmo procedimento foi realizado em escala de bancada, no reator de vidro, mas ao passar da escala bancada para a planta piloto, alterou-se o volume e o formato do reator, assim como a geometria dos impelidores. Essas modificações mudam de forma significativa a hidrodinâmica do sistema, sendo necessário um novo estudo da agitação. Assim, foram realizados ensaios de lixiviação descontínuos em um reator da planta piloto, com diferentes velocidades de agitação (250, 500 e 750rpm). Velocidades mais elevadas não foram testadas, pois, acima de 750rpm, a turbulência era excessiva, provocando projeção da polpa para fora do reator. Os ensaios foram realizados com uma concentração inicial de agente lixiviante (C_{A0}) de

1,0mol.L⁻¹ e razão molar (η) igual a 1,0 o que corresponde a uma razão sólido/líquido de 100g.L⁻¹.

4.7.2. Níveis operacionais

Os ensaios para validação do modelo de lixiviação contínua proposto no presente trabalho foram realizados utilizando-se os seguintes valores para as variáveis operacionais:

- **Concentração inicial de ácido sulfúrico (C_{A0})** de 0,5mol.L⁻¹ (~50g.L⁻¹), escolhida de forma que o valor ficasse dentro da faixa utilizada industrialmente (0,3 – 2,0mol.L⁻¹), conforme item 4.4.1, e, ao mesmo tempo, possibilitasse a redução dos riscos relacionados ao preparo e manuseio de grande volume dessa solução.
- **Razão molar (η)** igual a 1,0, a fim de se aproximar das condições industriais, nas quais são utilizadas razões molares ligeiramente menores do que a unidade na lixiviação neutra, conforme discutido no item 3.2.3.4.
- **Vazão volumétrica de alimentação de solução lixiviante (V_0)** de 0,21 e 0,41L.min⁻¹. Esses valores foram escolhidos considerando as capacidades máximas e mínimas da bomba peristáltica disponível, de forma que o tempo de residência obtido para cada nível de vazão não fosse excessivamente elevado. Por exemplo, ao se utilizar três reatores (3x6 =18L), o tempo espacial (volume do reator/vazão volumétrica) seria de 85,7min para a vazão de 0,21L.min⁻¹ e 43,9min para a vazão de 0,41 L.min⁻¹. Além disso, essas vazões escolhidas (0,21 e 0,41L.min⁻¹) foram as utilizadas para determinação das distribuições de tempos de residência dos reatores da planta piloto de lixiviação.
- **Taxa mássica de alimentação de concentrado ustulado de zinco (\dot{m}_{B0})** de 21,6g.min⁻¹ para o ensaio com V_0 de 0,41L.min⁻¹ e 11,1g.min⁻¹ para o ensaio com V_0 de 0,21L.min⁻¹. Esses valores foram calculados utilizando a EQUAÇÃO

(3.60), sendo a razão molar (η) igual a 1,0, a concentração inicial de ácido sulfúrico (C_{A0}) de $0,5\text{mol.L}^{-1}$.

$$\eta = \frac{\dot{n}_{A0}}{\dot{n}_{B0}} = \frac{V_0 C_{A0}}{\dot{m}_{B0} T_{ZnO} / MM_{ZnO}} \quad (3.60)$$

- **Temperatura** de 40°C . Optou-se por um valor mais moderado, visando uma maior segurança na operação da planta piloto, porém o valor escolhido não está muito distante do praticado (60°C) em uma planta hidrometalúrgica de zinco (BALARINI, 2009) e está dentro da faixa (30°C a 70°C) estudada por outros autores (ABDEL-AAL, 2000; ÇOPUR et al., 2004; FILIPPOU e DEMOPOULOS, 1992).
- **Intensidade de agitação** de 500rpm, escolhida após ensaios para determinação da menor velocidade possível que garantisse a perfeita homogeneização da polpa, sem projeção de material e de forma a se reduzir os efeitos da transferência de massa na camada de fluido que circunda as partículas.
- **Configuração:** cascata de três reatores em série. A planta piloto possui três reatores idênticos com capacidade de 6L cada, sendo a alimentação de solução lixiviante e do concentrado ustulado feita em co-corrente.

4.7.3. Montagem experimental

Os ensaios de lixiviação contínuos foram realizados em uma planta piloto de lixiviação (FIGURA 4.6) localizada no Laboratório de Operações e Processos de Separação (Departamento de Engenharia Química da UFMG).

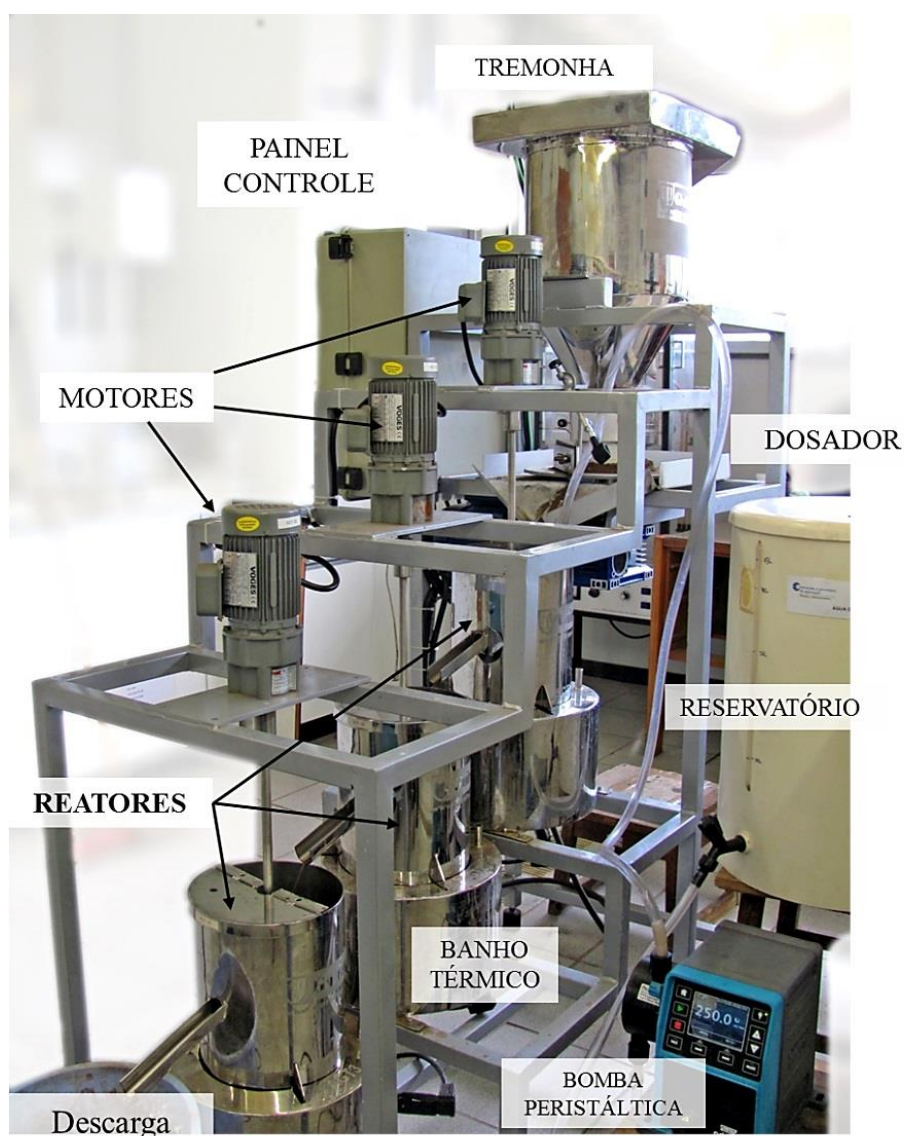


FIGURA 4.6 – Planta piloto de lixiviação.

Essa planta piloto é constituída por três reatores idênticos em aço inox. Cada reator tem capacidade de 6L, possui três aletas e um orifício na lateral superior, por onde ocorre o transbordo da polpa para o controle do nível (FIGURA 4.7). Cada um dos reatores possui sistemas independentes de agitação mecânica e aquecimento por banho termostático.



FIGURA 4.7 – Vista interna do reator da planta piloto de lixiviação.

A alimentação de sólidos é realizada por um dosador constituído por uma tremonha, um prato giratório, um raspador e um motor com velocidade ajustável (FIGURA 4.8). A alimentação da fase líquida (solução lixivante) é feita utilizando-se uma bomba peristáltica Qdos30 (Watson-Marlow) com controle digital, acoplada a um reservatório de 50L. O ajuste da velocidade de agitação, velocidade de rotação do prato giratório e das temperaturas dos banhos termostáticos é realizado por controladores eletrônicos acoplados ao painel de controle (FIGURA 4.9).



FIGURA 4.8 – Dosador de sólidos da planta piloto de lixiviação.



FIGURA 4.9 – Painel de controle da planta piloto de lixiviação.

Dessa forma, a montagem experimental (FIGURA 4.10) era constituída pela planta piloto de lixiviação e dos acessórios como o reservatório de solução lixiviante, a bomba peristáltica, o sistema de filtração das amostras (kitasato, funil de Büchner, papel filtro quantitativo faixa azul e bomba de vácuo) e o medidor de pH. O procedimento experimental se iniciava com a preparação da solução lixiviante, que era feito misturando-se uma determinada massa de ácido sulfúrico 98% m/m com água destilada suficiente para completar o volume do reservatório. Era adicionada, ainda, uma massa de sulfato de lítio monhidratado ($\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) de forma que a concentração de lítio na solução lixiviante fosse de $100\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$. A vazão de solução lixiviante era controlada pela bomba peristáltica e calibrada utilizando-se uma proveta e um cronômetro. Em seguida, o concentrado ustulado de zinco era adicionado à tremonha de alimentação e a taxa mássica de alimentação desse sólido era calibrada para o valor requerido em cada ensaio. Para tanto, ajustava-se a rotação do disco giratório, a posição do raspador e a altura da saída de sólidos sobre o prato. A taxa mássica era medida com o auxílio de um cronômetro e uma balança posicionada de forma a pesar os sólidos que saíam do dosador. Após calibração, a balança era removida e os reatores eram montados na planta piloto. Os

impelidores eram acoplados aos motores e a velocidade de agitação era ajustada para o valor específico de cada ensaio por meio dos controladores digitais do painel de controle.

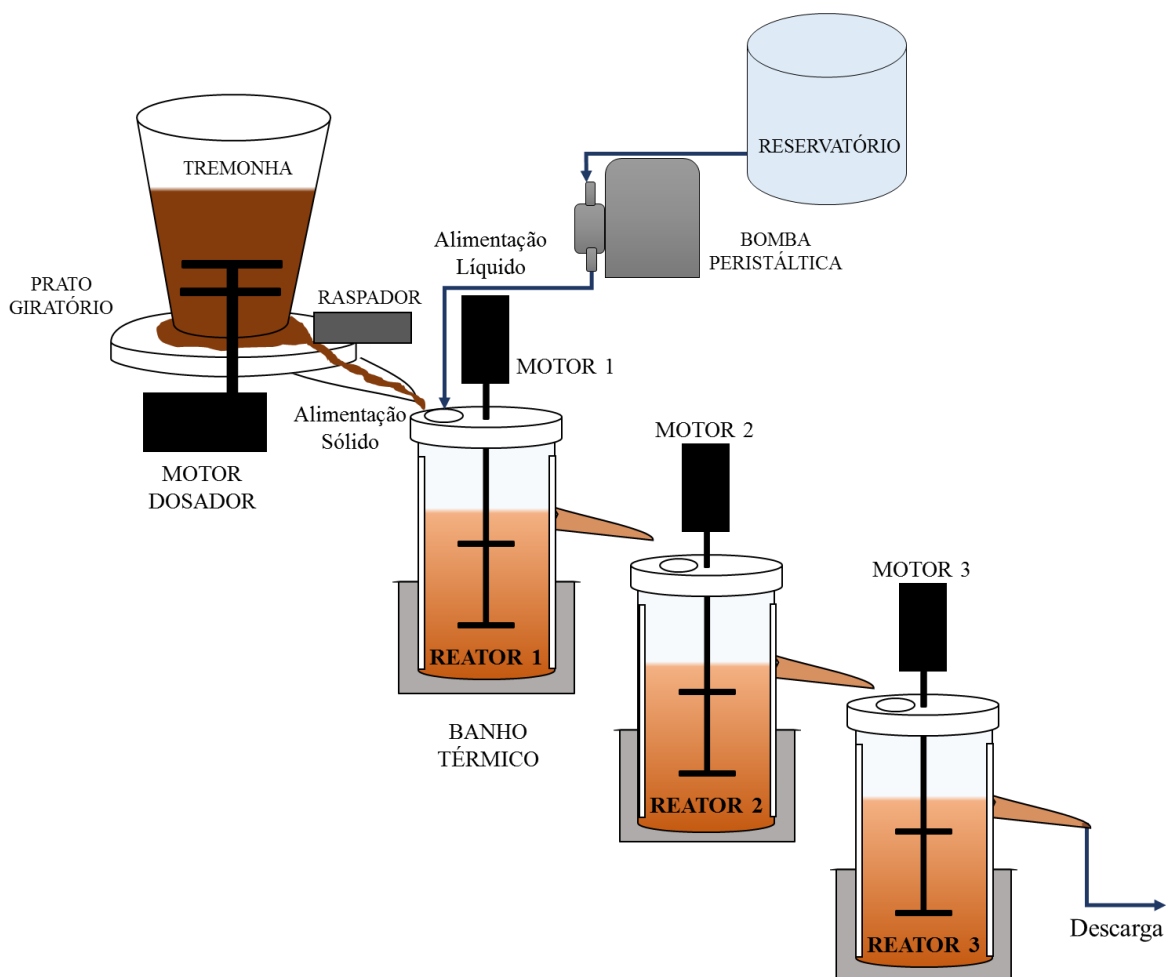


FIGURA 4.10 – Montagem experimental dos ensaios de lixiviação contínua na planta piloto.

No próximo passo, o *startup* da planta piloto de lixiviação, a bomba peristáltica e o motor do dosador eram acionados simultaneamente, iniciando-se o fluxo de solução lixiviante e de sólidos para dentro do primeiro reator. A partir desse momento, iniciava-se a contagem do tempo do ensaio. Como os reatores estavam inicialmente vazios, gastava-se um determinado período de tempo para que os três reatores ficassem cheios de polpa e o fluxo de descarga no terceiro reator se iniciasse. Nesse momento, considerava-se que o regime hidrodinâmico foi alcançado e iniciava-se a coleta de amostras de cada um dos reatores em intervalos determinados de tempo. Quando era atingido o tempo de coleta, uma alíquota de 2mL era, o mais rapidamente possível, retirada com o auxílio de uma

micropipeta de precisão. Imediatamente, essa alíquota era filtrada em papel de filtro quantitativo faixa preta, utilizando-se um conjunto de filtração a vácuo (funil de Büchner, kitasato, aspirador/compressor). O sólido retido no papel de filtro era lavado com água destilada, com o intuito de se retirar o licor lixiviado impregnado nos sólidos. O filtrado era transferido para um balão volumétrico de 100mL, com o auxílio de um funil de cano longo. Cabe ressaltar que o kitasato e o funil eram exaustivamente lavados com água destilada a fim de se garantir uma transferência quantitativa de amostra. Finalmente, o volume do balão era completado com água destilada. As amostras diluídas 50 vezes eram armazenadas em frascos de devidamente identificados e as concentrações de lítio e ferro, analisados por espectrofotometria de absorção atômica (EAA). Para a determinação da concentração de zinco, as amostras passavam por uma segunda diluição, de modo que a concentração ficasse em torno de 1mg.L^{-1} , dentro, portanto, da faixa ótima de leitura do espectrofotômetro XPlorAA da GBC.

4.7.4. Variáveis-resposta

Para o acompanhamento da lixiviação contínua, foram utilizadas a concentração de ácido calculada pela medida do pH e as conversões fracionais (extração) de zinco e de ferro calculadas a partir do teor desses elementos nos licores obtidos nos ensaios de lixiviação.

Utilizando-se o medidor de pH M220 da Denver Instrument, o pH da fase fluida era medido. A partir deste valor, era calculada a concentração de íons H^+ no licor. Considerando-se a especiação do ácido sulfúrico, era calculada a concentração de HSO_4^- no licor, a partir do balanço de massa apresentado no APENDICE A4. A concentração de HSO_4^- foi utilizada para representar a concentração de agente lixiviante (C_{Af}), uma vez que nas concentrações iniciais de ácido sulfúrico utilizadas (0,1, 0,5, 1,0 e $1,5\text{mol.L}^{-1}$), este se encontra predominantemente na forma do ânion hidrogenossulfato (HSO_4^-).

A amostragem nos ensaios contínuos era feita em intervalos determinados de tempo e as alíquotas eram filtradas e diluídas. Dessa forma, para corrigir erros de diluição e/ou perda de parte das alíquotas, íons lítio foram utilizados como traçador, uma vez que estes são inertes no processo de lixiviação. Para tanto, era adicionada uma quantidade de lítio na

solução lixiviante inicial (solução-mãe), de modo que a concentração de lítio era medida, por EAA, na solução lixiviante inicial após diluições ($[Li]_0$) e na amostra ($[Li]_A$).

A conversão fracional para o ferro (X_{Fe}) é dada pela razão entre a vazão mássica de ferro solubilizada no licor ($\dot{m}_{Fe,t}$) e a vazão mássica de ferro presente no concentrado e alimentada ao reator ($\dot{m}_{Fe,0}$). Essas duas grandezas podem ser calculadas conhecendo-se a concentração de ferro na alíquota, medida por EAA, ($C_{Fe,f}$), o teor total de ferro no concentrado ustulado (T_{Fe}), e a vazão mássica de concentrado ustulado alimentado em cada ensaio (\dot{m}_{B0}), a vazão volumétrica de alimentação da solução lixiviante (V_0), e o fator de diluição da alíquota (D), de acordo com a EQUAÇÃO (4.9).

$$X_{Fe} = \frac{\dot{m}_{Fe,t}}{\dot{m}_{Fe,0}} = D \frac{V C_{Fe,f}}{\dot{m}_{B0} T_{Fe}} \frac{[Li]_0}{[Li]_A} \quad (4.9)$$

A conversão fracional para o zinco (X_{Zn}) é dada pela razão entre a vazão mássica de zincita que foi solubilizada no licor ($\dot{m}_{Zn,t}$) e a vazão mássica de zincita, presente no concentrado ustulado, que foi alimentada ao sistema ($\dot{m}_{Zn,0}$). Essas duas grandezas podem ser calculadas conhecendo-se a concentração de zinco na alíquota, medida por EAA, ($C_{Zn,f}$), a concentração de ferro na alíquota ($C_{Fe,f}$), o teor de zincita no concentrado ustulado (T_{ZnO}), a vazão mássica de concentrado ustulado alimentado em cada ensaio (\dot{m}_{B0}), a vazão volumétrica de alimentação da solução lixiviante (V_0), e o fator de diluição da alíquota (D), de acordo com a EQUAÇÃO (4.10).

$$X_{Zn} = \frac{\dot{m}_{Zn,t}}{\dot{m}_{Zn,0}} = D \frac{V(C_{Zn,f} - C_{Fe,f}/2)}{\dot{m}_{B0} T_{ZnO}} \frac{[Li]_0}{[Li]_A} \quad (4.10)$$

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

No presente capítulo, são apresentados e discutidos os resultados obtidos nas três etapas deste trabalho, a caracterização do concentrado ustulado de zinco, a lixiviação descontínua e a lixiviação contínua. Inicialmente, serão discutidas as caracterizações química, mineralógica e granulométrica do concentrado ustulado. Na segunda etapa, a luz dos ensaios de lixiviação em batelada realizados, serão analisados os efeitos de cada variável operacional sobre as extrações de zinco e ferro e sobre o consumo de agente lixiviante. Em seguida, será apresentada a análise de sensibilidade do modelo, na qual serão simulados os efeitos de várias variáveis operacionais sobre a conversão. No próximo passo, de posse dos resultados experimentais e dos gerados pelo modelo, será feita a validação do modelo matemático proposto para lixiviação descontínua. Na terceira etapa do presente trabalho, será discutida a determinação da distribuição de tempos de residência (DTR) para os reatores da planta piloto de lixiviação, com a análise dos padrões de escoamento e a representação dessas distribuições a partir dos modelos teóricos disponíveis. Em seguida, apresentar-se-ão os resultados obtidos nos ensaios de lixiviação contínuos na planta piloto, avaliando-se a correlação entre os dados experimentais e os gerados pelo modelo proposto. Serão comparadas as abordagens da mistura perfeita e do fluxo segregado para modelagem do escoamento nos reatores.

5.1. Caracterização do Concentrado Ustulado de Zinco

Neste item, estão apresentados os resultados da caracterização do concentrado ustulado de zinco, cuja metodologia empregada foi detalhada no item 4.2. Os resultados foram divididos entre análises química e mineralógica, e análise granulométrica e granuloquímica. Antes, porém, os resultados de densidade são apresentados na TABELA 5.1.

TABELA 5.1 – Densidade do concentrado ustulado de zinco

Ensaio	Temperatura (°C)	Densidade (g.cm⁻³)
1	20°C	4,47
2	20°C	4,35
3	20°C	4,38
Média		4,40 ±0,06

O valor encontrado para a densidade do concentrado ustulado de zinco está dentro da faixa de valores esperada, uma vez que, conforme será detalhado no item seguinte, esse material possui em torno de 63% em massa de zinco (dado fornecido pela Votoratim Metais Zinco, distribuídos nos minerais zincita (ZnO), ferrita de zinco (ZnFe₂O₄) e esfalerita (ZnS), cujas massas específicas são de 5,6, 5,1 e 4,0g.cm⁻³, respectivamente (HABASHI, 1997).

5.1.1. Análise química e mineralógica

A análise por Fluorescência de Raios X de uma amostra quarteada do concentrado ustulado de zinco, utilizado no presente trabalho, indicou a presença dos elementos químicos listados na TABELA 5.2.

TABELA 5.2 – Elementos químicos detectados na análise por Espectroscopia de Fluorescência de Raios X da amostra do concentrado ustulado de zinco.

TEOR	ELEMENTO
Alto	Zn, O
Médio	-
Baixo	Fe, S
Traços	Pb, Cu, As, Cd, Ni, Mn, Ba, Ca, K, P, Al, Mg, Si, Sb

Os elementos detectados na amostra assim como o teor (alto, médio ou baixo) de cada um deles são compatíveis com o esperado para um concentrado ustulado de zinco.

Em seguida, os teores dos metais de transição, Zn, Fe, Pb e Cu, foram determinados, quantitativamente, por espectrofotometria de absorção atômica (EAA). Os resultados encontrados estão apresentados na TABELA 5.3, juntamente com os resultados encontrados por Balarini (2009) e pelo fornecedor do concentrado ustulado de zinco, ambos utilizando a técnica de absorção atômica, à exceção da determinação de enxofre.

TABELA 5.3 – Composição química do concentrado ustulado de zinco determinada por diferentes fontes.

Elemento	% m/m		
	Concentrado Ustulado de Zinco	BALARINI (2009)	Fornecedor*
Zn	65	64-66	63
Fe	4,7	3,7-5,7	4,0
Pb	1,1	1,2-1,9	2,3
Cu	0,6	0,4-0,5	0,4
Ca			1,4
Cd			0,4
Mn			0,2
S**			0,5
Outros			27,8

*Votorantim Metais Zinco- Unidade de Três Marias.

** Elemento analisado por espectrometria de emissão atômica (Plasma de Argônio Indutivamente Acoplado)

Pelos resultados apresentados, observa-se que os teores de zinco e ferro determinados para a amostra do concentrado ustulado utilizado no presente trabalho se encontram dentro da faixa de valores obtida por Balarini (2009) e próximos dos valores apresentados pelo fornecedor da amostra. As variações observadas podem ser devido à não uniformidade das amostras minerais, a diferenças de sensibilidade dos equipamentos utilizados e/ou aos erros experimentais.

Utilizando-se a Espectroscopia de Difração de Raios, foi feita a análise mineralógica da amostra de concentrado ustulado de zinco (FIGURA 5.1). A análise do difratograma

obtido indicou a presença majoritária de zincita e da ferrita de zinco. Além disso, foram encontrados, em menores proporções, a pirita e a esfalerita. Em quantidades ainda menores, foram detectados os minerais quartzo (SiO_2) e willemita (Zn_2SiO_4). As proporções dos minerais observadas no difratograma estão de acordo com o esperado, uma vez que o concentrado foi obtido pela ustulação de um concentrado sulfetado de zinco contendo ferro. Na ustulação, a maior parte da esfalerita (ZnS) é convertida em zincita (ZnO), e o ferro é convertido em ferrita de zinco (ZnFe_2O_4) (HABASHI, 1997). A presença de esfalerita na amostra indica que a ustulação não foi completa, assim como destacado por Balarini (2009) em análise mineralógica de um concentrado ustulado de zinco de mesma origem do utilizado no presente trabalho (Item 3.1.3).

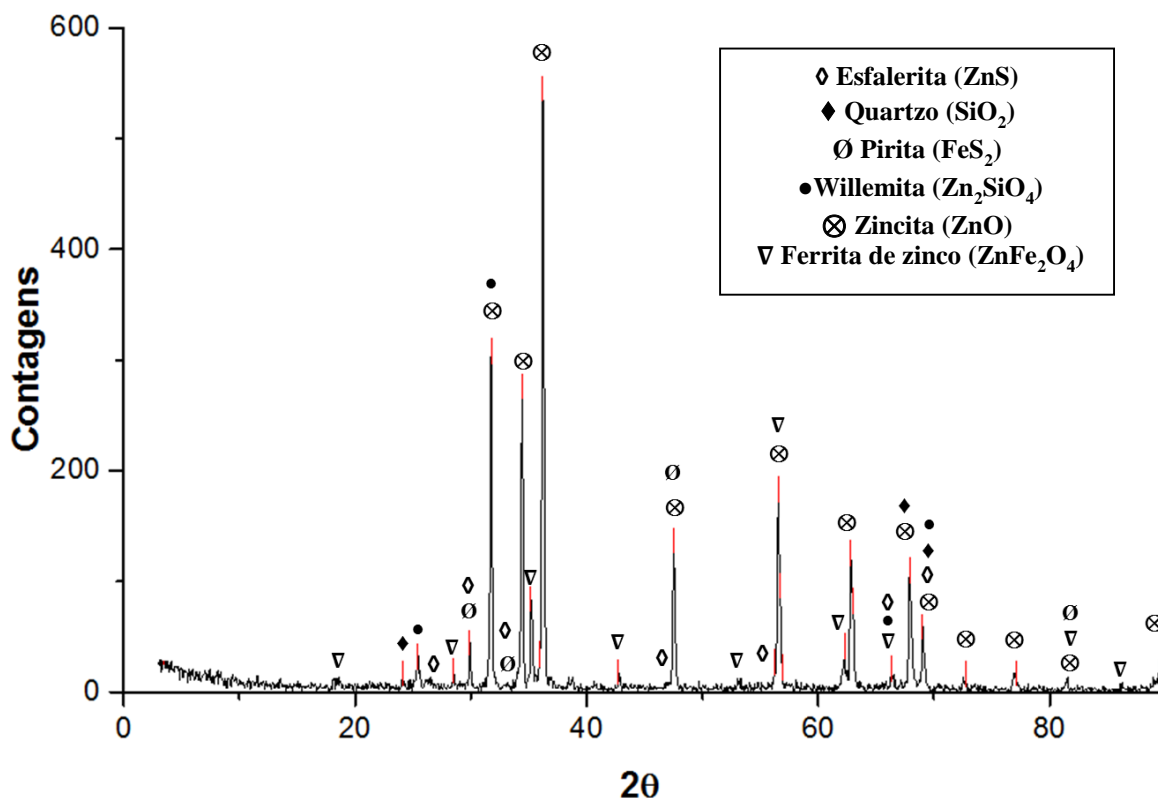


FIGURA 5.1 – Difratograma da amostra de concentrado ustulado de zinco.

Em seguida, foi feita a quantificação das fases mineralógicas mais abundantes no concentrado ustulado de zinco. Foi encontrado um percentual de zincita (ZnO) de aproximadamente 76,1% m/m, utilizando-se a digestão com amônia, conforme detalhado no item 4.2.1. Considerando-se apenas a zincita como espécie solúvel de zinco, o teor de zinco solúvel no concentrado ustulado de zinco deveria ser de 61,1% m/m, um valor

menor do que o teor total de zinco encontrado nesse concentrado (65% m/m). A razão para esse fato é que o concentrado ustulado contém outros minerais de zinco, principalmente a ferrita de zinco (ZnFe_2O_4), havendo, também, a presença de willemita (Zn_2SiO_4) e esfalerita (ZnS) em menor quantidade.

Já para estimar o teor de ferrita de zinco, considerou-se que todo o ferro presente no concentrado ustulado se apresentava na forma desse mineral (ZnFe_2O_4), visto que os teores dos demais minerais de ferro como a pirita são bem baixos. Assim, a partir dos teores totais de ferro (4,7% m/m) e zinco (65% m/m) no concentrado ustulado, realizou-se um balanço de massa e o teor de ferrita de zinco foi estimado em 10,2% m/m.

5.1.2. Distribuição granulométrica e análise granuloquímica

A distribuição dos diâmetros das partículas do concentrado ustulado de zinco foi determinada por dois métodos, o peneiramento a úmido, para partículas com diâmetros maiores que $38\mu\text{m}$ (400#), e a difração a laser, para partículas com diâmetros menores que $74\mu\text{m}$ (200#). A distribuição granulométrica obtida está apresentada na TABELA 5.4, na qual $d_{\#}$ representa a abertura da peneira ou o diâmetro da partícula calculado pelo granulômetro a laser.

TABELA 5.4 – Fração mássica acumulada de partículas do concentrado ustulado de zinco com diâmetro menor do que $d_{\#}$.

Peneiramento a úmido			Difração a Laser	
Peneira	$d_{\#}$ (μm)	Passante Acumulada (% em massa)	$d_{\#}$	Passante Acumulada (% em massa)
50#	297	99,5	74,0	84,4
70#	210	98,8	61,5	77,0
100#	150	97,0	51,5	72,2
140#	105	92,6	43,5	64,8
200#	74	84,4	36,5	55,9
230#	63	72,1	30,5	48,3
325#	45	61,6	25,5	42,6
400#	38	53,6	21,5	38,4
			15,0	30,3
			12,5	26,5
			10,5	23,3
			9,00	20,6
			7,50	17,9
			6,25	15,2
			4,50	10,9
			3,00	7,2
			2,50	6,2
			2,15	5,4
			1,85	4,7
			1,55	3,9
			1,30	3,2
			0,90	2,0
			0,65	1,1
			0,55	0,8
			0,45	0,5

Para a determinação do modelo de ajuste que melhor representa a distribuição granulométrica encontrada, inicialmente, avaliam-se os modelos de distribuição que podem ser linearizados, no caso, GGS, RRB e Sigmoide. Dessa forma, determinam-se os parâmetros de ajuste, a partir das equações apresentadas na TABELA 5.5.

TABELA 5.5 – Linearização dos principais modelos de distribuição granulométrica.

Modelo	Equação linearizada
GGS $F(D_{\#}) = \left(\frac{D_{\#}}{D_{100}}\right)^m$	$\ln[F(D_{\#})] = m \ln(D_{\#}) - m \cdot \ln(D_{100})$
RRB $F(D_{\#}) = 1 - \exp\left(\left(\frac{D_{\#}}{D_{63,2}}\right)^m\right)$	$\ln[\ln[1 - F(D_{\#})]^{-1}] = m \ln(D_{\#}) - m \cdot \ln(D_{63,2})$
Sigmóide $F(D_{\#}) = \frac{1}{1 + \left(\frac{D_{50}}{D_{\#}}\right)^m}$	$\ln\left[\frac{1 - F(D_{\#})}{F(D_{\#})}\right] = -m \ln(D_{\#}) + m \cdot \ln(D_{50})$

Na FIGURA 5.2, são apresentadas as curvas para esses 3 modelos, com os respectivos ajustes, linearizações e coeficientes de correlação linear (R^2). A partir dessa figura, pode-se perceber que o maior coeficiente de correlação linear (R^2) foi obtido utilizando-se o modelo RRB. Dessa forma, pode-se dizer que este é o modelo que mais se ajusta à distribuição granulométrica obtida para o concentrado ustulado de zinco, objeto deste trabalho. Os parâmetros obtidos pelos ajustes lineares dos modelos GGS, RRB e Sigmoide para a distribuição granulométrica são mostrados na TABELA 5.6.

TABELA 5.6 - Parâmetros obtidos pelos ajustes lineares dos modelos GGS, RRB e Sigmóide para a distribuição granulométrica do concentrado ustulado de zinco.

Modelo	Parâmetro 1		Parâmetro 2	
GGS	m	0,8149	D ₁₀₀	91,12
RRB	m	1,0223	D _{63,2}	42,09
Sigmoide	m	1,3835	D ₅₀	19,67

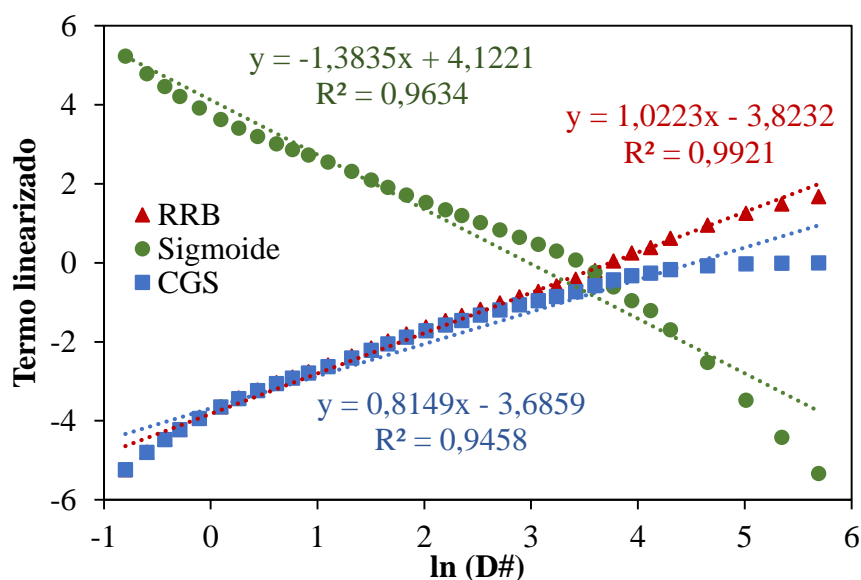


FIGURA 5.2 – Linearização dos modelos GGS, RRB e Sigmóide para a distribuição granulométrica do concentrado ustulado de zinco.

Alguns modelos não podem ser linearizados como é o caso do Log-Normal. Nesse caso, o modelo deve ser analisado utilizando-se o método dos mínimos quadrados. Ressalte-se que o mesmo método pode ser utilizado para avaliação dos 3 modelos anteriormente discutidos (GGS, RRB e Sigmóide). Na FIGURA 5.3, são mostrados os ajustes dos modelos de distribuição granulométrica aos dados experimentais, sendo as somas quadráticas das diferenças, $\Sigma(\text{valor experimental} - \text{valor modelo})^2$, apresentados na TABELA 5.7. Verifica-se que o modelo RRB foi, novamente, o que mais se ajustou aos dados experimentais, visto que foi o que apresentou a menor soma quadrática das diferenças.

TABELA 5.7 – Ajuste dos modelos de distribuição granulométrica aos dados experimentais.

Modelo	Parâmetro 1		Parâmetro 2		Soma quadrática das diferenças
GGS	m	0,526	D_{100}	158,92	0,070
RRB	m	1,022	$D_{63,2}$	41,65	0,009
Sigmóide	m	1,243	D_{50}	26,58	0,024
Log-Normal	σ	3,718	D_{50}	26,37	0,028

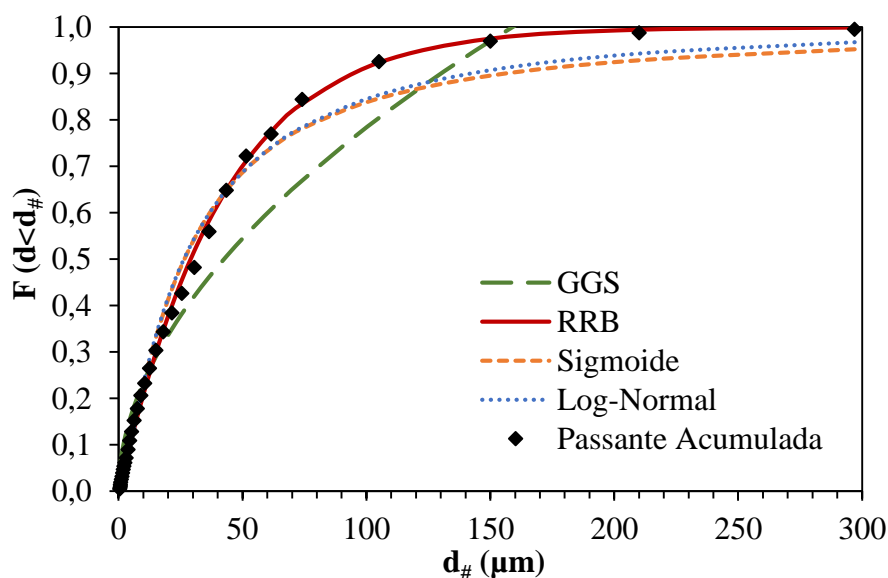


FIGURA 5.3 – Ajuste dos modelos de distribuição granulométrica aos dados experimentais.

Os valores dos parâmetros das equações dos modelos GGS e Sigmoide, obtidos pelo método dos mínimos quadrados e pelas linearizações são diferentes, o que se justifica pelo fato dessas equações não se adequarem aos dados experimentais.

Em vista do exposto, optou-se por utilizar o modelo RRB (Rosin-Rammler-Bennett) para descrever a distribuição dos diâmetros das partículas do concentrado ustulado de zinco utilizado. Conforme mostrado na TABELA 5.7, os valores obtidos para os parâmetros do modelo RRB foram: $m=1,022$ e $D_{63,2}=41,65\mu\text{m}$. Com esses parâmetros, as funções densidade (EQUAÇÃO (5.1)) e distribuição (EQUAÇÃO (5.2)) para a distribuição granulométrica do concentrado ustulado de zinco puderam ser determinadas.

Função Densidade

$$f(D_{\#}) = 0,0226 \cdot D_{\#}^{-0,022} \cdot \exp \left[- \left(\frac{D_{\#}}{41,65} \right)^{1,022} \right] \quad (5.1)$$

Função Distribuição

$$F(D_{\#}) = 1 - \exp \left[- \left(\frac{D_{\#}}{41,65} \right)^{1,022} \right] \quad (5.2)$$

A partir dessas equações, foram calculadas a média da distribuição ($\bar{\mu}=41,28\mu\text{m}$) e o coeficiente de variação ($CV=0,97$). Os valores obtidos estão próximos dos obtidos por Balarini (2009) para um concentrado ustulado de zinco de mesma origem do utilizado no presente trabalho ($44,0\mu\text{m}$ e $1,1$, respectivamente). Na FIGURA 5.4, é apresentado novamente o ajuste do modelo RRB aos dados experimentais, em um gráfico semi-log.

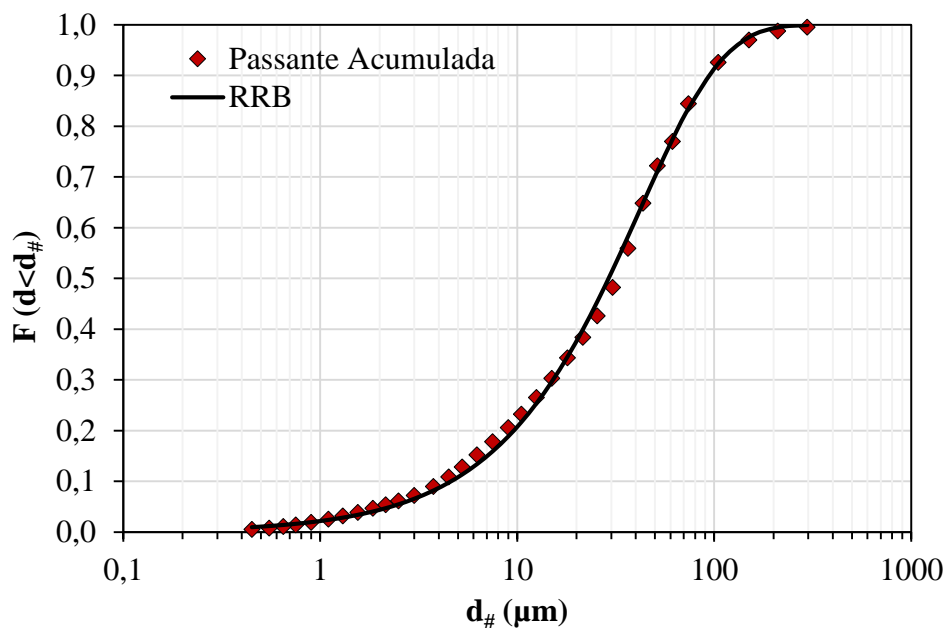


FIGURA 5.4 – Ajuste do modelo RRB a distribuição granulométrica do concentrado ustulado de zinco.

Utilizando as frações granulométricas obtidas após o peneiramento a úmido do concentrado ustulado de zinco foi, então, realizada a análise granuloquímica por meio da espectroscopia de absorção atômica (EAA). Os resultados são apresentados na FIGURA 5.5.

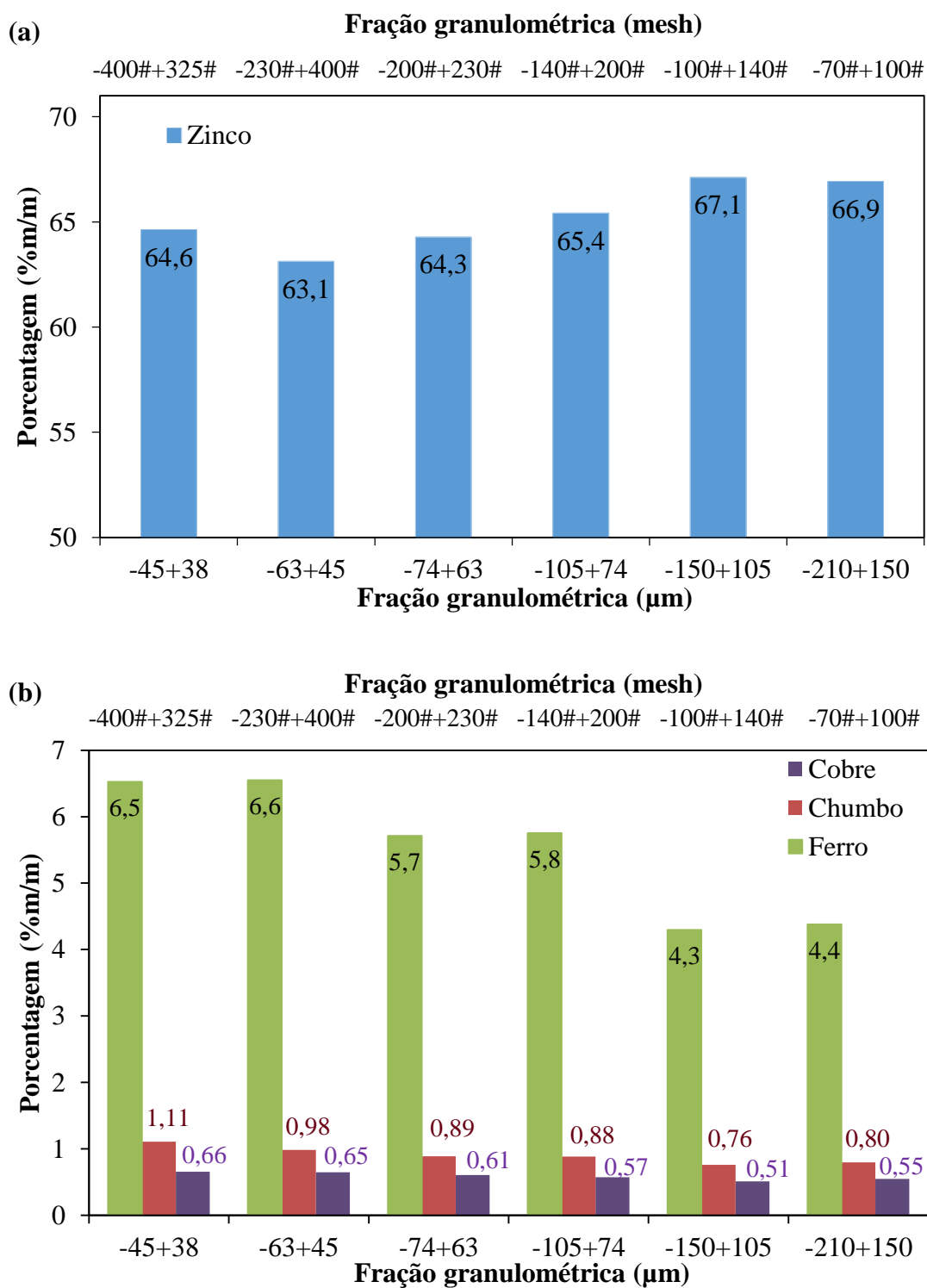


FIGURA 5.5 – Distribuição dos elementos (a) Zn, (b) Fe, Pb e Cu em diferentes frações granulométricas.

Observa-se, pela figura, que a distribuição de zinco não apresenta um padrão bem estabelecido em termos das faixas granulométricas, estando esses teores nas diversas

faixas entre 63 e 67%. Quanto ao ferro, cobre e chumbo, estes se concentram de forma discreta nas partículas menores. Balarini (2009) também não observou nenhum padrão de distribuição para o zinco. No entanto, assim como no presente trabalho, esse autor observou leve tendência do ferro e do cobre se concentrarem nas partículas menores.

5.2. Lixiviação Descontínua em Bancada

Inicialmente, são apresentados os resultados dos ensaios para determinação da velocidade de agitação adequada à lixiviação descontínua em bancada, e, em seguida, os efeitos de cada variável operacional nas extrações de zinco e ferro nos ensaios realizados com a velocidade de agitação estabelecida. Comparando-se os resultados obtidos experimentalmente aos gerados pelo modelo matemático proposto, é determinado o parâmetro de ajuste e feita a análise de sensibilidade do modelo proposto a partir de simulações realizadas a partir dele. Por fim, é discutida a validação do modelo.

5.2.1. Efeito da velocidade de agitação

Os resultados dos ensaios de lixiviação em batelada, realizados com diferentes velocidades de agitação, estão apresentados na TABELA 5.8. Foram realizadas duas séries de ensaios com a mesma razão molar ($\eta=1,0$), uma com a razão sólido/líquido de 50g.L^{-1} e outra com 150g.L^{-1} , o que implicou a utilização de concentrações iniciais de ácido (C_{A0}) de 0,5 e $1,5\text{ mol.L}^{-1}$, respectivamente. A duração de cada ensaio foi de 15 minutos.

TABELA 5.8 – Resultados dos ensaios de lixiviação em batelada com diferentes velocidades de agitação.

Razão Molar η	C_{A0} (mol.L ⁻¹)	Razão Sólido/Líquido (g.L ⁻¹)	Velocidade de Agitação (rpm)	$dX_{Zn}/dt _{t=0}$	X_{Zn}
1,0	0.50	50	500	1,50	0,83
			750	1,48	0,83
			1000	1,57	0,85
			1500	1,59	0,85
	1.50	150	500	1,55	0,85
			750	1,51	0,85
			1000	1,58	0,86
			1500	1,58	0,86

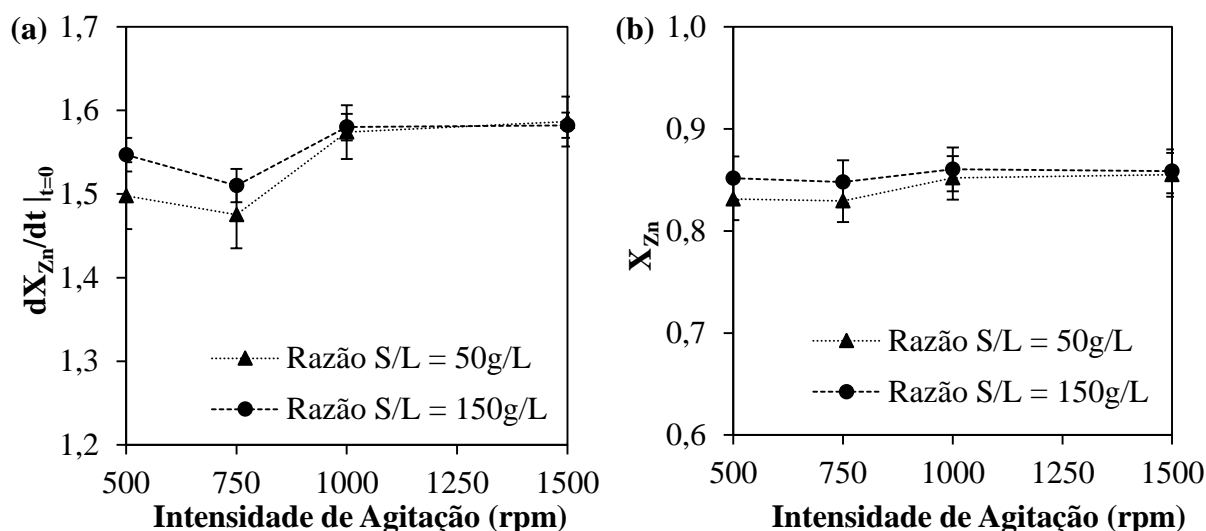


FIGURA 5.6 – (a) Derivada da taxa inicial da conversão de zinco e (b) conversão de zinco obtidas nos ensaios com diferentes intensidades de agitação.

Analisando-se a FIGURA 5.6a, pode ser observado que, apesar dos intervalos de confiança, a taxa inicial de lixiviação ($dX_{Zn}/dt|_{t=0}$) tem um pequeno aumento ao se elevar a velocidade de agitação de 750 para 1000rpm. Além disso, pode-se dizer que não há diferença significativa nos resultados obtidos com as velocidades de 1000 e 1500rpm. Esse fato é um indicio de que ao se aumentar a velocidade de agitação de 750 para 1000rpm, reduziu-se a resistência à transferência de massa na camada de fluido que circunda as partículas sólidas, uma vez que maiores intensidades de agitação levam a valores mais elevados para o número de Reynolds e a uma maior redução da espessura dessa camada de fluido (PROSSER, 1996). Dessa forma, ao se atingir a espessura mínima

dessa camada, aumentos sucessivos na velocidade de agitação não resultam em maiores taxas de reação, como observado nos ensaios com 1000 e 1500rpm.

Cabe ressaltar que na velocidade de 1500rpm, foi observada projeção de polpa para fora do reator. Além disso, as conversões de zinco obtidas no final dos ensaios (FIGURA 5.6b) foram bastante similares para todas as velocidades de agitação investigadas: $0,84 \pm 0,03$ e $0,85 \pm 0,02$ para as razões sólido/líquido de 50 e 150g.L^{-1} , respectivamente.

Balarini (2009) havia determinado 840rpm como a velocidade em que seriam eliminados os efeitos da transferência de massa na camada de fluido que circunda a partícula, porém o autor utilizou uma razão sólido/líquido de $0,5\text{g.L}^{-1}$, bastante inferior à praticada no presente trabalho (50 e 150g.L^{-1}). Em vista do exposto, optou-se por adotar a velocidade de agitação de 1000rpm como padrão para os ensaios seguintes de lixiviação em batelada.

5.2.2. Efeitos da razão molar (η) e da concentração inicial de ácido (C_{A0}) sobre a extração de zinco

Conforme apresentado no item 0, foram realizados ensaios de lixiviação com diferentes razões molares e concentrações iniciais de ácido. Analisando-se a EQUAÇÃO (4.3), uma vez fixados o volume de solução lixiviante (V) e a concentração inicial de ácido (C_{A0}), quanto maior o valor da razão molar (η), menor a massa de concentrado ustulado adicionada ao reator (m_{B0}) e, conseqüentemente, menor a razão sólido/líquido ($m_{B0}/V =$ massa de concentrado/volume de solução lixiviante).

$$\eta = \frac{b V C_{A0}}{a n_{B0}} = \frac{b V C_{A0}}{a m_{B0} T_{Zn} / MM_{Zn}} \quad (4.3)$$

Em vista disso, foram realizadas quatro séries de ensaios em triplicata, cada uma com uma concentração inicial de ácido sulfúrico (C_{A0}) fixa (0,1; 0,5; 1,0; $1,5\text{mol.L}^{-1}$), sendo variado o valor da razão molar (η) nos níveis 0,5, 1,0, 1,5 e 3,1, de forma a se estudar vários valores para a razão sólido/líquido (APÊNDICE A1). Os resultados completos são apresentados no APÊNDICE A1.1. Devido à grande quantidade de dados, a análise do efeito de cada variável sobre o sistema será apresentada, a seguir, com o detalhamento

dos resultados obtidos. Inicialmente, são mostradas as curvas de conversão (extração de zinco) em função do tempo e as derivadas primeiras da conversão de zinco no momento inicial da reação (taxa inicial da lixiviação = $dX_{Zn}/dt|_{t=0}$), que estão apresentadas na FIGURA 5.7 e FIGURA 5.8, respectivamente.

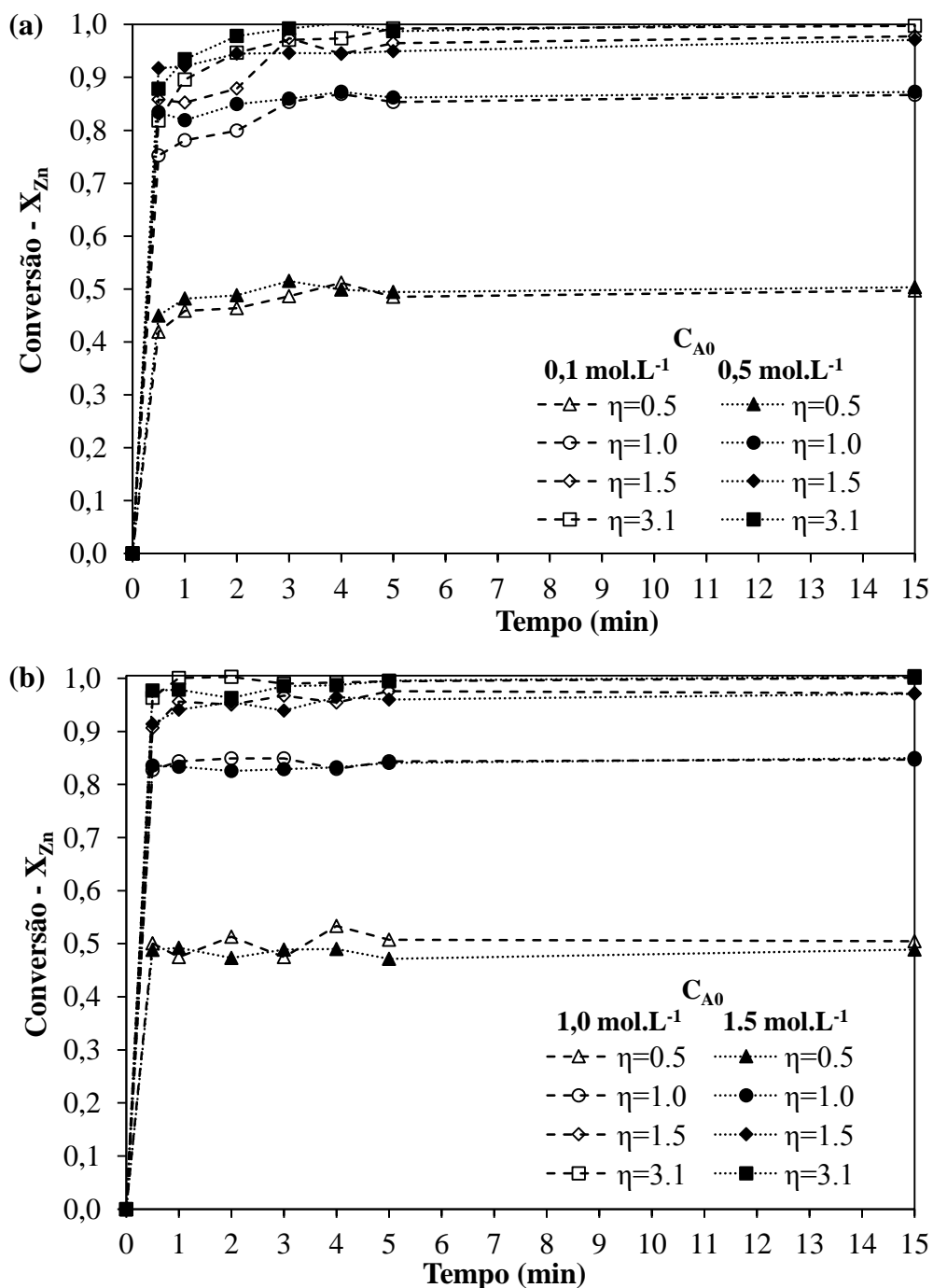


FIGURA 5.7 – Curvas de extração de zinco em função do tempo de lixiviação para as concentrações iniciais de ácido de (a) 0,1 e 0,5 mol.L⁻¹ e (b) 1,0 e 1,5 mol.L⁻¹.

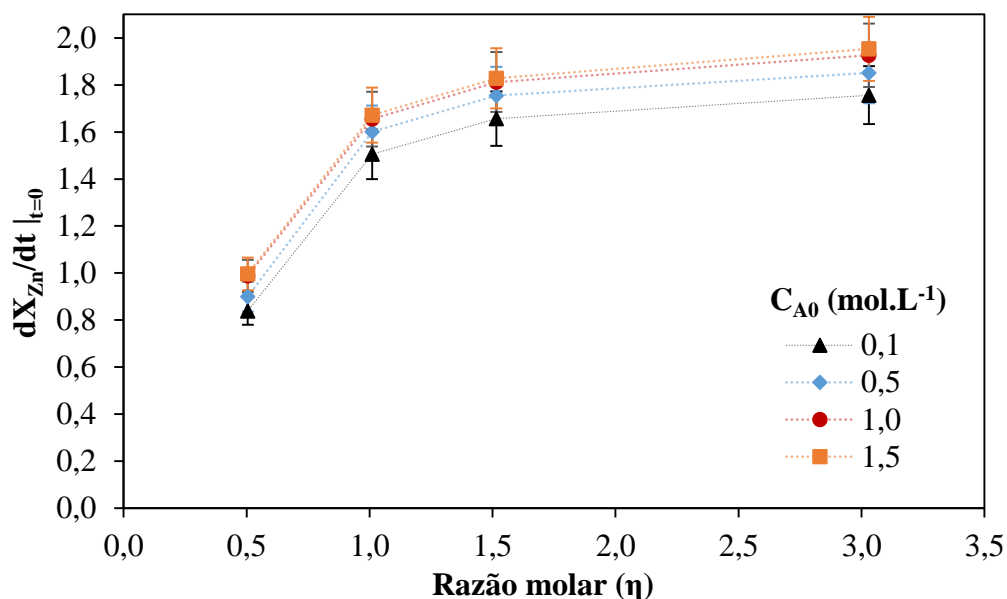


FIGURA 5.8 – Derivada primeira da conversão de zinco no instante inicial da reação (taxa inicial de lixiviação) em função da razão molar para diferentes concentrações iniciais de ácido.

A partir dessas figuras, pode ser observado que, independentemente da razão molar, as taxas iniciais de lixiviação para as concentrações iniciais de ácido de 1,0 e 1,5 mol.L⁻¹ são praticamente iguais, mas maiores do que as taxas obtidas para as concentrações iniciais de ácido de 0,1 e 0,5 mol.L⁻¹. Em outras palavras, a taxa inicial de reação foi dependente da concentração inicial de ácido, como esperado, uma vez que na maioria das reações de lixiviação, a taxa é função da concentração do agente lixiviante (reagente fluido) (GUPTA e MUKHERJEE, 1990; HABASHI, 1993).

Em relação à razão molar entre a zincita e o ácido sulfúrico adicionados ao reator (η), pode-se dizer que esta afetou significativamente a velocidade inicial da reação, conforme observado na FIGURA 5.8. Para $\eta < 1$, o ácido se torna o reagente limitante, sendo totalmente consumido, interrompendo, portanto, a reação, o que justifica os valores mais baixos obtidos para a velocidade inicial. Isto explica o aumento significativo da velocidade inicial da reação quando se eleva η de 0,5 para 1,0. Já quando se eleva a razão molar para de 1,0 para 1,5 e de 1,5 para 3,1, é observado um leve aumento da velocidade inicial de reação, pois há maior excesso de ácido sulfúrico, aumentando-se a disponibilidade desse reagente no sistema reacional.

Além disso, pode-se dizer que, assim como observado por Balarini (2009), a cinética de lixiviação do concentrado ustulado de zinco é bastante rápida, devido à grande quantidade de partículas muito finas (cerca de 60% abaixo de $38\mu\text{m}$), que são prontamente lixiviadas em soluções sulfúricas. Mesmo em condições pouco severas, temperatura de 40°C e concentrações moderadas de ácido, as conversões de zinco atingem patamares elevados após poucos minutos. Não são observadas diferenças significativas nas conversões de zinco entre 5 e 15 minutos de reação, quando são utilizadas concentrações iniciais de ácido de $0,1$ e $0,5\text{mol.L}^{-1}$, ou entre 1 e 15 minutos, quando são utilizadas concentrações iniciais de ácido de $1,0$ e $1,5\text{mol.L}^{-1}$.

Para se explicar o comportamento observado para as curvas de lixiviação, é necessário analisar os experimentos em função da razão molar utilizada em cada um deles. Quando uma razão molar menor do que a unidade é utilizada, um excesso de zincita em relação ao ácido sulfúrico é carregado no reator, como nos experimentos com $\eta=0,5$. Nesse caso, o ácido foi totalmente consumido nos primeiros segundos de reação (FIGURA 5.9). Conseqüentemente, o licor alcançou elevados valores de pH (FIGURA 5.10), independentemente da concentração inicial de ácido utilizada, e os íons sulfato (SO_4^{2-}), como era de se esperar, foram predominantes no licor final, conforme observado pelo diagrama de distribuição das espécies para o ácido sulfúrico (FIGURA 5.11). Sob essas condições, a conversão de zinco alcançou um patamar ($X_{\text{Zn}}\sim 0,5$), que é o valor teórico máximo considerando apenas a estequiometria da reação (EQUAÇÃO (3.51)). Conforme apresentado no diagrama Eh-pH do sistema Zn-Fe- H_2O (FIGURA 3.4), a solubilização da zincita (ZnO) deixa de ser termodinamicamente favorável em valores de pH próximos de 5,5. Além disso, independentemente da concentração inicial de ácido, praticamente não foi extraído ferro do concentrado ustulado, ficando ausente esse metal no licor (FIGURA 5.12). Isto indica que apenas a zincita foi solubilizada, pois, conforme apresentado no diagrama Eh-pH desse sistema (FIGURA 3.5), a dissolução da ferrita de zinco (ZnFe_2O_4) deixa de ser termodinamicamente favorável em valores de pH maiores que 4,5, aproximadamente.

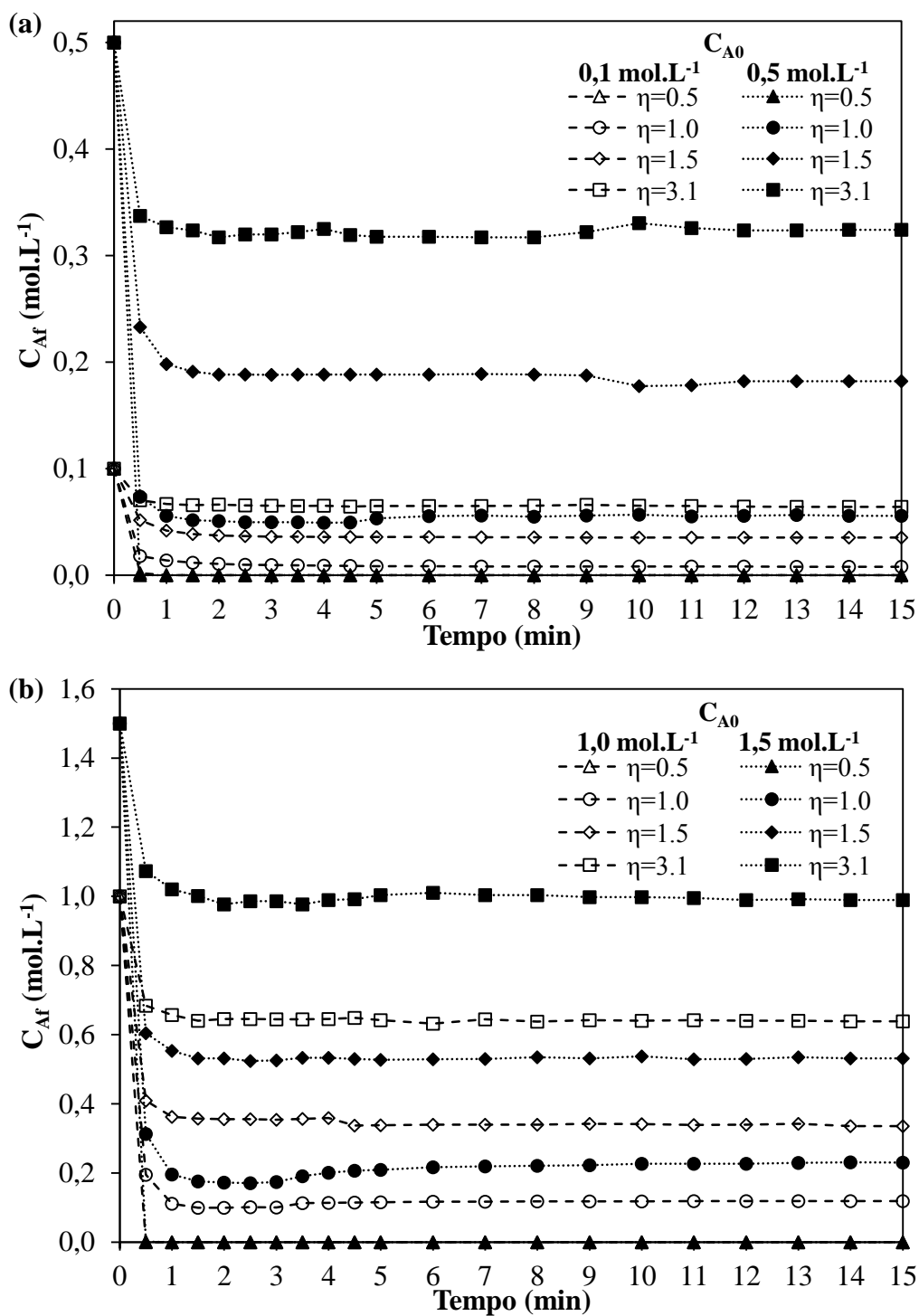


FIGURA 5.9 – Concentração de ácido no licor em função do tempo para as diferentes razões molares investigadas, utilizando-se as concentrações iniciais de ácido de (a) 0,1 e 0,5 mol.L⁻¹ e (b) 1,0 e 1,5 mol.L⁻¹.

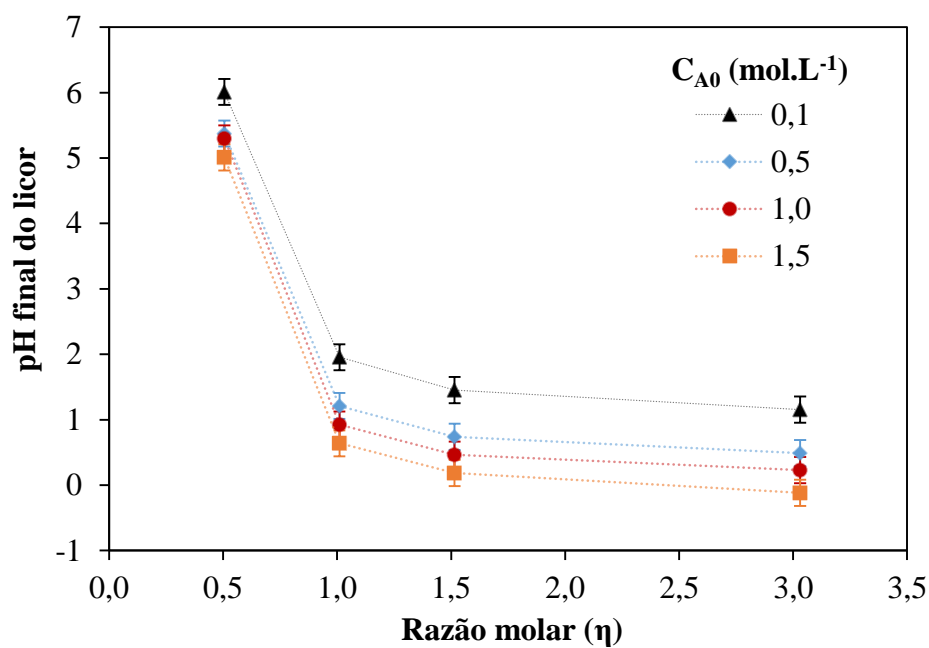


FIGURA 5.10 - Efeito da razão molar (η) e da concentração inicial de ácido (C_{A0}) no pH final do licor.

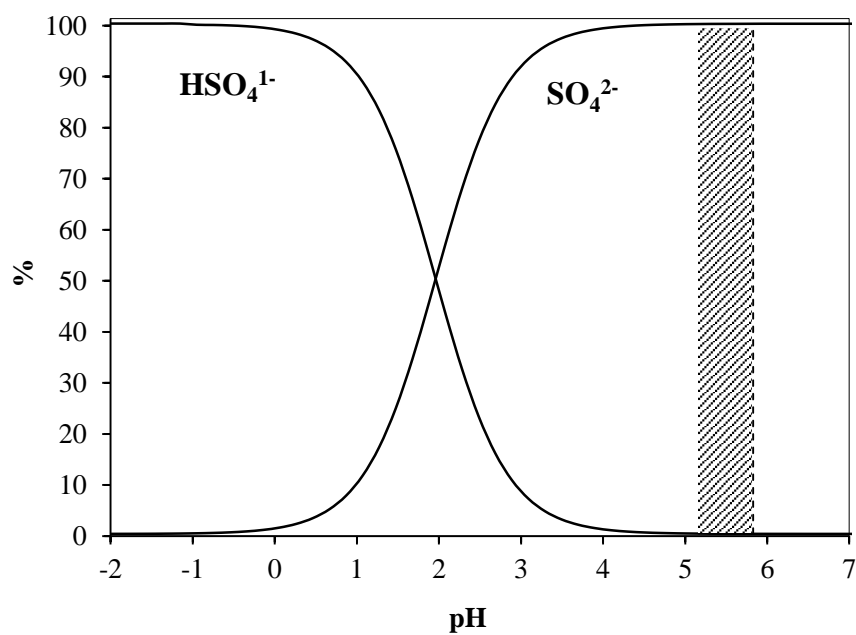


FIGURA 5.11 – Diagrama de distribuição das espécies para o ácido sulfúrico, destacando a condição final obtidas nos ensaios com razão molar de 0,5 (área hachurada).

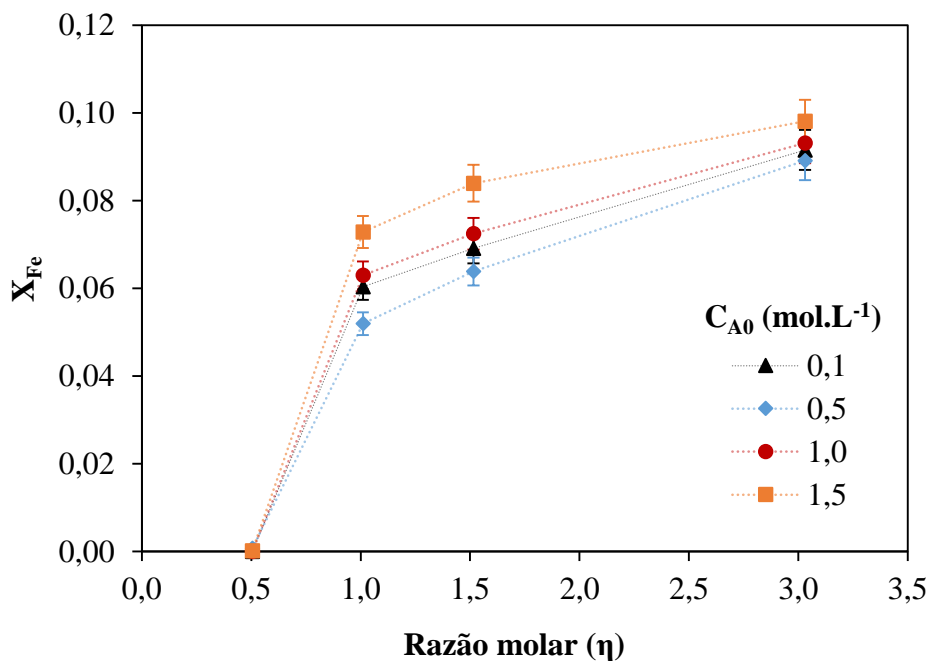


FIGURA 5.12 - Efeito da razão molar (η) sobre a extração de ferro para diferentes concentrações iniciais de ácido (C_{A0}).

Quando uma razão molar igual a um é utilizada, o ácido e a zincita são carregados ao reator em proporções estequiométricas. Nessa condição, considerando apenas o consumo de ácido, a conversão total deveria ser alcançada rapidamente, uma vez que a reação entre a zincita e o ácido sulfúrico é praticamente instantânea (BALARINI, 2009). No entanto, nos ensaios com $\eta=1,0$ (FIGURA 5.7), foi observada uma elevada taxa inicial de lixiviação, que levou a conversões de zinco de aproximadamente 80% em 30 segundos. Em seguida, para as concentrações iniciais de ácido de 0,1 e 0,5 mol.L⁻¹, uma taxa decrescente de lixiviação foi observada, a qual se tornou praticamente zero após 5 minutos de reação (FIGURA 5.7a). Para as concentrações iniciais de ácido de 1,0 e 1,5 mol.L⁻¹, após um minuto a taxa de lixiviação já pode ser considerada nula (FIGURA 5.7b). Apesar de a zincita e do ácido estarem em proporções estequiométricas quando a razão molar é um, a conversão total não foi alcançada, provavelmente, porque a força-motriz da lixiviação se reduz fortemente com o prosseguimento da reação, uma vez que cerca de 90% do agente lixiviante adicionado no início da lixiviação são consumidos no início da lixiviação, em que a taxa é bastante elevada (FIGURA 5.9).

Nos experimentos realizados com razão molar de 1,5, similarmente aos realizados com $\eta=1,0$, a conversão total de zinco deveria ter sido atingida. No entanto, foram observados valores em torno de 98% (FIGURA 5.13). A razão para esse fato é, provavelmente, a presença de outros minerais no concentrado ustulado de zinco, como a ferrita de zinco, a willemita e a esfalerita, que também reagem com o ácido sulfúrico e podem, de alguma forma, interferir no mecanismo de lixiviação da zincita. Além disso, esses minerais possuem cinéticas de lixiviação distintas da zincita, requerendo altas temperaturas, concentrações de ácido e/ou pressões para serem completamente lixiviadas (ELGERSMA et al., 1992; FILIPPOU e DEMOPOULOS, 1992; SCOTT e DONYINA e MOULAND, 1986; SOUZA et al., 2007). No entanto, conforme discutido anteriormente, os mecanismos de lixiviação não são foco do presente trabalho, e estas são apenas possíveis explicações para os resultados obtidos, sem prejuízo à validação do modelo matemático proposto.

Quando uma maior razão molar é utilizada, isso implica menores razões sólido/líquido e licores menos concentrados em íons metálicos. Nos ensaios com $\eta=3,1$, a conversão total foi alcançada (FIGURA 5.13), e a variação da concentração de ácido foi menor (FIGURA 5.9) do que para as outras razões molares investigadas, o que levou a menores aumentos no pH do licor (FIGURA 5.10). Nessas condições, mais ferro foi extraído (FIGURA 5.12), o que evidencia que uma maior fração da ferrita de zinco foi lixiviada.

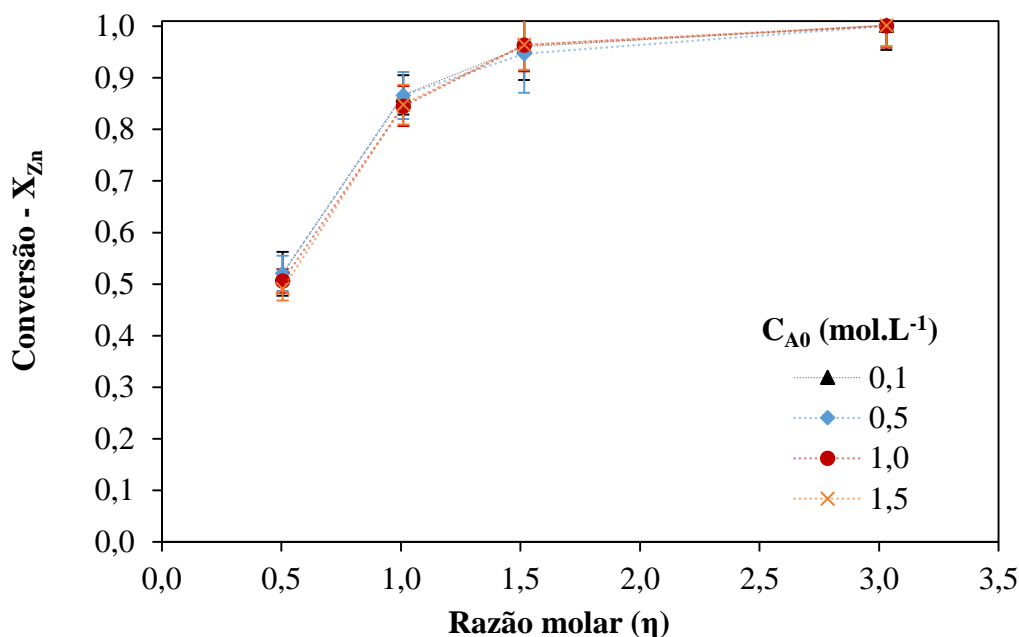


FIGURA 5.13 – Efeito da razão molar (η) na extração de zinco (X_{Zn}) para diferentes concentrações iniciais de ácido.

Em relação a conversão de zinco (X_{Zn}) obtida ao final de cada experimento (FIGURA 5.13), pode-se dizer o percentual de extração de zinco é muito mais afetado pela razão molar (η) do que pela concentração inicial de ácido (C_{A0}), como demonstrado anteriormente. Além disso, observa-se que, ao se utilizar a razão molar de 3,1, atingiu-se a conversão total. Porém, essa conversão foi calculada considerando apenas o zinco presente na forma de zincita, mas parte do zinco presente no concentrado ustulado está na forma de ferrita de zinco (Zn_2FeO_4), esfalerita (ZnS) e willemita (Zn_2SiO_4), minerais lixiviados somente em condições severas (altas temperaturas, concentrações de ácido e/ou pressões para serem completamente lixiviadas – item 3.2.2). Se fosse considerado o percentual total de zinco no concentrado ustulado, a conversão seria de aproximadamente 96%, valor bem próximo do máximo de 95% obtido por Balarini (2009) no estudo da lixiviação do concentrado ustulado de zinco, utilizando $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ de H_2SO_4 , temperatura de 30°C e granulometria (-150# + 200#).

5.2.3. Efeitos da razão molar (η) e da concentração inicial de ácido (C_{A0}) sobre a extração de ferro

Conforme discutido anteriormente, a ferrita de zinco possui cinética de lixiviação muito mais lenta do que a zincita (FILIPPOU e DEMOPOULOS, 1992). Termodinamicamente, a extração de ferro durante a lixiviação do concentrado ustulado de zinco depende de dois fatores, da solubilização da ferrita de zinco e da manutenção de um valor de pH tal que evite a precipitação de compostos de ferro. Conforme discutido anteriormente, e analisando-se o diagrama Eh-pH do sistema Fe-Zn-H₂O (FIGURA 3.5), a dissolução da ferrita de zinco é termodinamicamente favorável somente em valores de pH menores que 4,5. Além disso, em valores de pH mais elevados, pode haver a precipitação de várias espécies de ferro. Dessa forma, o valor do pH final do licor obtido em cada ensaio é de fundamental importância. Espera-se que nos ensaios em que o licor alcança valores de pH elevados, a solubilização do ferro seja baixa ou, caso ela ocorra, os íons de ferro precipitem e sejam removidos na filtração, juntamente como o concentrado ustulado não reagido.

Este foi o comportamento observado nos ensaios realizados (FIGURA 5.14). Analisando-se o efeito da razão molar (η) sobre a extração de ferro, observa-se que, para a razão molar de 0,5, não houve extração de ferro, pois o pH final do licor alcançou valores entre 5 e 6 (FIGURA 5.10). Já as razões molares maiores ou iguais a 1 resultaram, como esperado, em extrações de ferro entre 4 e 8%, valores ainda baixos, devido às temperaturas e concentrações de ácido brandas utilizadas. Conforme obtido por Filippou e Demopoulos (1992) e Çopur *et al.* (2004), o aumento da temperatura favorece fortemente a solubilização do ferro.

O efeito da concentração inicial de ácido (C_{A0}) pode ser mais bem observado na FIGURA 5.14. A partir desta, conclui-se que, com exceção da razão molar de 0,5, para uma mesma razão molar, a extração de ferro é levemente maior para concentrações iniciais de ácido mais elevadas. Apesar disso, o efeito da razão molar é muito mais significativo, sendo importante o seu controle nas plantas hidrometalúrgicas de produção de zinco para controlar a concentração de ferro no licor da lixiviação neutra. Conforme discutido

anteriormente, normalmente se utiliza excesso de concentrado ustulado de zinco ($\eta < 1$) na lixiviação neutra para garantir que o ferro permaneça na fase sólida.

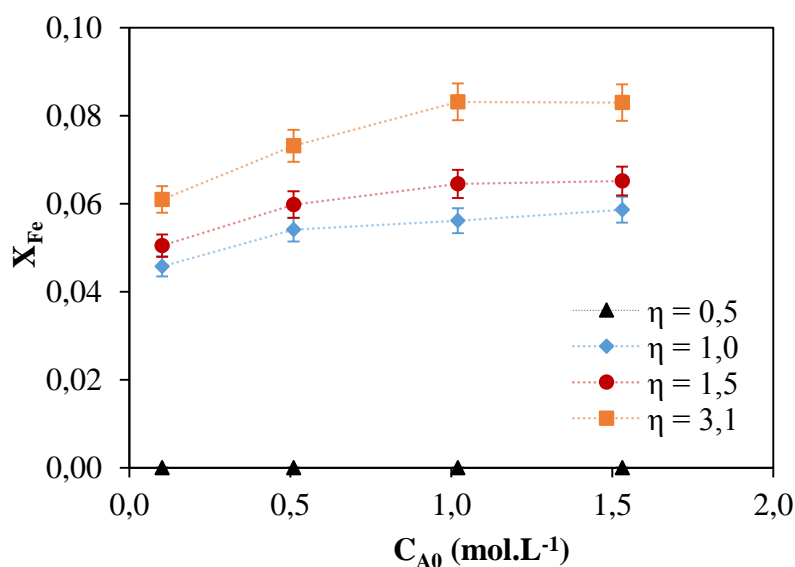
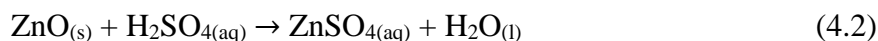


FIGURA 5.14 – Efeito da concentração inicial de ácido (C_{A0}) sobre a extração de ferro para diferentes razões molares (η).

5.2.4. Estimativa do parâmetro ajustável (α)

Conforme discutido no item 4.3, o zinco presente no concentrado ustulado se apresenta, majoritariamente, na forma de zincita (ZnO), mas os minerais esfalerita (ZnS), willemita (Zn₂SiO₄) e ferrita de zinco (ZnFe₂O₄) também estão presentes no concentrado. Esses minerais são apenas parcialmente lixiviados nas condições operacionais utilizadas no presente trabalho (item 4.4), pois requerem elevadas temperaturas, concentrações de ácido e/ou pressões para serem totalmente solubilizados (FILIPPOU e DEMOPOULOS, 1992; HABASHI, 1997). Para incorporar todos os minerais presentes no concentrado ustulado ao modelo, seria necessária uma quantificação precisa de cada um desses minerais, assim como o conhecimento de seus mecanismos de lixiviação e dos modelos matemáticos que os descrevem. Dada a complexidade em se incluir todos os minerais presentes no concentrado ustulado no modelo, apenas a reação entre a zincita e o ácido sulfúrico (EQUAÇÃO (4.2)) foi considerada nas equações do consumo de ácido

(EQUAÇÃO (3.51)), da razão molar (EQUAÇÃO (4.3)) e do cálculo da conversão de zinco (EQUAÇÃO (4.5)).



$$C_{Af}(t) = C_{A0} \left(1 - \frac{X(t)}{\eta} \right) \quad (3.51)$$

$$\eta = \frac{n_{A0}}{n_{B0}} = \frac{VC_{A0}}{n_{B0}} = \frac{VC_{A0}}{m_{B0} T_{\text{ZnO}} / MM_{\text{ZnO}}} \quad (4.3)$$

$$X_{\text{Zn}} = \frac{m_{\text{Zn},t}}{m_{\text{Zn},0}} = D \frac{V(C_{\text{Zn},f} - C_{\text{Fe},f}/2) [Li]_0}{m_{B0} T_{\text{ZnO}} [Li]_A} \quad (4.5)$$

Além disso, conforme discutido nos itens anteriores, o excesso ou a falta de ácido sulfúrico não são suficientes para explicar o porquê de, em alguns casos, a conversão total da zincita não ser alcançada. Além da redução significativa da força-motriz da lixiviação devido ao consumo do agente lixiviante (ácido sulfúrico) com o prosseguimento da reação, outros fenômenos podem também estar interferindo no mecanismo de lixiviação da zincita. Entre eles, podem ser citadas as interações dos íons presentes no licor com a superfície sólida (FILIPPOU e DEMOPOULOS, 1992; LARBA et al., 2013) e interferências causados pelos demais minerais do concentrado ustulado. No entanto, a comprovação dessas hipóteses demandaria experimentos adicionais e estudos mais aprofundados. Como esse não é o foco do presente trabalho, adicionou-se um parâmetro ajustável (α) à EQUAÇÃO (4.1), de forma que as conversões finais de zinco (X_{Zn}) experimentais e geradas pelo modelo convergissem.

$$v(D) = \frac{dD}{dt} = -\frac{2}{\rho_s} [k_s C_{Af} - \alpha(C_{A0} - C_{Af})] \quad (4.1)$$

Para se determinar o valor do parâmetro α , inicialmente considerou-se que, no período em que a conversão de zinco se manteve constante (patamar), a taxa de lixiviação era igual a zero. Essa consideração é razoável, uma vez que, em todos os experimentos, a conversão

se manteve praticamente inalterada após os 5 minutos iniciais de reação (FIGURA 5.7). Dessa forma, pode-se dizer que entre 5 e 15 minutos, a velocidade $v(\mathbf{D})$ é igual a zero. Então, combinando-se as EQUAÇÕES (4.1), (3.51) e (4.3), a conversão teórica máxima (X_{Zn}^{Max}) pode ser dada pela EQUAÇÃO (5.3).

$$X_{Zn}^{Max} = \eta \left(1 - \frac{\alpha}{k_S + \alpha} \right), \quad 0 \leq X_{Zn}^{Max} \leq 1 \quad (5.3)$$

Nessa equação, todos os parâmetros são conhecidos, exceto α , que foi obtido pelo método dos mínimos quadrados (EQUAÇÃO (5.4)), no qual minimizou-se, por procedimento iterativo, a soma quadrática dos resíduos (SQ_E) entre as conversões máximas considerando o modelo (X_{Zn}^{Max}) e as conversões finais obtidas nos ensaios de lixiviação (X_{Zn}).

$$SQ_E = \sum (X_{Zn} - X_{Zn}^{Max})^2 \quad (5.4)$$

Portanto, um valor de $5,5 \times 10^3 \mu\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$ foi obtido para o parâmetro α , com um valor mínimo da soma quadrática dos resíduos de 0,05, o que confirma que a equação utilizada está matematicamente em acordo com os dados experimentais. Utilizando o valor estimado de α , foram calculadas as conversões de zinco (FIGURA 5.15) e as concentrações finais de ácido no licor (FIGURA 5.16). Como pode ser observado nessas figuras, houve uma boa correspondência entre os valores experimentais e os calculados pelo modelo.

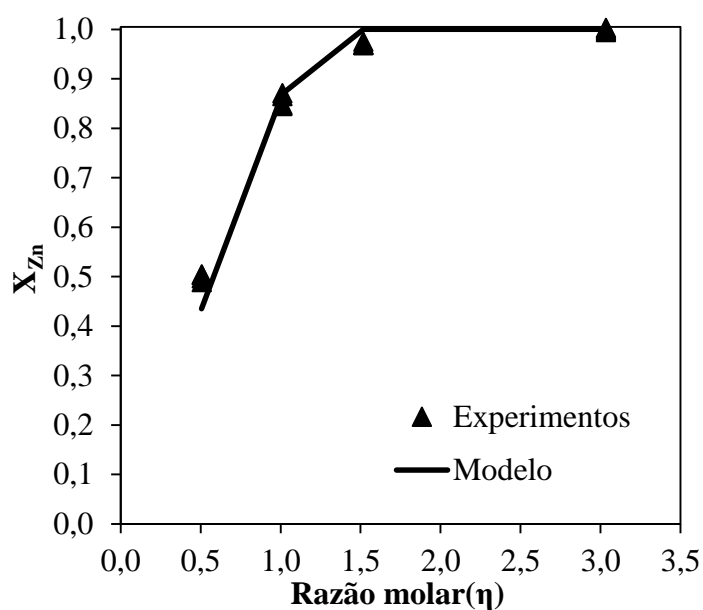


FIGURA 5.15 – Conversões de zinco calculadas pelo modelo e obtidas experimentalmente.

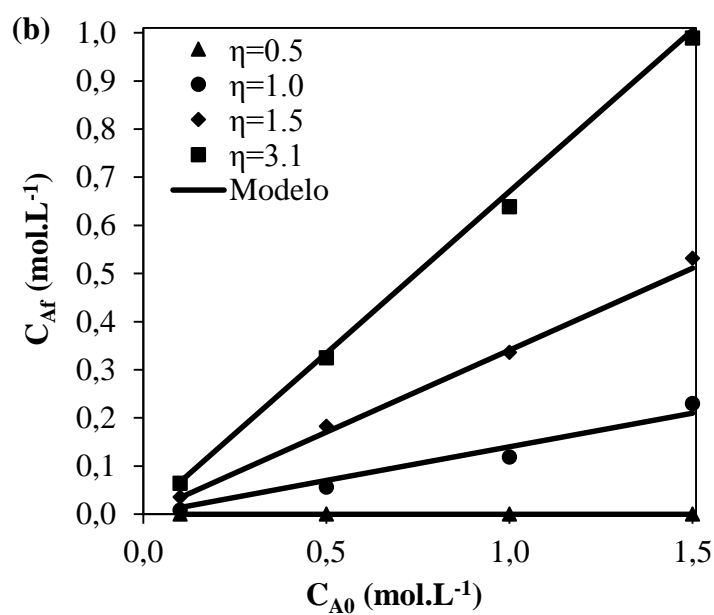


FIGURA 5.16 - Concentração final de ácido (C_{Af}) obtida experimentalmente e calculada para várias razões molares (η).

5.2.5. Análise de sensibilidade do modelo

Uma análise de sensibilidade utiliza o modelo para avaliar o efeito da alteração de um parâmetro operacional no desempenho do reator. Ela é útil no projeto de plantas e na predição de problemas enfrentados em sua operação. Além disso, a análise de sensibilidade permite verificar se o modelo é realista (CRUNDWELL, 2000; DUEÑAS DÍEZ *et al.*, 2006). Dessa forma, utilizou-se o modelo proposto para simular o efeito de vários parâmetros sobre a extração de zinco. Para tanto, foram utilizados os parâmetros cinéticos determinados para o concentrado ustulado de zinco (TABELA 5.9) e o modelo RRB para a distribuição de tamanhos de partículas que o constituem.

Inicialmente, estudou-se o efeito do diâmetro médio das partículas. Como mostrado na FIGURA 5.17a, mantendo a covariância (σ/μ) constante, a redução do diâmetro médio aumenta a taxa de lixiviação. Este é um resultado comum obtido nos estudos de lixiviação, uma vez que partículas pequenas possuem maior área superficial específica e apresentam um maior grau de liberação mineral do que partículas grandes (FREE, 2013; GUPTA e MUKHERJEE, 1990). A partir da mesma figura, pode ser observado que o tempo necessário para se alcançar um mesmo valor de conversão aumenta com o diâmetro médio das partículas, como era de se esperar para uma cinética cuja etapa controladora é a reação química (PROSSER, 1996).

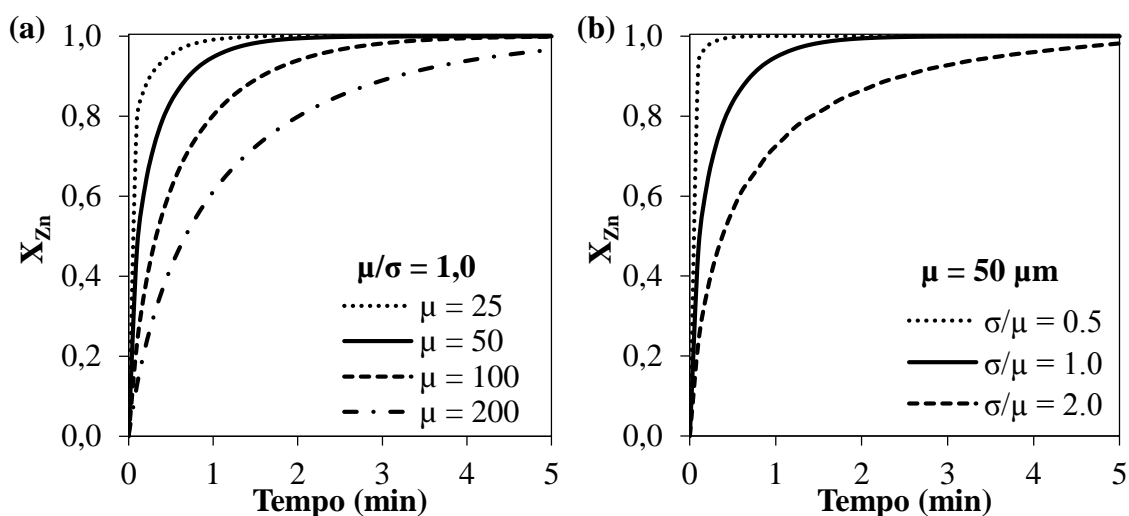


FIGURA 5.17 – Efeitos (a) do diâmetro médio das partículas e (b) da covariância sobre a conversão de zinco. Parâmetros da simulação: $\eta=2,0$, $C_{A0}=0,5\text{mol.L}^{-1}$.

A influência da polidispersão do tamanho de partículas, representada pela covariância (σ/μ), ou coeficiente de variação, é mostrada na FIGURA 5.17b. Como reportado por LeBlanc & Fogler (1989) e Crundwell (2013), há um aumento do tempo gasto para se alcançar o mesmo valor de conversão em sistemas de partículas com maior polidispersão de tamanhos, mas com mesmo diâmetro médio. Esse fato se justifica, pois, quando se eleva a covariância, ambas as frações, a de partículas finas e a de partículas grossas, aumentam. A maior quantidade de partículas finas aumenta a taxa inicial de conversão, uma vez que essas são prontamente lixiviadas (FIGURA 5.17a). Após a dissolução dessas, a taxa de conversão sofre uma desaceleração considerável, devido à grande quantidade de partículas grossas.

Na FIGURA 5.18, é apresentado o efeito da constante de velocidade da reação (k_s) sobre a extração de zinco. Pode ser observado que para constantes maiores do que $10.000\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$, esse parâmetro praticamente não afeta mais a extração de zinco. Constantes de velocidade menores do que esse valor não são esperados, uma vez que a lixiviação em ácido sulfúrico do concentrado ustulado de zinco é bastante rápida mesmo em condições brandas de temperatura (BALARINI, 2009; NAPO *et al.*, 2011). A temperatura é o principal fator que afeta a constante de velocidade, mas, pelo resultado obtido, não se justificaria, a princípio, a utilização de temperaturas muito elevadas para acelerar a lixiviação do concentrado ustulado de zinco.

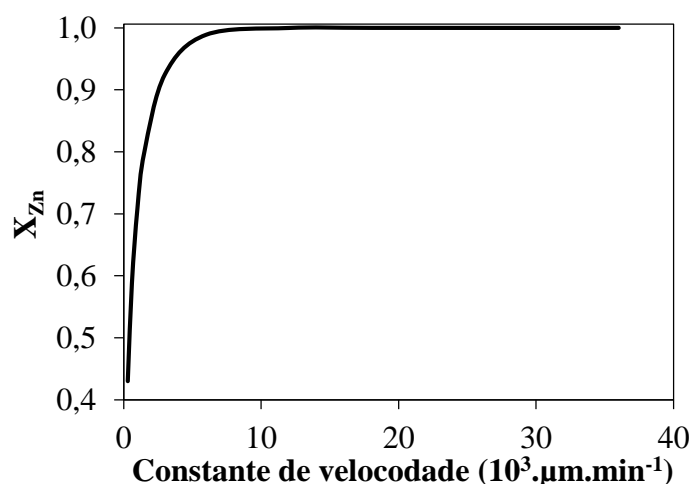


FIGURA 5.18 – Efeito da constante de velocidade sobre a conversão. Parâmetros da simulação: $\eta=2,0$, $CA_0=0,5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\mu=50$, $\sigma/\mu=1,0$, tempo de reação=5min.

A influência da razão molar (η) sobre a conversão de zinco e sobre a concentração de ácido está apresentada na FIGURA 5.19. Observa-se que, quando há um excesso de zinco em relação ao ácido sulfúrico ($\eta < 1,0$), o ácido é totalmente consumido (FIGURA 5.19b) e a reação interrompe-se antes da total solubilização do zinco (FIGURA 5.19a). No caso em que o zinco e o ácido estão em proporções estequiométricas ($\eta = 1$), a conversão estabiliza-se em um patamar menor do que a unidade, conforme previsto pela EQUAÇÃO (5.3). Aumentando-se o excesso de ácido, como no teste com $\eta = 2$, a conversão total é atingida. Para razões molares acima de 5, a variação da concentração de ácido sulfúrico é menor e, por esse motivo, ela pode ser considerada praticamente constante (FIGURA 5.19b). Nesses casos, não se justifica aumentar mais a razão molar, uma vez que as razões molares de 5 e 10 apresentaram praticamente as mesmas taxas de reação. Resultados similares foram reportados por outros autores (BALARINI, 2009; GIONA et al., 2002; HERBST, 1979).

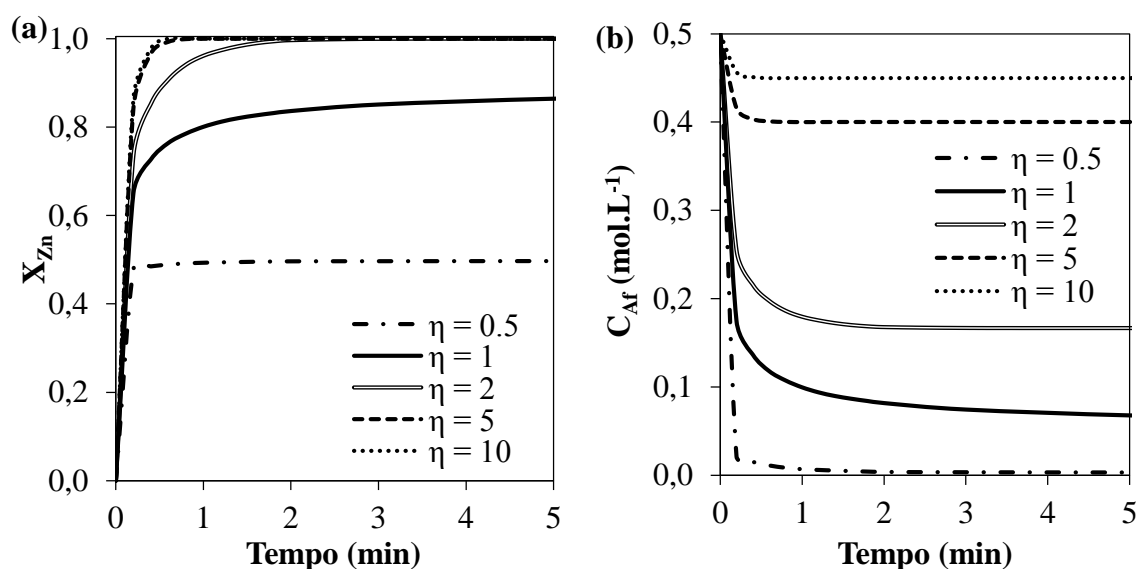


FIGURA 5.19 – Efeito da razão molar (a) sobre a conversão de zinco e (b) sobre a concentração de ácido. Parâmetros da simulação: $\mu=50$, $\sigma/\mu=1,0$, $C_{A0}=0,5\text{mol.L}^{-1}$.

Em relação ao efeito da concentração inicial de ácido (C_{A0}) sobre a taxa de lixiviação, pode-se dizer que concentrações mais elevadas de ácido aumentam a taxa de reação (FIGURA 5.20). Essa influência é mais significativa para concentrações menores do que $0,5\text{mol.L}^{-1}$, uma vez que, para valores mais elevados, a conversão máxima é atingida rapidamente. Experimentalmente, taxas de reação dependentes da concentração de ácido

foram observadas por outros autores para a lixiviação de concentrados de zinco (ÇOPUR *et al.*, 2004; SOUZA *et al.*, 2007).

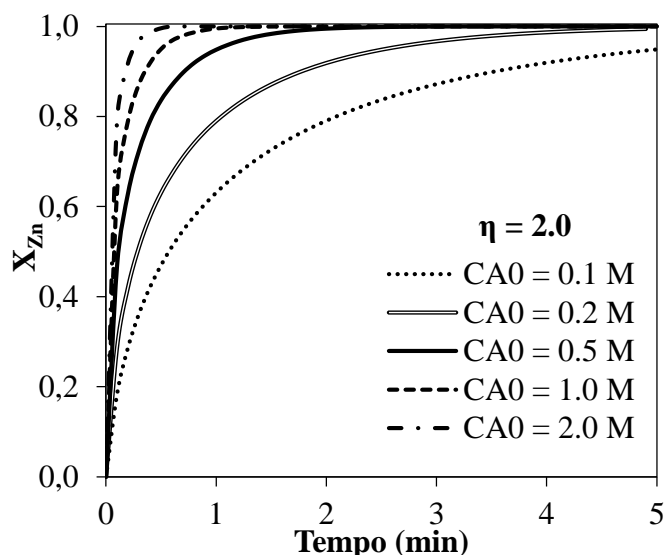


FIGURA 5.20 - Efeito da concentração inicial de ácido sobre a conversão de zinco. Parâmetros da simulação: $\mu=50$, $\sigma/\mu=1,0$, $\eta=2$.

A análise de sensibilidade para o modelo do Balanço Populacional foi feita para diferentes parâmetros operacionais (tamanho médio de partícula, polidispersão das partículas, constante de velocidade, concentração inicial de ácido e razão molar entre o ácido sulfúrico e a zincita). Há uma boa concordância entre os resultados obtidos e os encontrados por outros autores em estudos cinéticos e também de modelagem da lixiviação. Em vista do exposto, pode-se dizer que os resultados obtidos evidenciam que o modelo é realista ao descrever a lixiviação do concentrado ustulado de zinco.

5.2.6. Validação do modelo

O modelo do balanço populacional para a lixiviação de concentrado ustulado de zinco foi, inicialmente, desenvolvido por Balarini (2009), mas nenhuma validação experimental foi realizada. Esse modelo foi retomado no presente trabalho (item 4.3) e, em vista dos resultados experimentais obtidos, foi aprimorado. Dessa forma, substituiu-se a EQUAÇÃO (3.42), da taxa de variação do diâmetro das partículas com o tempo ($v(\mathbf{D})$), pela EQUAÇÃO (4.1), que possui um parâmetro ajustável (α).

Dessa forma, com o intuito de se validar o modelo proposto, os resultados obtidos nos ensaios de lixiviação descontínua em bancada foram comparados aos resultados gerados pelo modelo, utilizando-se os parâmetros mostrados na TABELA 5.9.

TABELA 5.9 – Parâmetros utilizados no equacionamento do balanço populacional para a lixiviação do ustulado de zinco.

Origem	Parâmetro	Valor
Cinética (BALARINI, 2009)	Modelo	Conversão Progressiva
	Etapa Controladora	Reação Química
	k_s	$1,8 \times 10^4 \mu\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$
Dados Experimentais	α	$5,5 \times 10^3 \mu\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$
Propriedades da Espécie Sólida	Teor de ZnO no concentrado ustulado	76,1% m/m
	Densidade molar (ρ_B)	$69,2 \text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$
Análise Granulométrica	Modelo	RRB
	$D_{63,2}$	$41,65 \mu\text{m}$
	m	1,022
	D_{mim}	$0,1 \mu\text{m}$
	D_{max}	$297 \mu\text{m}$

Na FIGURA 5.21 e FIGURA 5.22, são apresentados os perfis, calculados e experimentais, de conversão de zinco (X_{Zn}) e de concentração de ácido sulfúrico no licor (C_{AF}), em função do tempo, para as diferentes condições de razão molar (η) e concentração inicial de ácido (C_{A0}) investigadas.

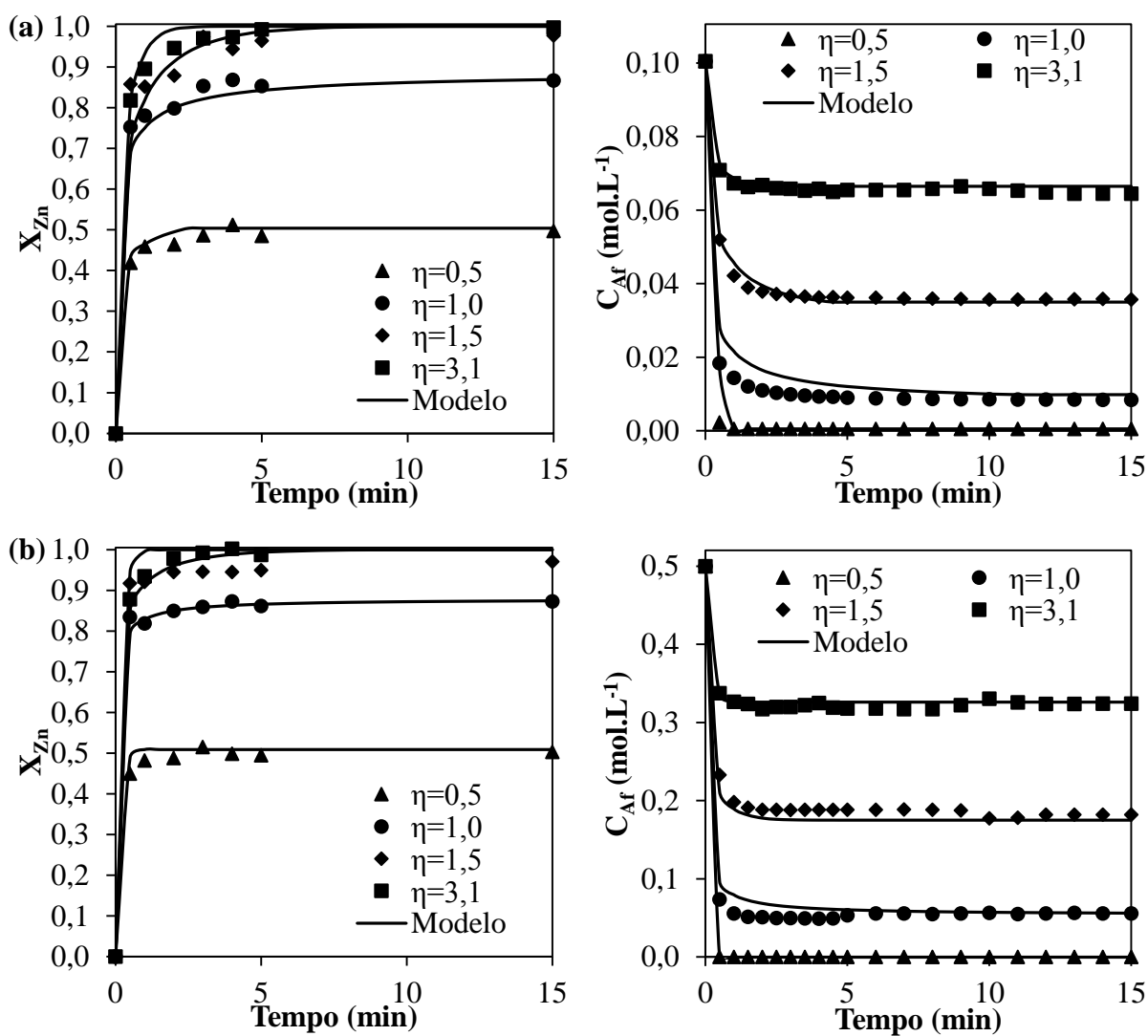


FIGURA 5.21 - Comparação dos dados gerados pelo modelo proposto com os dados obtidos experimentalmente para a concentração inicial de ácido de (a) 0,1mol.L⁻¹ e (b) 0,5mol.L⁻¹.

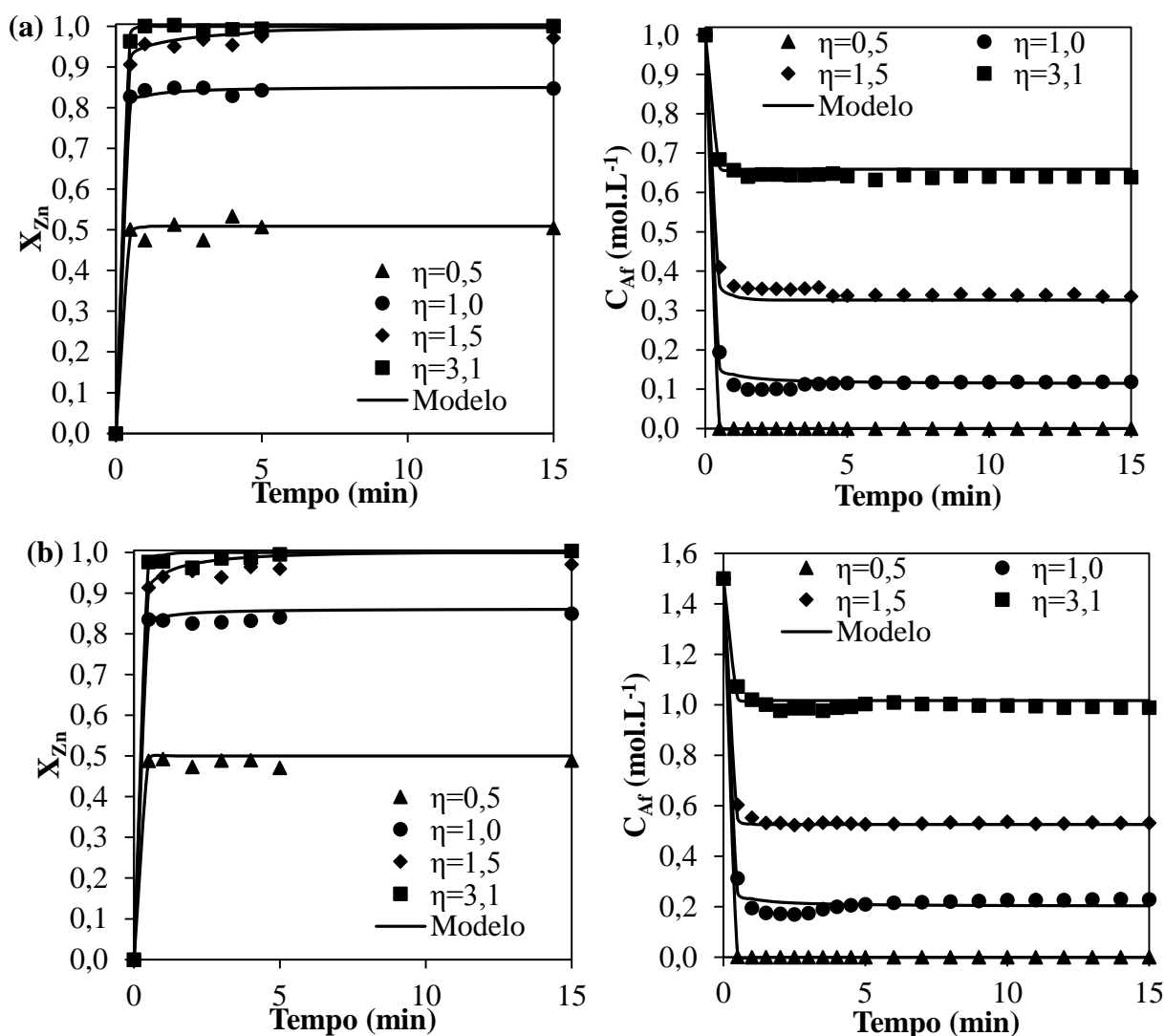


FIGURA 5.22 – Comparação dos dados gerados pelo modelo proposto com os dados obtidos experimentalmente para a concentração inicial de ácido de (a) $1,0\text{mol.L}^{-1}$ e (b) $1,5\text{mol.L}^{-1}$.

A partir dessas figuras, pode-se observar que, nos primeiros minutos da lixiviação, há um maior desvio entre os valores gerados pelo modelo e os dados experimentais para a concentração de ácido no licor. O motivo é a grande quantidade de partículas muito pequenas no concentrado ustulado, que são prontamente lixiviadas ao entrarem em contato com a solução sulfúrica, conforme relatado por Balarini (2009). Dessa forma, nos minutos iniciais da lixiviação, ocorre uma variação brusca nas concentrações de ácido, cujo medidor de pH não é capaz de acompanhar, devido ao elevado tempo de resposta do mesmo.

Conforme discutido no item 5.2.2, o efeito da razão molar (η) sobre a cinética da reação é muito maior do que o efeito da concentração inicial de ácido (C_{A0}), pois a razão molar determina quão rápida e em que extensão a concentração de ácido vai ser reduzida e desacelerar a reação de lixiviação. Analisando-se a FIGURA 5.21 e a FIGURA 5.22, pode-se dizer que o modelo foi capaz de reproduzir o efeito da razão molar na lixiviação do concentrado ustulado de zinco.

Com o objetivo de se verificar, estatisticamente, a validade do modelo, foram calculadas as somas quadráticas dos erros ($SQ_E = \sum(y^{exp} - \hat{y})^2$) entre os valores gerados pelo modelo (\hat{y}) e os valores experimentais (y^{exp}), conforme apresentado na TABELA 5.10.

TABELA 5.10 – Verificação estatística do modelo proposto. Dados agrupados pela concentração inicial de ácido utilizada em cada série de testes.

Soma Quadrática dos Erros (SQ _E)					
C_{A0} (mol.L-1)	X_{Zn}	C_{Af}	Razão Molar (η)	X_{Zn}	C_{Af}
0,1	0,040	0,001	0,5	0,009	0,001
0,5	0,024	0,005	1,0	0,012	0,024
1,0	0,006	0,017	1,5	0,043	0,014
1,5	0,011	0,030	3,1	0,016	0,016

Os excelentes valores obtidos para as somas quadráticas dos erros comprovam a acurácia do modelo de Balanço Populacional proposto, sendo este capaz de descrever o comportamento da conversão de zinco e da concentração de agente lixiviante (H₂SO₄) em função do tempo na lixiviação sulfúrica do concentrado ustulado e zinco. Esse resultado confirma que o equacionamento do Balanço Populacional é bastante robusto e o mais indicado na literatura para modelagem de sistemas multiparticulados (CRUNDWELL e BRYSON, 1992). De forma similar à realizada no presente trabalho, o Balanço Populacional foi utilizado com sucesso em outros sistemas, como na dissolução de manganês em meio clorídrico (LEBLANC e FOGLER, 1989) e na lixiviação em batelada de calcopirita em sulfato férrico (HERBST, 1979).

Em vista dos resultados obtidos, pode-se afirmar que o modelo proposto foi validado e que ele incorpora os principais fenômenos que ocorrem durante a lixiviação do concentrado ustulado de zinco em meio sulfúrico, comprovando que ele também é realista.

5.3. Distribuições de Tempos de Residência para a Planta Piloto de Lixiviação

Com o objetivo de se determinar as distribuições de tempos de residência (DTR) nos reatores da planta piloto de lixiviação, e, assim, conhecer e modelar os padrões de escoamento desses reatores, foram realizados os ensaios descritos no item 4.5, cujos resultados estão apresentados na sequência.

5.3.1. Avaliação dos traçadores

Inicialmente, avaliou-se o método mais adequado para determinação da distribuição de tempos de residência (DTR) nos reatores da planta piloto de lixiviação. O primeiro método avaliado foi a medida da condutividade da água, utilizando KCl como traçador. Para tanto, foi realizado um experimento do tipo degrau positivo, utilizando-se um reator da planta piloto. No entanto, não foram obtidos resultados coerentes, pois o tempo de resposta do condutivímetro era muito maior do que o tempo em que as mudanças na condutividade da corrente de saída ocorriam após a injeção do KCl. Além disso, devido ao fluxo na corrente de saída, o valor de condutividade medido apresentou grandes oscilações. Dessa forma, descartou-se a medida da condutividade para a determinação da DTR.

Em seguida, avaliou-se a utilização dos íons Li^+ e H^+ como traçadores. Foi realizado, portanto, um experimento do tipo degrau positivo em um reator da planta, com vazão volumétrica de alimentação $0,41\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ e velocidade de agitação de 500rpm. Foram retiradas amostras da corrente de saída, as quais foram armazenadas para serem analisadas por EEA e para determinação da concentração de lítio e para determinação da concentração de íons hidrônio pela medida do pH. Também foi registrado continuamente o valor do pH da corrente de saída utilizando-se o medidor de pH. A partir da EQUAÇÃO

(3.44), foram calculadas as funções de DTR por esses três métodos. As curvas DTR obtidas foram comparadas à função DRT de um reator de mistura perfeita, conforme mostrado na FIGURA 5.23.

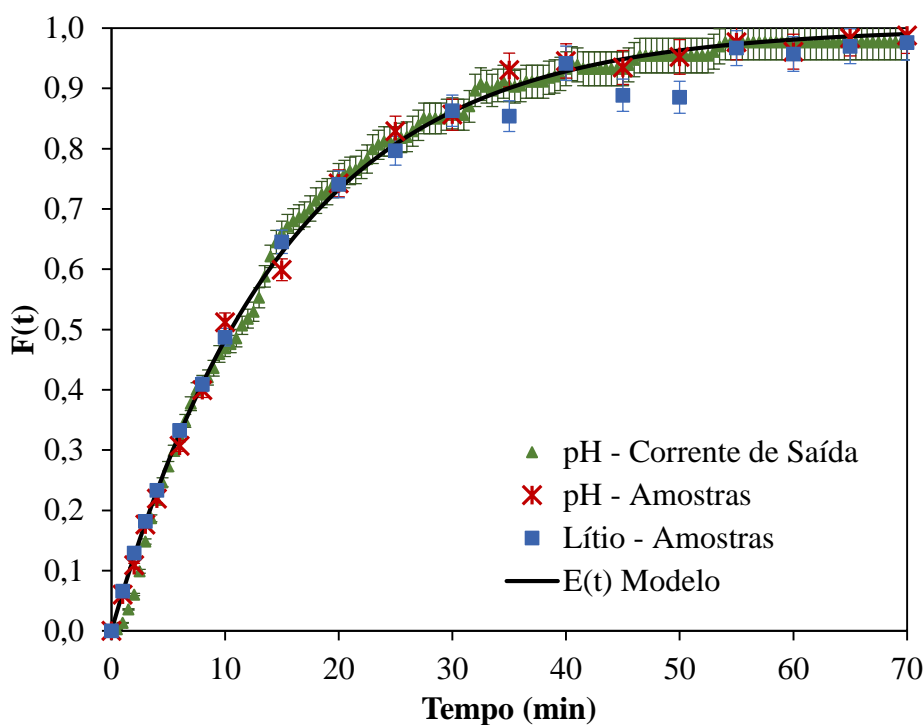


FIGURA 5.23 – Comparação entre diferentes traçadores e métodos de medição.

Foram calculados o tempo de residência médio e a variância para as funções DTR obtidas em cada um dos métodos utilizados, conforme mostrado na TABELA 5.11. Considerando-se a variabilidade experimental (o ensaio com a medida do pH na corrente de saída foi realizado em triplicata, sendo encontrado um desvio padrão de 0,56), não foi observada diferença significativa entre as distribuições obtidas. Dessa forma, pode-se afirmar que os métodos são equivalentes. Observa-se, ainda, que a DTR obtida com a medição do pH da corrente de saída apresentou a menor variância, pois, apesar do maior ruído nas leituras, este é compensado pelo maior número de pontos amostrais.

TABELA 5.11 – Comparação entre diferentes traçadores e métodos de medição.

Método	τ_M Tempo de Residência Médio (min)	τ_M/τ	σ^2 Variância	σ/τ_M Coeficiente de Variação
pH - Corrente de Saída	15,22	1,04	110,6	0,69
pH - Amostras	15,09	1,03	142,6	0,79
Lítio - Amostras	16,09	1,10	171,3	0,81
F(t) - Modelo	14,60	-	-	-

Em vista do exposto, e considerando-se a facilidade experimental ao se utilizar a medição direta do pH da corrente de saída, esse método foi o escolhido como padrão para os ensaios de determinação da DTR dos reatores da planta piloto de lixiviação.

5.3.2. Determinação da distribuição de tempos de residência para um único reator

Os três reatores da planta piloto de lixiviação são idênticos, têm capacidade de 6,0L, possuem três aletas e um dispositivo interno para evitar o curto-circuito (FIGURA 4.7). Devido às duas últimas características, espera-se um padrão de escoamento próximo da mistura perfeita. Para verificar tal hipótese, foram determinadas as DTR da fase líquida para um reator da planta piloto de lixiviação, com diferentes velocidades de agitação e vazões volumétricas de alimentação.

Os resultados obtidos, expressos na forma das funções distribuição normalizada ($E(t)$) e cumulativa normalizada ($F(\theta)$), estão apresentados nas FIGURAS 5.24 a 5.27. Nestas, os valores experimentais são comparados aos valores calculados teoricamente para um reator ideal de mistura perfeita, conforme a EQUAÇÃO (3.48).

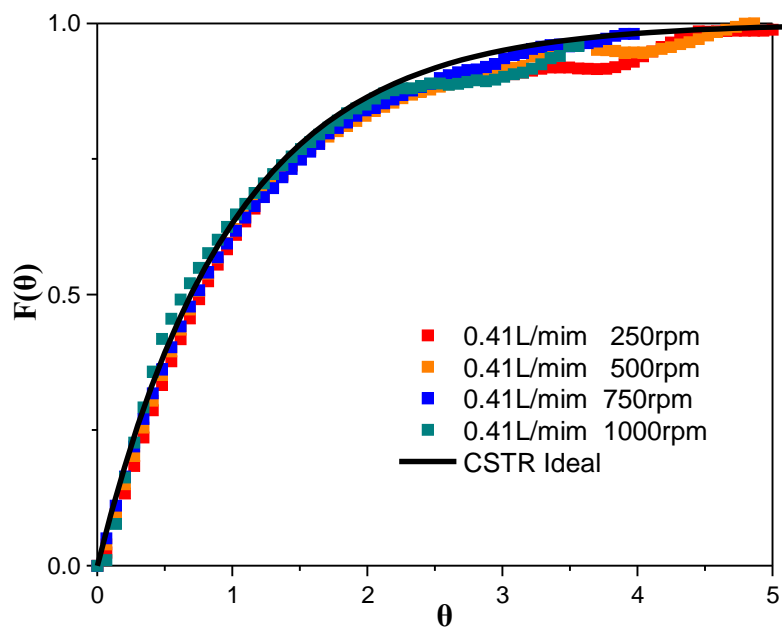


FIGURA 5.24 – Função acumulada normalizada, $F(\theta)$, para um reator em várias velocidades de agitação. Vazão volumétrica de alimentação=0,41L.min⁻¹.

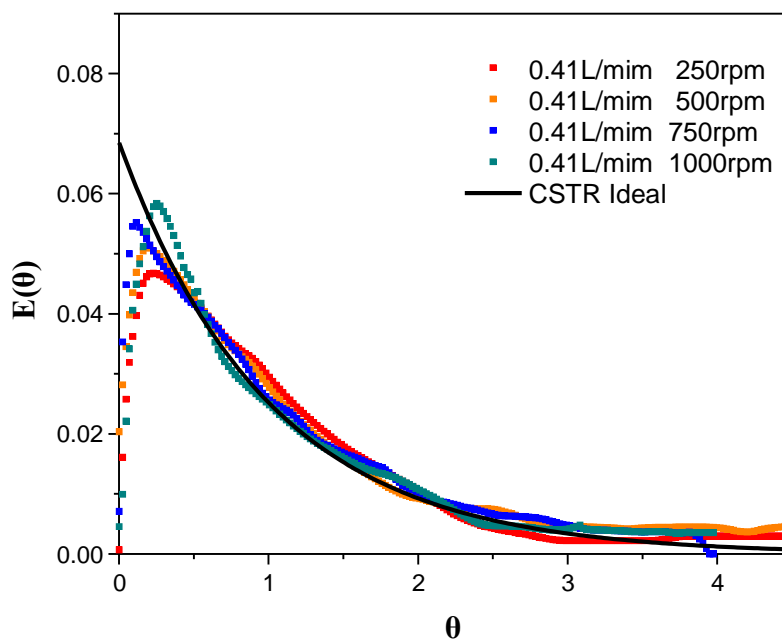


FIGURA 5.25 – Função distribuição normalizada, $E(\theta)$, para um reator em várias velocidades de agitação. Vazão volumétrica de alimentação=0,41L.min⁻¹.

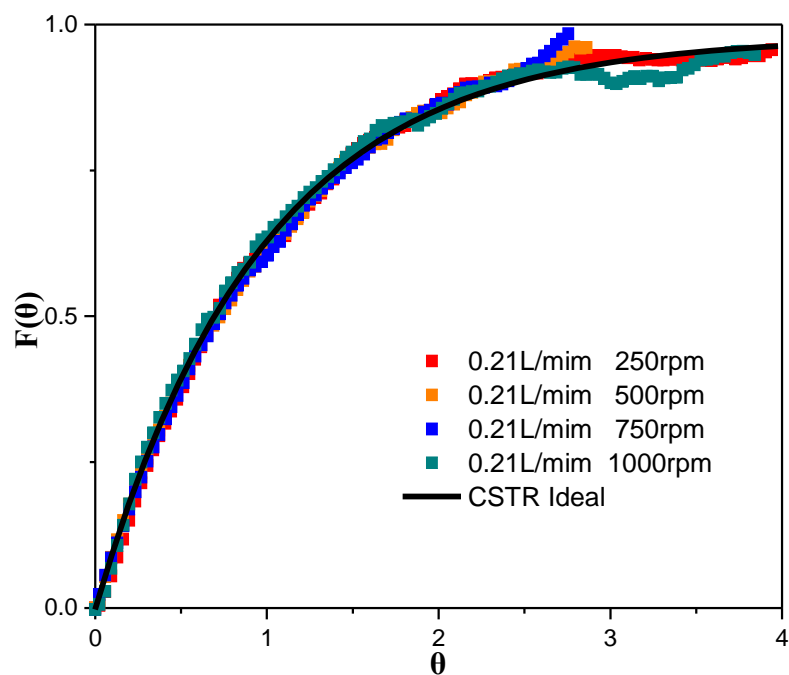


FIGURA 5.26 – Função acumulada normalizada, $F(\theta)$, para um reator em várias velocidades de agitação. Vazão volumétrica de alimentação= $0,21\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$.

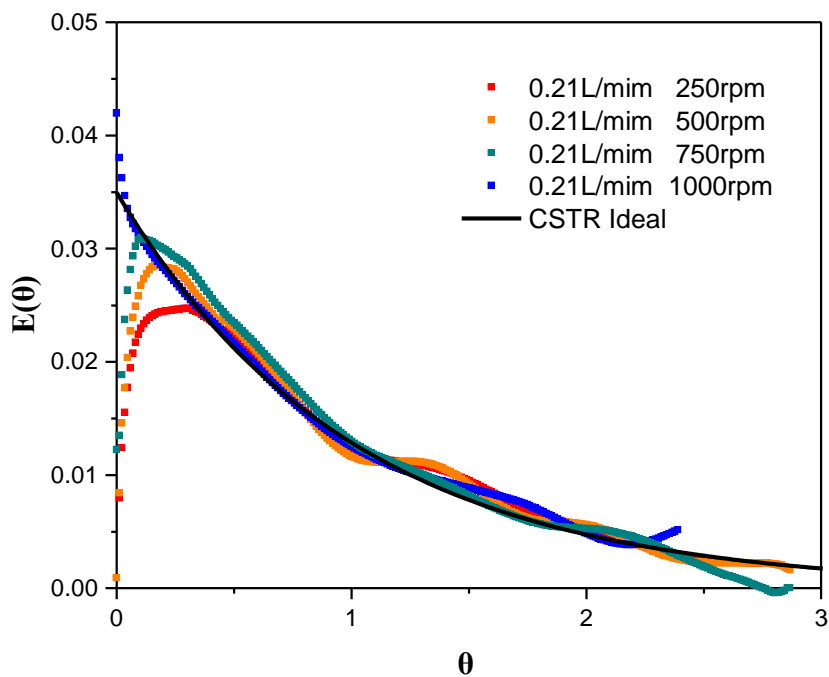


FIGURA 5.27 – Função distribuição normalizada, $E(\theta)$, para um reator em várias velocidades de agitação. Vazão volumétrica de alimentação= $0,21\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$.

Pelas curvas obtidas para as vazões volumétricas de $0,41\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ (FIGURA 5.24 e FIGURA 5.25) e $0,21\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ (FIGURA 5.26 e FIGURA 5.27), pode-se dizer que o padrão de escoamento da fase fluida no reator da planta de lixiviação se aproxima do regime de mistura perfeita (CSTR ideal) nas condições testadas. Além disso, não foram observados curto-circuitos (desvios) nem zonas de estagnação (zonas mortas). Assim, em vista dos resultados obtidos, pôde-se validar a Planta Piloto de lixiviação, nas condições operacionais utilizadas, como sendo uma cascata de reatores de mistura perfeita (CSTR) em série.

As variações obtidas em tempos adimensionais ($\theta=t/\tau$) maiores que 3 são devidas aos ruídos na leitura do pH, que exercem maior influência nessa região pela proximidade entre as concentrações de H^+ na corrente de alimentação e de saída. Pôde, também, ser observado que as curvas da função $\mathbf{E}(t)$ apresentam maiores desvios e ruídos do que as curvas da função $\mathbf{F}(t)$, uma vez que os experimentos em degrau fornecem a função acumulada $\mathbf{F}(t)$, conforme EQUAÇÃO (3.44). A obtenção da função $\mathbf{E}(t)$ requer a diferenciação dos dados, de acordo com a EQUAÇÃO (3.46), o que aumenta os erros obtidos (FOGLER, 2009). Apesar disso, foi possível calcular, utilizando-se as EQUAÇÕES (3.36) e (3.37), o tempo médio de residência (τ_M), a variância (σ^2) e o coeficiente de variação (σ/τ_M) para cada uma das DTR obtidas nos ensaios realizados. Esses resultados são apresentados na TABELA 5.12.

TABELA 5.12 – Resultados obtidos nos ensaios de determinação da DTR para um reator da planta piloto de lixiviação.

Vazão Volumétrica ($\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$)	τ Tempo de Residência Teórico (min)	Velocidade agitação (rpm)	τ_M Tempo de Residência Médio (min)	τ_M/τ	σ^2 Variância	σ/τ_M Coeficiente de Variação
0,41	14,6	250	16,95	1,16	234,4	0,90
		500	16,34	1,12	216,3	0,90
		750	15,45	1,06	129,1	0,74
		1000	14,97	1,03	112,7	0,71
0,21	28,6	250	28,96	1,01	271,5	0,60
		500	28,85	1,01	240,4	0,56
		750	28,46	1,00	212,1	0,54
		1000	28,02	0,98	173,6	0,49

A diferença entre o tempo médio de residência obtido e o tempo de residência teórico pode ser explicada, nesse caso, em que não há evidência de desvios e/ou zonas mortas, pela diferença entre o volume máximo de líquido no reator com e sem agitação e pela variação na vazão volumétrica de alimentação devido às pulsações da bomba peristáltica, como destacam Choi *et al.* (2004) e Pant *et al.* (2015). Os efeitos da velocidade de agitação e vazão volumétrica nas DTR obtidas podem ser mais bem analisados por meio da FIGURA 5.28 e da FIGURA 5.29.

Estatisticamente, para uma mesma vazão de alimentação, não há diferença significativa entre os resultados obtidos com as diferentes velocidades de agitação testadas. No entanto, percebe-se, pela FIGURA 5.28, que com o aumento da velocidade de agitação, há uma tendência à redução do tempo médio de residência, o qual se aproxima do tempo espacial ($\tau = V/v_0$), fazendo com que o valor de τ_M/τ se aproxime da unidade. Esse mesmo comportamento foi relatado por Choi *et al.* (2004). Já Pant *et al.* (2015) fornecem a provável explicação para esse fato, a de que, com o aumento da intensidade de agitação, as possíveis zonas de estagnação existentes fossem eliminadas. Além disso, a agitação mais intensa reduz o coeficiente de variação (FIGURA 5.29), pois há uma melhora na mistura dentro do reator, aumentando a homogeneidade da corrente de saída, e aproximando o comportamento do sistema ao comportamento de um reator de mistura perfeita (CSTR ideal).

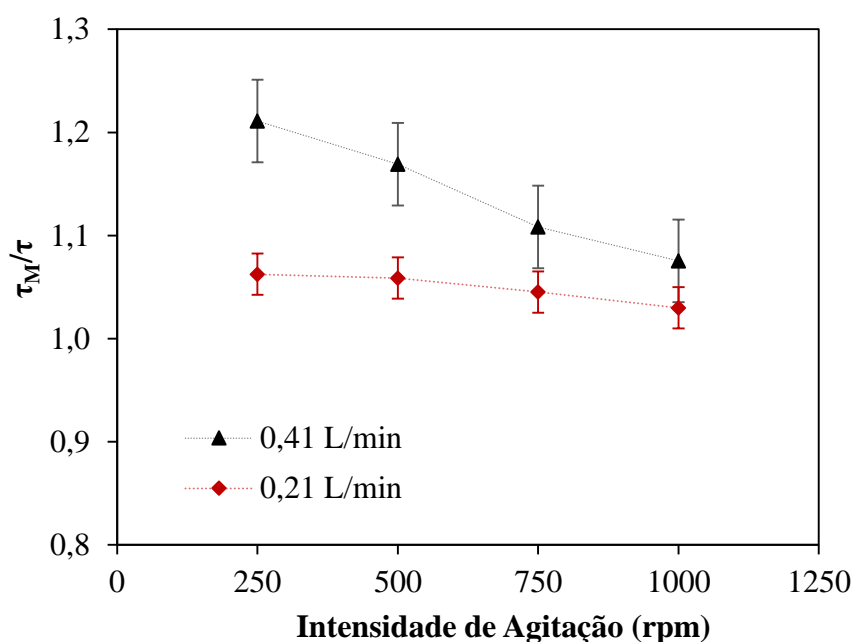


FIGURA 5.28 – Coeficiente de variação das DTR obtidas em função da intensidade de agitação para diferentes e vazões volumétricas.

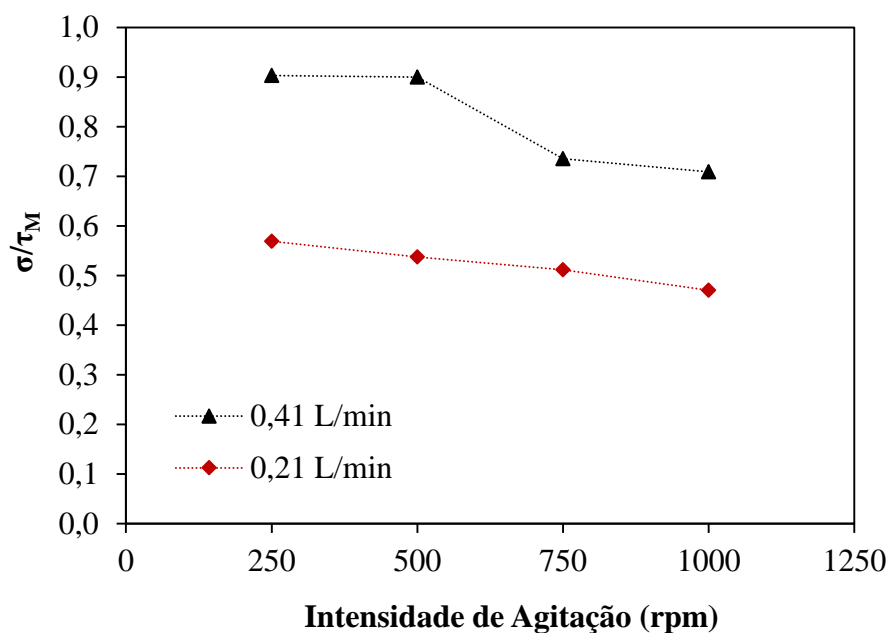


FIGURA 5.29 – Coeficiente de variação das DTR obtidas em função da intensidade de agitação para diferentes e vazões volumétricas.

Em relação à vazão volumétrica de alimentação, assim como relatado por Choi *et al.* (2004) e também por Pant *et al.* (2015), maiores desvios da condição de escoamento ideal (mistura perfeita) foram observados para maiores vazões de alimentação, provavelmente

pelo menor tempo disponível para se obter a mistura e a homogeneização adequadas durante o tempo de residência do fluido dentro do reator.

5.3.3. Determinação da distribuição de tempos de residência para dois e três reatores em série

As distribuições de tempos de residência (DTR) obtidas para um único reator da planta piloto de lixiviação mostraram que esse sistema se comporta praticamente como um reator de mistura perfeita (CSTR ideal). Dessa forma, como os três reatores da planta são idênticos, espera-se que a cascata de reatores também se comporte como reatores CSTR ideais conectados em série. Para tanto, foram realizados ensaios do tipo degrau positivo, conforme detalhado no item 4.5. Para a avaliação do padrão de escoamento, utilizou-se o modelo dos Tanques-em-Série, descrito pela EQUAÇÃO (3.49).

$$E(t) = \left(\frac{t}{\tau}\right)^{N-1} \left(\frac{N^N}{(N-1)!} e^{-tN/\tau}\right) \left(\frac{1}{\tau}\right) \quad (3.49)$$

Esse modelo considera que N tanques de mistura perfeita estão conectados em série. Logo, para os dois reatores da planta piloto ($N=2$) conectados em série, a EQUAÇÃO (3.49) assume a forma da EQUAÇÃO (5.5). As curvas $F(t)$ e $E(t)$ obtidas experimentalmente e as mesmas calculadas pelo modelo citado estão apresentadas na FIGURA 5.30.

$$E(t) = \frac{4t}{\tau^2} e^{-2t/\tau} \quad (5.5)$$

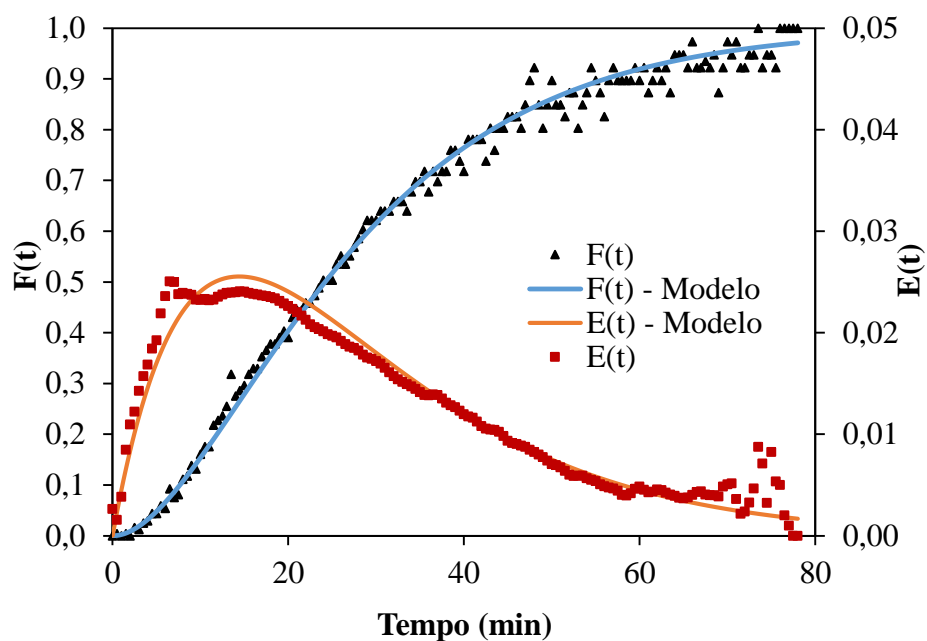


FIGURA 5.30 – Curvas $F(t)$ e $E(t)$ obtidas nos ensaios de determinação da DTR para uma cascata de dois reatores em série.

Para três reatores em série ($N=3$), o modelo dos Tanques-em-Série fornece a EQUAÇÃO (5.6) para a função de distribuição de tempos de residência. As curvas $F(t)$ e $E(t)$ obtidas experimentalmente e as mesmas calculadas pelo modelo citado estão apresentadas na FIGURA 5.31.

$$E(t) = \frac{27t^2}{2\tau^3} e^{-3t/\tau} \quad (5.6)$$

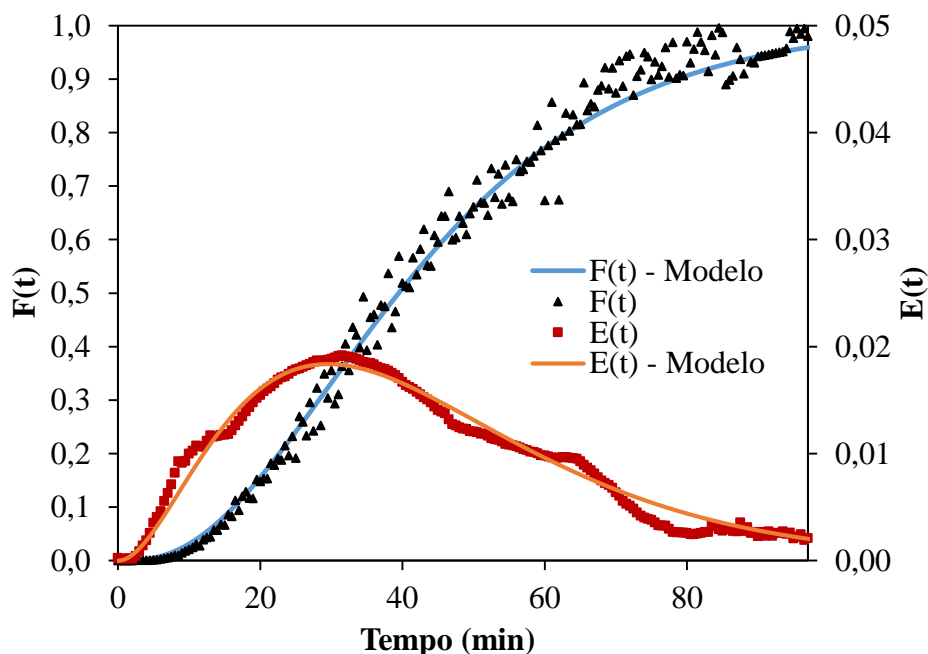


FIGURA 5.31 – Curvas $F(t)$ e $E(t)$ obtidas nos ensaios de determinação da DTR para uma cascata de três reatores em série.

Pela análise da FIGURA 5.30 e da FIGURA 5.31, pode-se dizer que, assim como obtido para um reator da planta piloto de lixiviação, os sistemas de dois e três reatores em série apresentaram, nas condições testadas (vazão volumétrica de $0,41 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ e velocidade de agitação de 500rpm), padrão de escoamento próximo ao de mistura perfeita (CSTR ideal), não tendo sido observados desvios (*bypass*) nem zonas de estagnação (volume morto). Comparando-se as curvas $E(\theta)$ e $F(\theta)$, normalizadas e suavizadas para redução dos ruídos, apresentadas na FIGURA 5.32a, com as respectivas curvas teóricas (FIGURA 5.32b), pode-se afirmar que o modelo dos Tanques-em-Série é adequado para se descrever a distribuição de tempos de residência dos reatores da planta piloto de lixiviação, uma vez que ele descreve tanques de mistura perfeita.

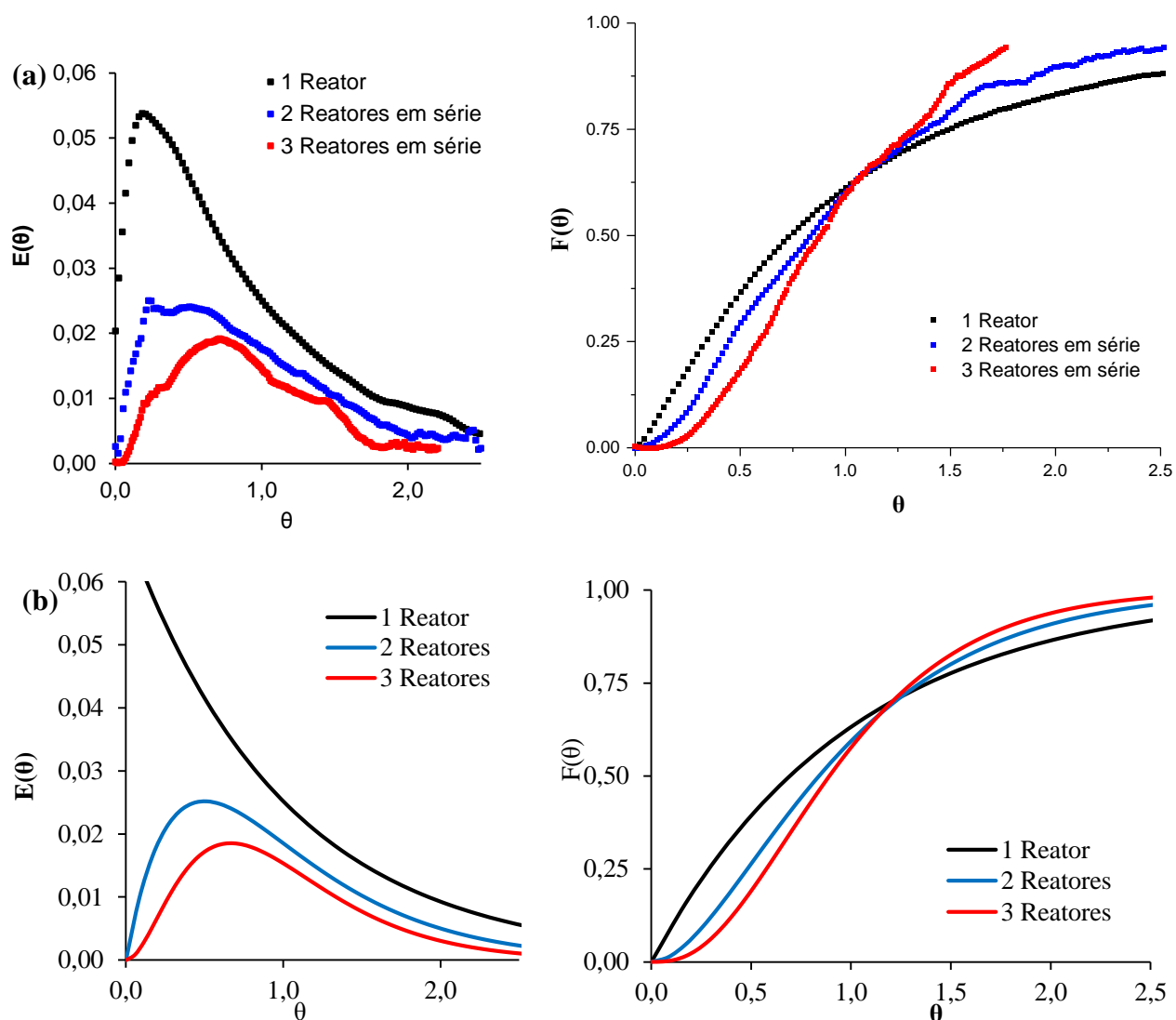


FIGURA 5.32 – Curvas normalizadas $E(\theta)$ e $F(\theta)$ obtidas nos ensaios de determinação da DTR (a) e calculadas pelo modelo (b) para cascata de dois e três reatores em série.

Na TABELA 5.13, são apresentados o tempo médio de residência (τ_M), a variância (σ^2) e o coeficiente de variação (σ/τ_M) para cada uma das configurações de reatores, calculadas utilizando as EQUAÇÕES (3.36) e (3.37).

TABELA 5.13 – Resultados obtidos nos ensaios de determinação da DTR para as três configurações dos reatores da planta piloto de lixiviação.

Configuração	V_t - Volume total (L)	τ - Tempo de Residência Teórico (min)	τ_M - Tempo de Residência Médio (min)	τ_M/τ	σ^2 - Variância	σ/τ_M - Coef. de variação
1 Reator	6	14,6	16,34	1,12	216,3	0,90
2 Reatores em série	12	29,2	28,54	0,98	284,6	0,59
3 Reatores em série	18	43,8	42,02	0,96	188,9	0,33

Pela tabela, pode ser observado que, com dois e três reatores em série, o tempo de residência médio (τ_M) se aproxima do tempo de residência teórico (τ), apresentando valores levemente abaixo dos valores teóricos. Novamente, essas pequenas diferenças entre (τ_M) e (τ) podem ser causadas pela variação da capacidade máxima do reator com e sem agitação e pela variação na vazão volumétrica de alimentação devido às pulsações da bomba peristáltica. Os valores de coeficiente de variação (σ/τ_M) se mostraram menores com o aumento do número de reatores. Provavelmente, essa redução é causada pelos maiores valores de τ_M , não possuindo, a princípio, significado físico. No entanto, a redução observada com o uso de três reatores pode significar que, nessa configuração, a homogeneidade da corrente de saída é maior, devida ao elevado tempo de residência do material no sistema.

5.4. Lixiviação Contínua em Planta Piloto

Como já ressaltado anteriormente, o objetivo do presente trabalho é aperfeiçoar e o modelo do balanço populacional para lixiviação do concentrado ustulado de zinco.

Conforme apresentado no item 5.2, foi comprovada a adequação do modelo proposto neste trabalho para descrever a lixiviação em batelada. Para conclusão do trabalho, será discutida, a seguir, a validação do modelo para a lixiviação contínua do concentrado. Para tanto, serão apresentados a comparação entre os resultados obtidos nos ensaios de lixiviação contínua do concentrado ustulado de zinco na planta piloto com os dados

gerados pelo modelo. Antes, porém, será discutida a determinação da velocidade de agitação adequada a ser utilizada nos ensaios na planta piloto.

5.4.1. Efeito da velocidade de agitação

Os resultados dos ensaios realizados para se determinar a intensidade de agitação a ser utilizada nos reatores da planta piloto estão apresentados na TABELA 5.14. Espera-se, com isso, encontrar a velocidade de agitação com a qual os efeitos da transferência de massa (TM) na camada de fluido que circunda as partículas sólidas sejam minimizados e, ao mesmo tempo, se garanta uma homogeneização adequada da polpa.

TABELA 5.14 – Resultados dos ensaios de lixiviação descontínuos no reator da planta piloto sob diferentes velocidades de agitação

Intensidade de Agitação (rpm)	C_{Af} (mol.L ⁻¹)	pH ₀	pH _f	[Zn] licor (g.L ⁻¹)	X _{Zn}	[Fe] licor (mg.L ⁻¹)	X _{Fe}
250	0,16	0,1	0,8	49,1	0,81	353	0,08
500	0,08	0,1	1,0	51,9	0,85	308	0,07
750	0,09	0,1	1,0	51,8	0,85	323	0,07

A análise da TABELA 5.14 permite dizer que a velocidade de 250rpm foi insuficiente para garantir a homogeneização adequada da polpa e reduzir os efeitos da transferência de massa na camada de fluido, uma vez que, ao se aumentar a velocidade de agitação para 500rpm, se observou um aumento na extração de zinco. Com as velocidades de 500 e 750rpm, não houve diferença significativa na conversão de zinco, porém a velocidade de 750rpm apresentou projeção de polpa para fora do reator. Assim, a velocidade de 500rpm foi a adotada como padrão nos ensaios subsequentes.

5.4.2. Validação do modelo

Utilizando o modelo do balanço populacional, desenvolvido no item 4.6, foi feita a simulação da lixiviação contínua do concentrado ustulado de zinco nas condições

operacionais praticadas na planta piloto de lixiviação (item 4.7.2). Para tanto, foram utilizados os parâmetros descritos na TABELA 5.9, para a distribuição granulométrica e para cinética. As distribuições de tempos de residência para os reatores da planta piloto de lixiviação foram determinadas no item 5.3.

Conforme discutido anteriormente, duas abordagens para o padrão de escoamento nos reatores podem ser utilizadas na modelagem da lixiviação contínua através do balanço populacional: a do fluxo segregado, já empregado por Balarini (2009) na modelagem da lixiviação do concentrado ustulado de zinco, e a da mistura perfeita. A primeira necessita da determinação das distribuições de tempos de residência (DTR) dos reatores para incorporar ao modelo, a princípio, o padrão de escoamento real dos reatores. Já o modelo da mistura perfeita, considera que o tempo de residência do material nos reatores é igual ao tempo espacial, pois o material é perfeitamente agitado e não há desvios do escoamento ideal, como zonas de estagnação e curtos-circuitos.

Ambas as abordagens citadas foram utilizadas nas simulações para obtenção da conversão de zinco (X_{Zn}) e da concentração de agente lixiviante (C_{Af}) em função da vazão volumétrica de alimentação de solução lixiviante (V_0) que é alimentada ao primeiro reator da cascata de reatores em série. Essa metodologia foi utilizada por outros autores (CRUNDWELL, 2000; CRUNDWELL e BRYSON, 1992) para a avaliação da adequação dos modelos matemáticos desenvolvidos aos dados experimentais. Cabe ressaltar que, no caso da planta piloto de lixiviação, os três reatores têm o mesmo volume (6,0L) e que a solução lixiviante e o sólido são alimentados ao primeiro reator da cascata, sendo a alimentação do segundo e do terceiro reatores realizada por transbordo. Assim sendo, o tempo de residência em cada reator é dado por $\tau=6/V_0$.

Os resultados completos obtidos nos ensaios de lixiviação contínua na planta piloto estão apresentados no APÊNDICE A1.2.

Na FIGURA 5.33, está apresentada a comparação entre a conversão de zinco (X_{Zn}) obtida na planta piloto de lixiviação com os valores calculados pelo modelo do balanço

populacional utilizando a abordagem do fluxo segregado. A comparação correspondente para a concentração de agente lixiviante (C_{Af}) está apresentada na FIGURA 5.34.

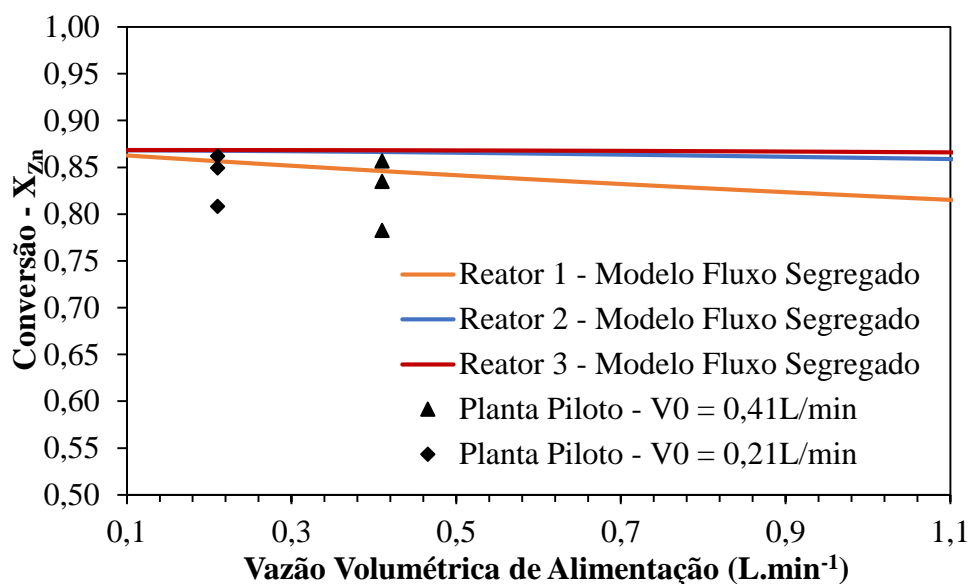


FIGURA 5.33 – Correspondência entre o modelo do fluxo segregado e os dados obtidos na planta piloto para a conversão de zinco em função da vazão volumétrica de alimentação ao primeiro reator da cascata de três reatores em série.

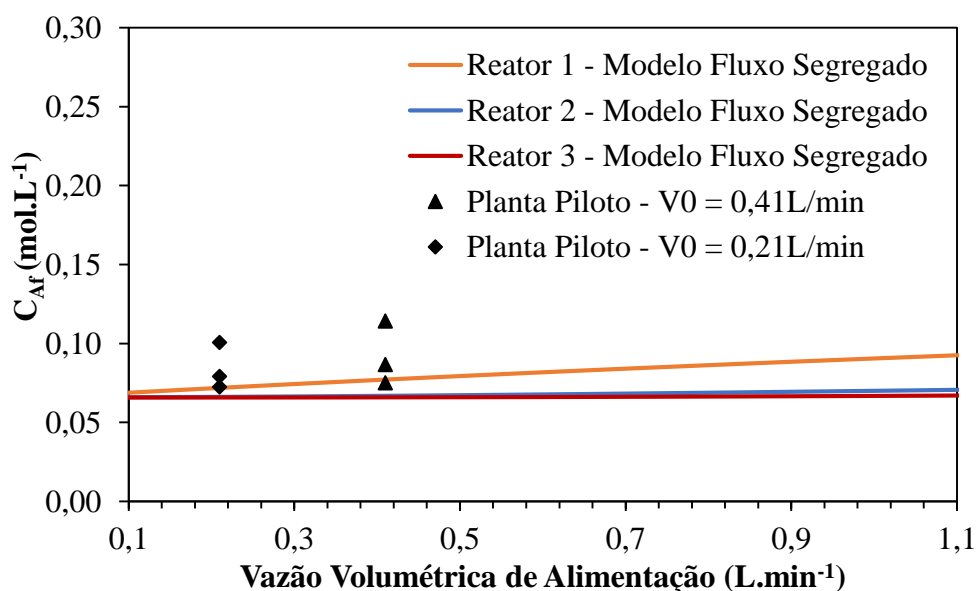


FIGURA 5.34 – Correspondência entre o modelo do fluxo segregado e os dados obtidos na planta piloto para a concentração de agente lixiviante em função da vazão volumétrica de alimentação ao primeiro reator da cascata de três reatores em série.

Pela análise das figuras acima, pode-se perceber que o modelo do balanço populacional utilizando a abordagem do fluxo segregado não apresenta uma boa correspondência com os dados experimentais. Nessa abordagem, são incorporadas ao modelo as distribuições de tempos de residência (DTR) e a conversão obtida a partir da solução do balanço populacional para a lixiviação em batelada, como realizado por Balarini (2009). É possível, também, observar que as conversões calculadas pelo modelo, para cada reator e para as duas vazões volumétricas investigadas, são superiores às obtidas experimentalmente (TABELA 5.15). Consequentemente, como a concentração de agente lixiviante é calculada pela conversão de zinco, os valores calculados pelo modelo (EQUAÇÃO (3.61)) são inferiores aos obtidos experimentalmente, conforme apresentado na TABELA 5.16.

$$C_{Af} = C_{A0} \left(1 - \frac{X}{\eta}\right) \quad (3.61)$$

Por outro lado, o modelo do balanço populacional utilizando a abordagem da mistura perfeita apresentou uma boa correlação entre os valores de conversão de zinco gerados por esse modelo e os dados experimentais, como pode ser observado na FIGURA 5.35. O mesmo pode ser dito para a concentração de agente lixiviante (FIGURA 5.36), cujos valores calculados pelo modelo apresentaram-se bastante próximos do obtido na planta piloto.

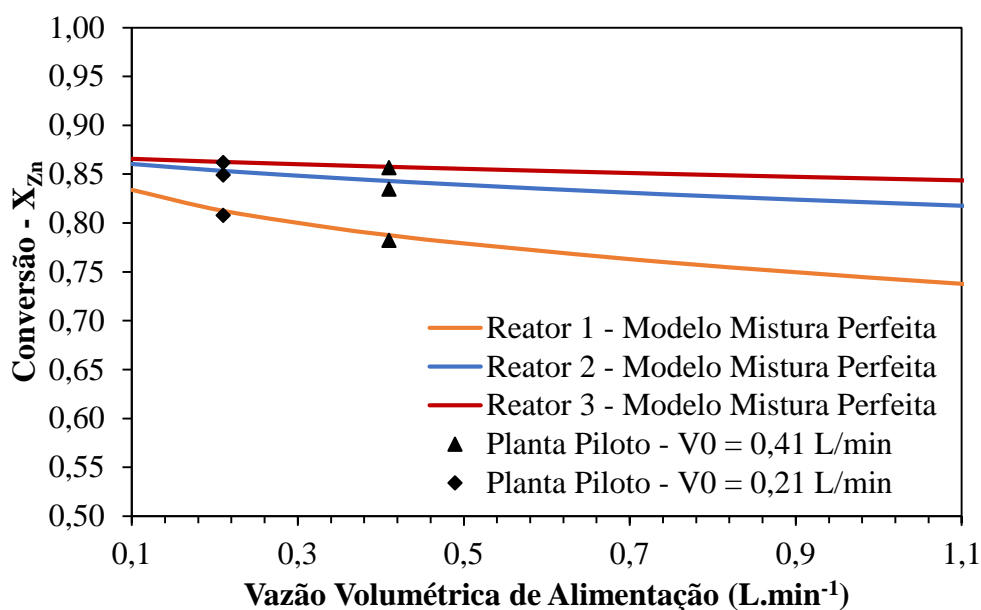


FIGURA 5.35 – Correspondência entre o modelo da mistura perfeita e os dados obtidos na planta piloto para a conversão de zinco em função da vazão volumétrica de alimentação ao primeiro reator da cascata de três reatores em série.

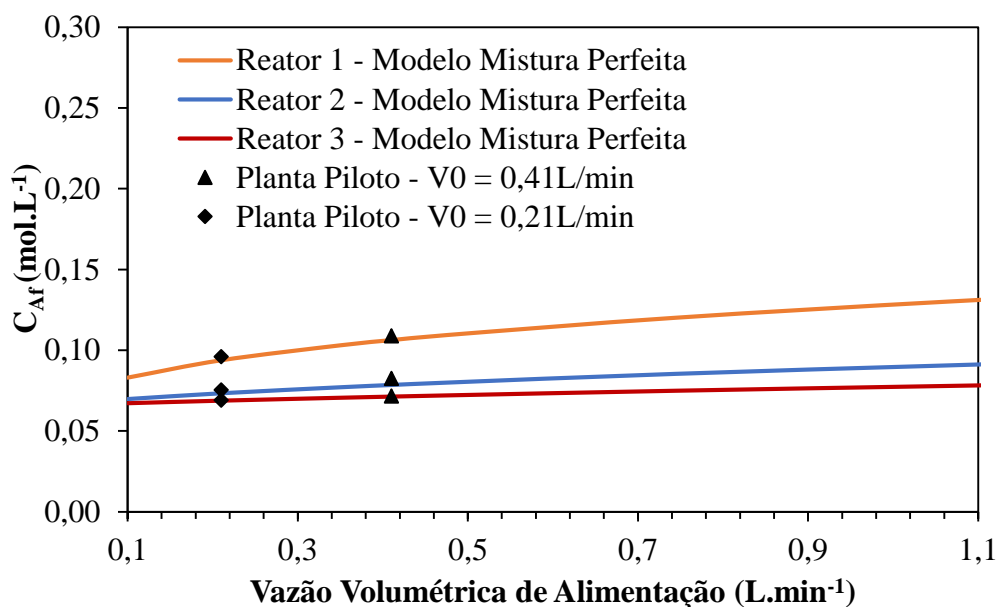


FIGURA 5.36 – Correspondência entre o modelo da mistura perfeita e os dados obtidos na planta piloto para a concentração de agente lixiviante em função da vazão volumétrica de alimentação ao primeiro reator da cascata de três reatores em série.

Os valores de conversão de zinco e de concentração de agente lixiviante obtidas na planta piloto e calculadas pelas abordagens do fluxo segregado e da mistura perfeita são apresentados na TABELA 5.15 e TABELA 5.16. Com o objetivo de se verificar, estatisticamente, a validade do modelo, e qual das duas abordagens é a mais adequada, foram calculadas as somas quadráticas dos erros ($SQ_E = \sum (y^{exp} - \hat{y})^2$) entre os valores obtidos a partir do modelo (\hat{y}) e os valores experimentais (y^{exp}).

TABELA 5.15 – Conversão de zinco (X_{Zn}) em cada reator obtidas na planta piloto e calculadas pelos modelos.

V_0 (L.min ⁻¹)	Tempo de residência - τ (min)	Reator	Planta Piloto	Modelo Mistura Perfeita	Modelo Fluxo Segregado
			X_{Zn}	X_{Zn}	X_{Zn}
0,41	14,6	1	0,782	0,787	0,846
		2	0,835	0,843	0,866
		3	0,857	0,858	0,868
0,21	28,6	1	0,808	0,812	0,856
		2	0,849	0,853	0,868
		3	0,862	0,863	0,868
SQ_E - Soma quadrática dos erros				0,0001	0,008

TABELA 5.16 - Concentração final de agente lixiviante (C_{Af}) em cada reator obtidas na planta piloto e calculadas pelos modelos.

V_0 (L.min ⁻¹)	Tempo de residência - τ (min)	Reator	Planta Piloto	Modelo Mistura Perfeita	Modelo Fluxo Segregado
			C_{Af} (mol.L ⁻¹)	C_{Af} (mol.L ⁻¹)	C_{Af} (mol.L ⁻¹)
0,41	14,6	1	0,114	0,117	0,077
		2	0,087	0,079	0,067
		3	0,075	0,071	0,066
0,21	28,6	1	0,101	0,094	0,072
		2	0,079	0,073	0,066
		3	0,073	0,069	0,066
SQ_E - Soma quadrática dos erros				0,0002	0,003

A análise das tabelas acima permite dizer que, pelos valores das somas quadráticas dos erros, entre os valores calculados e obtidos experimentalmente, o modelo do Balanço Populacional utilizando a abordagem da Mistura Perfeita é o mais adequado para o modelamento da lixiviação contínua do concentrado ustulado de zinco na planta piloto.

Resultados similares, em que a abordagem da Mistura Perfeita apresentou uma boa correlação com os dados experimentais, foram obtidos por outros autores em outros sistemas, como na lixiviação sob pressão de esfalerita em uma autoclave com quatro tanques (CRUNDWELL e BRYSON, 1992) e na lixiviação bacteriana de minério sulfetado de ferro (CRUNDWELL, 2000).

A princípio, pensava-se que as duas abordagens, a do fluxo segregado e a da mistura perfeita, deveriam resultar em resultados similares, pois as distribuições de tempos de residência (DTR) obtidas para os reatores da planta piloto de lixiviação (item 5.3) permitiram dizer que esses reatores se comportam como reatores ideais de mistura perfeita. Entretanto, conforme apresentado na FIGURA 5.37, mesmo utilizando-se o modelo do fluxo segregado com distribuições de tempos de residência de reatores CSTR ideais, foram obtidas, para um mesmo tempo de residência, conversões de zinco mais elevadas do que aquelas com a abordagem da mistura perfeita. Adicionalmente, verifica-se que a diferença entre os dois modelos se tornou menor para tempos de residência maiores.

Dessa forma, apesar do Fluxo Segregado não ter apresentado uma boa correspondência com os dados experimentais, esta se mostra bastante útil nos projetos de reatores, ao fornecer um limite superior de conversão para o sistema.

Ressalte-se que os dois modelos somente apresentam os mesmos resultados quando, para reações heterogêneas, a taxa de variação do tamanho das partículas independe da concentração do reagente da fase contínua ou quando este é adicionado em grande excesso. Nesses casos, a cinética da reação é de ordem zero ou pseudo-zero ordem, sendo a conversão da partícula independente do seu ambiente. Assim, cada partícula se

comportaria como um reator em batelada, e o escoamento deixa de afetar o desempenho global do reator (CRUNDWELL, 1994).

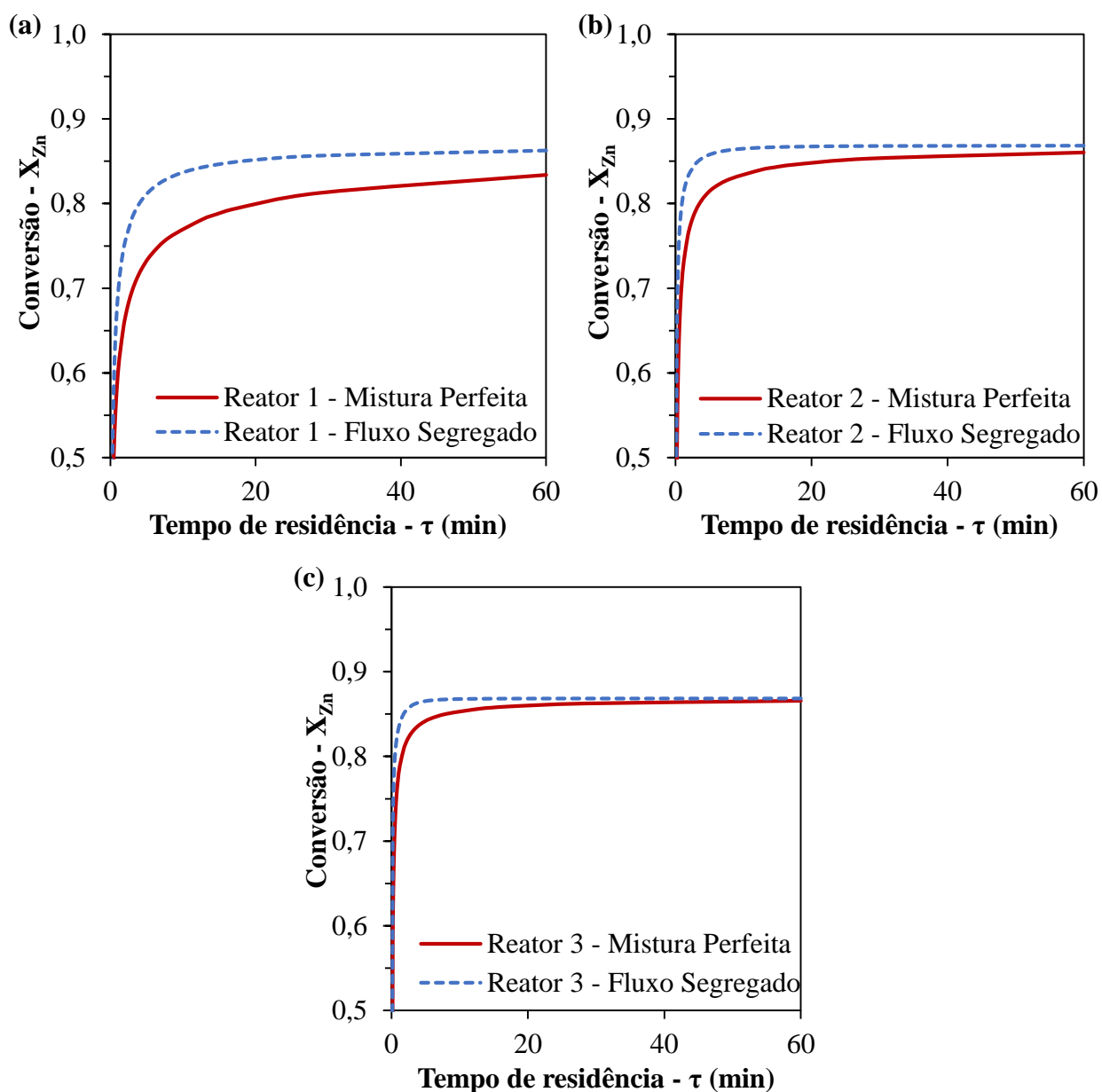


FIGURA 5.37 – Comparação entre as abordagens do fluxo segregado e da mistura perfeita para (a) o primeiro, (b) o segundo e (c) o terceiro reator da planta piloto.

Crundwell (1994), simulando a lixiviação contínua em CSTR ideais, também observou que o modelo do fluxo segregado levava a valores maiores de conversão do que o da mistura perfeita, para um mesmo tempo de residência, e que a diferença entre os dois modelos se tornava menor para tempos de residência maiores. O autor justifica esse fato

dizendo que, conforme o tempo de residência aumenta, o reator começa a apresentar comportamento próximo de um reator em batelada, no qual os padrões de escoamento não exercem influência no seu desempenho.

A abordagem do fluxo segregado seria apropriada para condições operacionais de baixa difusividade e alta viscosidade. No entanto, essas condições não são encontradas na lixiviação, em que os efeitos de segregação da polpa não são pronunciados, conforme aponta Crundwell (2005). Segundo esse mesmo autor, por essas razões, a abordagem da mistura perfeita seria mais indicada do que a do fluxo segregado para a modelagem de sistemas de lixiviação. No presente trabalho, essa afirmação foi, portanto, comprovada.

6. CONCLUSÕES

As principais conclusões do presente trabalho são:

- Os elementos químicos detectados no concentrado ustulado de zinco foram, predominantemente, Zn e O, e, em menores quantidades, Fe e S. Traços de vários outros elementos, como Pb e Cu foram também detectados. Os teores obtidos para os metais de interesse foram de 65% m/m de zinco e 4,7% m/m ferro. Em termos mineralógicos, foi observada a predominância das fases zincita (ZnO) e da ferrita de zinco (ZnFe_2O_4), o que já se era esperado para um material obtido pela ustulação de um concentrado sulfetado de zinco contendo ferro. No entanto, os resquícios de pirita (FeS) e esfalerita (ZnS), também detectados no concentrado ustulado, indicam que o processo de ustulação não foi completo. Os teores de zincita e ferrita de zinco foram estimados em 76,1 e 10,2% m/m, respectivamente.
- A análise granulométrica do concentrado ustulado indicou a presença de uma grande quantidade de partículas muito finas (cerca de 60% abaixo de $38\mu\text{m}$ (400#)) nesse material. Além disso, dentre os modelos avaliados para representar a distribuição dos diâmetros das partículas do concentrado ustulado de zinco utilizado, o modelo RRB (Rosin-Rammler-Bennett) foi o escolhido por ter apresentado melhor ajuste aos dados experimentais. Os parâmetros obtidos para o modelo RRB foram: $m=1,022$ e $D_{63,2}=41,65\mu\text{m}$. Com esses valores, foram calculados a média da distribuição $\bar{\mu}=41,28\mu\text{m}$, e o coeficiente de variação $CV=0,97$.
- A partir dos ensaios de lixiviação descontínua do concentrado ustulado de zinco em meio sulfúrico, foram estudados os efeitos da velocidade de agitação, da razão molar entre o ácido sulfúrico e a zincita presente no concentrado ustulado, adicionados ao reator (η) e da concentração inicial de ácido sulfúrico (C_{Af}) sobre as conversões de zinco e ferro. Constatou-se que a agitação de 1000rpm foi adequada para reduzir ao máximo os efeitos de transferência de massa na camada de fluido que circunda as partículas. O efeito da concentração inicial de ácido foi

mais significativo na taxa inicial de reação do que na conversão final obtida ao final de cada ensaio, a qual foi muito mais influenciada pela razão molar. Utilizando-se a razão molar de 1,0 o valor do pH dos licores foi de 1,17, em média, sendo obtidas extrações de zinco e ferro da ordem de 86% e 6%, respectivamente. Aumentando-se a razão molar para 1,5, os licores alcançaram, em média, um valor de pH de 0,71, sendo obtidas extrações de zinco e ferro da ordem de 88% e 6%, respectivamente. Já para a razão molar de 3,1 o valor do pH dos licores foi de 0,45, em média, sendo obtidas extrações de zinco e ferro da ordem de 97% e 7%, respectivamente. A conversão total da zincita foi alcançada utilizando-se razão molar de 3,1, no entanto, a conversão da ferrita de zinco se manteve baixa (~9%), pois esse mineral requer condições mais severas de temperatura, pressão e concentração de ácido para ser totalmente lixiviado.

- Na validação do modelo, uma excelente correspondência entre os resultados experimentais e os dados gerados pelo modelo proposto foi obtida. A partir de uma análise estatística, pôde-se comprovar a validade e a acurácia do modelo em descrever a lixiviação descontínua do concentrado ustulado de zinco. Foi possível afirmar ainda, que o modelo é capaz de representar os principais fenômenos que ocorrem durante a lixiviação, entre eles o consumo de ácido e o efeito da razão molar.
- Na determinação das distribuições de tempos de residência (DTR) dos reatores da planta piloto de lixiviação, foi observado que, para um único reator, o padrão de escoamento é bastante próximo do esperado para reatores de mistura perfeita (CSTR ideal). A utilização de menores vazões de alimentação e maiores intensidades de agitação favorecem a homogeneização do material, aproximando o comportamento dos reatores da condição de idealidade. Nas configurações com dois e três reatores em série, foi novamente observado um escoamento cujo comportamento se aproxima da idealidade, sendo o Modelo dos Tanques-em-Série adequado para descrever a distribuição de tempos de residência desses sistemas.

- Nos ensaios de lixiviação contínua na planta piloto, utilizando três reatores em série, foram testadas duas condições de vazão de alimentação (0,21 e 0,41L.mim⁻¹), mantendo-se fixas a intensidade de agitação em 500rpm (determinada em ensaios preliminares), uma razão molar de 1,0 e uma concentração inicial de ácido de 0,5mol.L⁻¹, escolhida para garantir a segurança dos ensaios e reduzir o consumo de reagente. Nessas condições, após o regime permanente ter sido alcançado, foram obtidas as seguintes conversões de zinco no terceiro reator: 86,2% para vazão de 0,21L.mim⁻¹ e 85,7% para vazão de 0,41L.mim⁻¹. As extrações de ferro foram de 6,2 e 6,5%, para as vazões de 0,21 e 0,41L.mim⁻¹, respectivamente.
- Na modelagem do Balanço Populacional para a lixiviação contínua, duas abordagens foram utilizadas para os padrões de escoamento nos reatores, a da Mistura Perfeita e a do Fluxo Segregado que necessita da DTR dos reatores. Comparando-se os dados experimentais com os dados gerados pelo modelo, foi constatado que a abordagem da Mistura Perfeita é a mais adequada para a modelagem do sistema em questão. Para essa abordagem, utilizando uma verificação estatística, observou-se que os valores experimentais e os gerados pelo modelo para a conversão de zinco e a concentração de ácido no licor são bastante próximos, o que confirma a validade do modelo proposto.
- Com a validação dos modelos propostos, tanto para a lixiviação descontínua quanto contínua, entrega-se uma importante ferramenta para o *design* e controle de plantas de lixiviação, sendo possível prever problemas enfrentados na operação dessas plantas, levando a uma melhor tomada de decisão e redução dos custos.

7. RELEVÂNCIA DOS RESULTADOS

A lixiviação pode contribuir com até 30% dos custos de uma planta hidrometalúrgica (CRUNDWELL, 2005), e a falta de modelos acurados para o *design* dessas plantas tem levado a grandes desperdícios de recursos, devido aos fracos métodos de controle dos processos e tomada de decisões empíricas. A razão é que os modelos cinéticos tradicionais, como o do Núcleo em Diminuição, não são capazes de prever o efeito da mudança de parâmetros operacionais, como a dispersão da distribuição granulométrica e a razão sólido/liquido, no desempenho do reator, uma vez que estes foram desenvolvidos para partículas monodispersas e baixíssimas porcentagens de sólidos, o que não corresponde às condições industriais.

Por outro lado, o modelo do Balanço Populacional não tem tais limitações. Por ser um modelo físico, capaz de descrever os complexos fenômenos que ocorrem durante a lixiviação, típicos dos sistemas multiparticulados, este é o mais adequado para modelagem da lixiviação. Além disso, é possível incorporar ao Balanço Populacional, diferentes modelos para os padrões de escoamento dos reatores não-ideais, permitindo a modelagem, simulação e *design* de reatores de lixiviação industriais.

No entanto, a falta de validação experimental levou a uma aplicação limitada desses modelos. Especificamente para a lixiviação de concentrados ustulados de zinco, o único trabalho existente que utilizou o Balanço Populacional para modelar a lixiviação de um concentrado ustulado de zinco, tanto em batelada quanto em modo contínuo, foi o de Balarini (2009). No entanto, o autor não realizou a verificação experimental do modelo por ele proposto.

Dessa forma, o presente trabalho se propôs a desenvolver e validar experimentalmente um modelo matemático, utilizando o Balanço Populacional, para a lixiviação de um concentrado ustulado de zinco em meio sulfúrico, que incorporasse o fato do concentrado ustulado de zinco ser um sistema multiparticulado e, também, os padrões de escoamento nos reatores. Para tanto, o ponto de partida foi o trabalho de Balarini (2009), que além da

modelagem, realizou uma extensa caracterização e um detalhado estudo cinético de um concentrado ustulado de zinco de mesma origem do utilizado no presente trabalho.

Assim, a partir de ensaios de lixiviação descontínuos, os resultados obtidos foram comparados aos dados gerados pelo modelo proposto por Balarini (2009), sendo propostas algumas alterações a esse modelo. Como resultado, uma excelente correspondência entre o modelo e os resultados experimentais foi obtida. Através de uma verificação estatística, foi possível validar o modelo proposto neste trabalho para a lixiviação descontínua do concentrado ustulado de zinco, incorporando o fato de este ser um sistema multiparticulado.

Uma vez validado o modelo para lixiviação descontínua, foi possível realizar a modelagem da lixiviação contínua. Para tanto, duas abordagens para o padrão de escoamento nos reatores estavam disponíveis: a abordagem da Mistura Perfeita, que considera os reatores com escoamento ideal (CSTR ideal) e a abordagem do Fluxo Segregado, que requer a determinação das distribuições de tempos de residência (DTR) dos reatores. Dessa forma, optou-se por se utilizar as duas abordagens e comparar os resultados. Assim, foram realizados diversos ensaios para determinação da DTR dos reatores da planta piloto de lixiviação em diferentes vazões de alimentação, velocidades de agitação e configuração. Como resultado, observou-se que os reatores da planta piloto se comportam praticamente como reatores de mistura perfeita nas condições investigadas, sendo o padrão de escoamento adequadamente descrito pelo Modelo dos Tanques-em-Série. Em seguida, comparando-se os resultados dos ensaios de lixiviação contínuos na planta piloto com os resultados obtidos pelo modelo proposto neste trabalho, foi constatado que os dados obtidos com a abordagem da Mistura Perfeita se aproximam fortemente dos resultados experimentais, sendo essa abordagem a mais adequada para a modelagem da lixiviação contínua do concentrado ustulado de zinco.

Os resultados obtidos no presente trabalho têm importantes implicações na modelagem da lixiviação de sólidos polidispersos, uma vez que o modelo proposto supera as limitações (baixa porcentagem de sólidos, partículas monodispersas) dos modelos cinéticos tradicionais, como o Modelo do Núcleo em Diminuição, sendo capaz de

predizer o efeito da mudança de várias condições operacionais, como a distribuição granulométrica dos sólidos alimentados, a razão sólido/líquido, e a concentração de ácido. Com essa ferramenta robusta, o *design* e controle de plantas de lixiviação podem ser aprimorados, sendo possível prever os problemas enfrentados na operação dessas plantas, levando a uma melhor tomada de decisão e redução dos custos. A título de exemplo, em um estudo similar ao do presente trabalho, Crundwell e Bryson (1992) observaram, para a lixiviação de concentrado de esfalerita, realizada em Trail (British Columbia, Canadá), sob pressão, que as autoclaves poderiam operar em até 200% de suas capacidades previstas no projeto original.

8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudar razões molares (η) intermediárias entre 0,5 e 1,0 e maiores do que 3,1.
- Quantificar a proporção de zincita, esfalerita e ferrita de zinco presentes no concentrado ustulado de zinco.
- Propor um modelo cinético para a lixiviação da ferrita de zinco e incorporá-lo ao modelo do balanço populacional para a lixiviação do concentrado ustulado de zinco.
- Realizar ensaios para determinação da distribuição de tempos de residência com vazões volumétricas de alimentação mais elevadas, o que requer bombas com maior capacidade.
- Realizar ensaios para determinação da distribuição de tempos de residência das partículas sólidas utilizando traçadores radioativos.
- Incorporar, à planta piloto de lixiviação sistemas mais precisos e automatizados para controle das vazões de alimentação tanto de solução lixivante quanto de sólidos.
- Estudar e modelar a lixiviação ácida dos resíduos da lixiviação neutra do concentrado ustulado de zinco.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDEL-AAL, E. A. Kinetics of sulfuric acid leaching of low-grade zinc silicate ore. *Hydrometallurgy*, v.55, n.3, p247–254, 2000.

ARIKAWA, Y. Basic education in analytical chemistry. *Analytical Sciences/Supplements*, v.17, n.0, pi571–i573, 2002.

AZARGOSHASB, H., MOUSAVI, S. M., AMANI, T., JAFARI, A., NOSRATI, M. Three-phase CFD simulation coupled with population balance equations of anaerobic syntrophic acidogenesis and methanogenesis reactions in a continuous stirred bioreactor. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v.27, p207–217, jul. 2015.

BALARINI, J. C. *Estudo Cinético do Ustulado de Zinco da Votorantim Metais: Mecanismo Não Catalítico Associado à Caracterização e à Determinação de Tempos de Residência*. Universidade Federal de Minas Gerais, 2009.

BALARINI, J. C., POLLI, L. DE O., MIRANDA, T. L. S., CASTRO, R. M. Z. DE, SALUM, A. Importance of roasted sulphide concentrates characterization in the hydrometallurgical extraction of zinc. *Minerals Engineering*, v.21, n.1, p100–110, 2008.

BALDWIN, S. A., DEMOPOULOS, G. P., PAPANGELAKIS, V. G. Mathematical modeling of the zinc pressure leach process. *Metallurgical and Materials Transactions B*, v.26, n.5, p1035–1047, out. 1995.

BARTLETT, R. W. Chemical Process Analysis and Design for Multiparticle Systems. In: SOHN, H. Y.; WADSWORTH, M. E. (Eds.). *Rate Processes of Extractive Metallurgy*. Boston, MA: Springer US, 1979. v. 2p. 113–131.

BRANDÃO, P. Métodos de Instrumentação e Análise. In: *Notas de Aula*. Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais, 2016.

CAMPOS, F. B., LAGE, P. L. C. A numerical method for solving the transient multidimensional population balance equation using an Euler–Lagrange formulation. *Chemical Engineering Science*, v.58, n.12, p2725–2744, jun. 2003.

CARBERRY, J. J., VARMA, A. *Chemical reaction and reactor engineering*. Marcel Dekker Inc., New York, NY, 1987.

CHANG, J., ZHANG, L., YANG, C., YE, Q., CHEN, J., PENG, J., SRINIVASAKANNAN, C., LI, W. Kinetics of microwave roasting of zinc slag oxidation dust with concentrated sulfuric acid and water leaching. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, v.97, p75–83, 2015.

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. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v.43, p6548–6556, 2004.

ÇOPUR, M., ÖZMETİN, C., ÖZMETİN, E., KOCAKERİM, M. M. Optimization study of the leaching of roasted zinc sulphide concentrate with sulphuric acid solutions. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, v.43, n.8, p1007–1014, 2004.

CORRIOU, J.-P., GELY, R., VIERS, P. Thermodynamic and kinetic study of the pressure leaching of zinc sulfide in aqueous sulfuric acid. *Hydrometallurgy*, v.21, n.1, p85–102, 1988.

CRUNDWELL, F. K. Micro-mixing in continuous particulate reactors. *Chemical Engineering Science*, v.49, n.23, p3887–3896, 1994.

CRUNDWELL, F. K. Progress in the mathematical modelling of leaching reactors. *Hydrometallurgy*, v.39, n.1–3, p321–335, out. 1995.

CRUNDWELL, F. K. Modeling, simulation, and optimization of bacterial leaching reactors. *Biotechnology and Bioengineering*, 2000.

CRUNDWELL, F. K. The leaching number: Its definition and use in determining the performance of leaching reactors and autoclaves. *Minerals Engineering*, v.18, n.13–14, p1315–1324, nov. 2005.

CRUNDWELL, F. K., BRYSON, A. W. The modelling of particulate leaching reactors- the population balance approach. *Hydrometallurgy*, v.29, n.1–3, p275–295, 1992.

CRUNDWELL, F. K., DU PREEZ, N., LLOYD, J. M. Dynamics of particle-size distributions in continuous leaching reactors and autoclaves. *Hydrometallurgy*, v.133, p44–50, fev. 2013.

DAGADU, C. P. K., AKAHO, E. H. K., DANSO, K. A., AFFUM, H. A. Determination of malfunctions in gold processing tanks by RTD modelling. *Research Journal of Applied Sciences, Engineering and Technology*, v.4, n.4, p262–268, 2012.

DANCKWERTS, P. V. The effect of incomplete mixing on homogeneous reactions. *Chemical Engineering Science*, v.8, n.1–2, p93–102, 1958.

DE ANDRADE LIMA, L. R. P. R. P., HODOUIN, D. Residence time distribution of an industrial mechanically agitated cyanidation tank. *Minerals Engineering*, v.18, n.6, p613–621, maio 2005.

DEDAVID, B. A., GOMES, C. I., MACHADO, G. *Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores*. EdIPUCRS, 2007.

DIAS, M. J. *Caracterização e Avaliação da Cinética de Lixiviação do Concentrado de Zinco Willemítico com Presença de Esfalerita*. Universidade Federal de Minas Gerais, 2010.

DIXON, D. G. Improved methods for the design of multistage leaching systems. *Hydrometallurgy*, v.39, n.1–3, p337–351, out. 1995.

DIXON, D. G. The multiple convolution integral: A new method for modeling multistage continuous leaching reactors. *Chemical Engineering Science*, v.51, n.21, p4759–4767, 1996.

DNPM, D. N. DE P. M. DNPM, Departamento Nacional de Produção Mineral. Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br/>>. Acesso em: 20 jun. 2016.

DORFLING, C., AKDOGAN, G., BRADSHAW, S. M., EKSTEEN, J. J. Modelling of an autoclave used for high pressure sulphuric acid/oxygen leaching of first stage leach residue. Part 1: Model development. *Minerals Engineering*, 2013.

DOYLE, F. M., RANJAN, N., PETERS, E. Mathematical-Modeling of Zinc-Oxide Leaching in Dilute Acid-Solutions. *Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy Section C-Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, v.96, pC69–C78, 1987.

DREISINGER, D., ABED, N. A fundamental study of the reductive leaching of chalcopyrite using metallic iron part I: kinetic analysis. *Hydrometallurgy*, v.66, n.1–3, p37–57, out. 2002.

DUEÑAS DÍEZ, M., FJELD, M., ANDERSEN, E., LIE, B. Validation of a compartmental population balance model of an industrial leaching process: The Silgrain process. *Chemical Engineering Science*, v.61, n.1, p229–245, jan. 2006.

ELGERSMA, F., KAMST, G. F., WITKAMP, G. J., VAN ROSMALEN, G. M. Acidic dissolution of zinc ferrite. *Hydrometallurgy*, v.29, n.1–3, p173–189, 1992.

FILIPPOU, D., DEMOPOULOS, G. P. A Reaction Kinetic Model for the Leaching of

Industrial Zinc Ferrite Particulates in Sulphuric Acid Media. *Canadian Metallurgical Quarterly*, v.31, n.1, p41–54, jan. 1992.

FOGLER, H. S. *Elementos de engenharia das reações químicas*. 4.ed. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2009.

FREE, M. L. *Hydrometallurgy*. Hoboken, NJ, USA, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2013.

GAO, Y., MUZZIO, F. J., IERAPETRITOU, M. G. A review of the Residence Time Distribution (RTD) applications in solid unit operations. *Powder Technology*, v.228, p416–423, 2012.

GEBAUER, F., HLAWITSCHKA, M. W., BART, H.-J. CFD aided investigation of single droplet coalescence. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, v.24, n.2, p249–252, fev. 2016.

GHORBANI, Y., PETERSEN, J., BECKER, M., MAINZA, A. N., FRANZIDIS, J.-P. Investigation and modelling of the progression of zinc leaching from large sphalerite ore particles. *Hydrometallurgy*, v.131–132, p8–23, 2013.

GILLILAND, E. R., MASON, E. A. Gas and solid mixing in fluidized beds. *Industrial & Engineering Chemistry*, v.41, n.6, p1191–1196, 1949.

GIONA, M., ADROVER, A., PAGNANELLI, F., TORO, L. A closed-form solution of population-balance models for the dissolution of polydisperse mixtures. *Chemical Engineering Journal*, v.87, n.3, p275–284, ago. 2002.

GUPTA, C. K., MUKHERJEE, T. K. *Hydrometallurgy in extraction processes*. Boca Raton: CRC press, 1990. v. I.

HABASHI, F. *A Textbook of Hydrometallurgy*. Québec, Canada, Canada: Métallurgie Extractive Québec, Enr., 1993.

HABASHI, F. *Handbook of Extractive Metallurgy, Volume II*. Québec, Canada, Canada: Wiley, 1997.

HAFNER, B. Scanning electron microscopy primer. *Characterization Facility, University of Minnesota-Twin Cities*, p1–29, 2007.

HAVLIK, T. *Hydrometallurgy: Principles and Applications*. Elsevier Science, 2014.

HERBST, J. A. An approach to the modeling of continuous leaching systems AIME Annual Meeting. Anais...New York: 1975.

HERBST, J. A. Rate Processes in Multiparticle Metallurgical Systems. In: *Rate Processes of Extractive Metallurgy*. Boston, MA: Springer US, 1979. p. 53–112.

HERRERO, D., ARIAS, P. L., GÜEMEZ, B., BARRIO, V. L., CAMBRA, J. F., REQUIES, J. Hydrometallurgical process development for the production of a zinc sulphate liquor suitable for electrowinning. *Minerals Engineering*, v.23, n.6, p511–517, 2010.

HEWITT, K., WALL, T. History. In: *The Zinc Industry*. Elsevier, 2000. p. 1–Chapter 1/page 7.

HLAWITSCHKA, M. W., JARADAT, M., CHEN, F., ATTARAKIH, M. M., KUHNERT, J., BART, H.-J. *A CFD-Population Balance Model for the Simulation of Kühni Extraction Column*. Elsevier, 2011. v. 29.

HULBURT, H. M., KATZ, S. Some problems in particle technology: A statistical mechanical formulation. *Chemical Engineering Science*, v.19, n.8, p555–574, 1964.

INVESTMENTMINE. Zinc Prices and Zinc Price Charts - Investment Mine. Disponível em: <<http://www.infomine.com/investment/metal-prices/zinc/>>.

IZA, I. Z. A. IZA. Disponível em: <<http://www.zinc.org/>>.

JAKOBSEN, H. A. Chemical reactor modeling: Multiphase reactive flows: Second edition. In: *Chemical Reactor Modeling: Multiphase Reactive Flows: Second Edition*. Cambridge: Springer Science & Business Media, 2014. v. 1p. 1–1535.

KIWANGA, C. A. Atomic Physics. In: *Notas de aula*. Universidade Aberta da Tanzânia, 2010.

LAMPINEN, M., LAARI, A., TURUNEN, I. Kinetic model for direct leaching of zinc sulfide concentrates at high slurry and solute concentration. *Hydrometallurgy*, v.153, p160–169, 2015.

LARBA, R., BOUKERCHE, I., ALANE, N., HABBACHE, N., DJERAD, S., TIFOUTI, L. Citric acid as an alternative lixiviant for zinc oxide dissolution. *Hydrometallurgy*, v.134–135, p117–123, 2013.

LEBLANC, S. E., FOGLER, H. S. Population balance modeling of the dissolution of polydisperse solids: Rate limiting regimes. *AIChE Journal*, v.33, n.1, p54–63, jan. 1987.

LEBLANC, S. E., FOGLER, H. S. Dissolution of powdered minerals: The effect of polydispersity. *AIChE Journal*, v.35, n.5, p865–868, maio 1989.

LEVENSPIEL, O. *Engenharia das reações químicas*. 3.ed. ed. São Paulo: Blucher, 2000.

LEVINSON, R. *More modern chemical techniques*. Londres: Royal Society of Chemistry, 2001.

LME. The London Metal Exchange - Zinc. Disponível em: <<http://www.lme.com/metals/non-ferrous/zinc/>>.

LOYE, H. Z. X-Ray Diffraction. In: *Notas de aula*. University of South Carolina, 2001.

LUZ, A. B., SAMPAIO, J. A., FRANÇA, S. C. A. Tratamento de minérios. 2010.

MACMULLIN, R. B., WEBER, M. The theory of short-circuiting in continuous-flow mixing vessels in series and the kinetics of chemical reactions in such systems. *Trans. Am. Inst. Chem. Eng.*, v.31, n.2, p409–458, 1935.

METALPRODEX, T. G. M. P. E. Zinc World Production. Disponível em: <<https://www.metalprodex.com/metals/zinc.html>>.

MONTGOMERY, D. C., RUNGER, G. C. *Applied statistics and probability for engineers*. John Wiley & Sons, 2010.

NAOR, P., SHINNAR, R. Representation and Evaluation of Residence Time Distributions. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, v.2, n.4, p278–286, nov. 1963.

NAPO, D., NTULI, F., MUZENDA, E., MOLLAGEE, M. Process Intensification of Zinc Oxide Leaching Process Using Sulphuric Acid Proceedings of the World Congress on Engineering 2011. Anais...London: Newswood Limited, 2011.

NETO, E. O. *Espectrofotometria de absorção atômica*. 2ª ed. Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais, 2012.

PANT, H. J., SHARMA, V. K., SHENOY, K. T., SREENIVAS, T. Measurements of liquid phase residence time distributions in a pilot-scale continuous leaching reactor using radiotracer technique. *Applied Radiation and Isotopes*, v.97, p40–46, mar. 2015.

PAPANGELAKIS, V. G., BERK, D., DEMOPOULOS, G. P. Mathematical modeling of an exothermic leaching reaction system: pressure oxidation of wide size arsenopyrite particulates. *Metallurgical Transactions B*, v.21, n.5, p827–837, out. 1990.

PORTER, F. C. *Zinc handbook: properties, processing, and use in design*. CRC Press, 1991.

PROSSER, A. P. Review of uncertainty in the collection and interpretation of leaching data. *Hydrometallurgy*, v.41, n.2–3, p119–153, jun. 1996.

RAMKRISHNA, D. *Population Balances*. San Diego, EUA: Academic Press, 2000. v. 1.

RANDOLPH, A. D. A Population Balance for Countable Entities. *Can. J. Chem. Eng.*, v.42, p280–281, 1964.

RANDOLPH, A. D., LARSON, M. A. *Theory of Particulate Processes, Analysis and Techniques of Continuous Crystallization*. New York: Academic Press, 1971.

RAO, J. S., RAMANI, N. V. S., PANT, H. J., REDDY, D. N. Measurement of residence time distributions of coal particles in a pressurized fluidized bed gasifier (PFBG) using radio tracer technique. *Indian Journal of Science and Technology*, v.5, n.12, p3746–3752, 2012.

ROSENQVIST, T. *Principles of extractive metallurgy*. Tapir academic press, 2004.

RUBISOV, D. H., PAPANGELAKIS, V. G. Mathematical modelling of the transient behaviour of cstrs with reactive particulates: Part 1 - The population balance framework. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, v.74, n.3, p353–362, 1996.

RUBISOV, D. H., PAPANGELAKIS, V. G. Solution techniques for population balance equations as applied to heterogeneous aqueous processes in stirred tank reactors. *Computers & Chemical Engineering*, v.21, n.9, p1031–1042, jun. 1997.

RUBISOV, D. H., PAPANGELAKIS, V. G. Sulphuric acid pressure leaching of laterites - a comprehensive model of a continuous autoclave. *Hydrometallurgy*, v.58, n.2, p89–101, dez. 2000.

SALMI, T., GRÉNMAN, H., BERNAS, H., WÄRNÄ, J., MURZIN, D. Y. Mechanistic modelling of kinetics and mass transfer for a solid–liquid system: Leaching of zinc with ferric iron. *Chemical Engineering Science*, v.65, n.15, p4460–4471, 2010.

SAMPAIO, J. A., FRANÇA, S. C. A., BRAGA, P. F. A. *Tratamento de minérios: práticas laboratoriais*. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2007.

SANCHO, J., VERDEJA, L. F., BALLESTER, A. *Metalurgia extractiva. Volumen II. Procesos de obtención*. Síntesis, 2000.

SCHWEITZER, J. *Scanning Electron Microscope*. Purdue University, 2014.

SCOTT, J. D., DONYINA, D. K. A., MOULAND, J. E. Iron-the good with the bad—Kidd Creek zinc plant experience. In: DUTRIZAC, J. E.; MONHEMIUS, A. J. (Eds.). *Iron Control in Hydrometallurgy*. Chichester: Ellis Horwood, 1986. p. 666–675.

SEAL LABORATORIES. How SEM Works. Disponível em: <<http://www.seallabs.com/how-sem-works.html>>. Acesso em: 20 jun. 2016.

SEGRE, E. *From x-rays to quarks: modern physicists and their discoveries*. WH Freeman San Francisco, 1980.

SEPULVEDA, J. E., HERBST, J. A. A population balance approach to the modelling of multistage continuous leaching systems. In: Chapman, T.W., Tavlarides, L.L., Hubred, G.L., Wellek, R.M. (Eds.), *Fundamental Aspects of Hydrometallurgical Processes*. [s.l.: s.n.].

SOHN, H. Y., WADSWORTH, M. E. *Rate Processes of Extractive Metallurgy*. Boston, MA: Springer US, 1979.

SOUZA, A. D., PINA, P. S., LEÃO, V. A., SILVA, C. A., SIQUEIRA, P. F. The leaching kinetics of a zinc sulphide concentrate in acid ferric sulphate. *Hydrometallurgy*, v.89, n.1–2, p72–81, 2007.

STRANGE, W., KING, R. P. A Population Balance Approach to the Modelling of the CIP Process. *Proceedings of the Twentieth International Symposium on the Application of Computers and Mathematics in the Mineral Industries. Volume 2: Metallurgy.*, p209–221, 1987.

SZILÁGYI, B., ŞERBAN AGACHI, P., BARABÁS, R., G. LAKATOS, B. *Coupled population balance-CFD modelling of a continuous precipitation reactor*. Elsevier, 2014. v. 33.

THERMO_ARL. BASICS OF X-RAY DIFFRACTION. Disponível em: <[https://old.vscht.cz/clab/RTG/dokumenty/thermo/xrd/Introduction to powder diffraction.pdf](https://old.vscht.cz/clab/RTG/dokumenty/thermo/xrd/Introduction%20to%20powder%20diffraction.pdf)>. Acesso em: 15 jun. 2016.

VELARDO, A., GIONA, M., ADROVER, A., PAGNANELLI, F., TORO, L. Two-layer shrinking-core model: parameter estimation for the reaction order in leaching processes. *Chemical Engineering Journal*, v.90, n.3, p231–240, dez. 2002.

VERBAAN, B., CRUNDWELL, F. K. An electrochemical model for the leaching of a sphalerite concentrate. *Hydrometallurgy*, v.16, n.3, p345–359, 1986.

WEN, C. Y. Noncatalytic Heterogeneous Solid Fluid Reaction Models. *Industrial & Engineering Chemistry*, v.60, n.9, p34–54, 1968.

WILLS, B. A., NAPIER-MUNN, T. *Wills' mineral processing technology: an introduction to the practical aspects of ore treatment and mineral recovery*. Butterworth-Heinemann, 2015.

ZHANG, C., ZHANG, J., MIN, X., WANG, M., ZHOU, B., SHEN, C. Kinetics of Reductive Acid Leaching of Cadmium-Bearing Zinc Ferrite Mixture Using Hydrazine Sulfate. *Jom*, v.67, n.9, p2028–2037, 2015.

ZWIETERING, T. N. The degree of mixing in continuous flow systems. *Chemical Engineering Science*, v.11, n.1, p1–15, 1959.

APÊNDICE A1. RESULTADOS DOS ENSAIOS DE LIXIVIAÇÃO

A1.1. LIXIVIAÇÃO DESCONTÍNUA EM BANCADA

TABELA A1.1 – Média dos resultados obtidos ensaios de lixiviação descontínuos em bancada, realizados em triplicata. Condições: Volume de solução lixivante=400mL, Temperatura=40°C, Velocidade de Agitação=1000rpm.

Ensaio	Razão Molar η	C_{A0} (mol.L ⁻¹)	Razão sólido/líquido (g.L ⁻¹)	mB0 (g)	C_{Af} (mol.L ⁻¹)	pH ₀	pH _f	[Zn] licor (g.L ⁻¹)	X _{Zn}	X _{Fe}
1	0,5	0,10	20	8,0	9,8E-07	1,0	6,0	6,1	0,50	0,00
3		0,50	100	40	4,2E-06	0,2	5,4	30,7	0,50	0,00
4		1,00	200	80	5,0E-06	0,0	5,3	61,6	0,50	0,00
5		1,50	300	120	4,9E-06	-0,2	5,0	89,6	0,49	0,00
6		0,10	10	4,0	0,008	1,0	2,0	5,3	0,87	0,06
8	1,0	0,50	50	20	0,056	0,2	1,2	26,6	0,87	0,05
9		1,00	100	40	0,12	0,0	0,9	51,7	0,85	0,06
10		1,50	150	60	0,23	-0,2	0,6	77,8	0,85	0,07
11		0,10	7,0	2,7	0,04	1,0	1,5	4,0	0,98	0,07
13	1,5	0,50	33	13,3	0,18	0,2	0,7	19,8	0,97	0,06
14		1,00	67	26,7	0,34	0,0	0,5	39,6	0,97	0,07
15		1,50	100	40	0,53	-0,2	0,2	59,3	0,97	0,08
2	3,1	0,10	3,0	1,3	0,06	1,0	1,2	2,0	1,00	0,09
7		0,50	17	6,7	0,32	0,3	0,5	10,2	1,01	0,09
12		1,00	33	13,3	0,64	0,1	0,2	20,4	1,00	0,09
16		1,50	50	20	0,99	-0,2	-0,1	30,7	1,00	0,10

TABELA A1.4 – Média da conversão de zinco em função do tempo (X_{Zn}) obtidas nas três réplicas dos ensaios de lixiviação descontínuos em bancada. Condições: Volume de solução lixivante=400mL, Temperatura=40°C, Velocidade de Agitação=1000rpm.

Ensaio	η	C_{A0} (mol/L)	X_{Zn}							
			Tempo (min)							
			0	0,5	1	2	3	4	5	15
1	0,5	0,1	0	0,42	0,46	0,46	0,49	0,51	0,49	0,50
2	3,1	0,1	0	0,82	0,90	0,95	0,97	0,97	0,99	1,00
3	0,5	0,5	0	0,45	0,48	0,49	0,52	0,50	0,49	0,50
4	0,5	1,0	0	0,50	0,47	0,51	0,47	0,53	0,51	0,50
5	0,5	1,5	0	0,49	0,49	0,47	0,49	0,49	0,47	0,49
6	1,0	0,1	0	0,75	0,78	0,80	0,85	0,87	0,85	0,87
7	3,1	0,5	0	0,88	0,93	0,98	0,99	1,00	0,99	1,01
8	1,0	0,5	0	0,83	0,82	0,85	0,86	0,87	0,86	0,87
9	1,0	1,0	0	0,83	0,84	0,85	0,85	0,83	0,84	0,85
10	1,0	1,5	0	0,84	0,83	0,83	0,83	0,83	0,84	0,85
11	1,5	0,1	0	0,86	0,85	0,88	0,97	0,94	0,96	0,98
12	3,1	1,0	0	0,96	1,00	1,00	0,99	0,99	0,99	1,00
13	1,5	0,5	0	0,92	0,92	0,95	0,95	0,95	0,95	0,97
14	1,5	1,0	0	0,91	0,96	0,95	0,97	0,95	0,98	0,97
15	1,5	1,5	0	0,91	0,94	0,95	0,94	0,96	0,96	0,97
16	3,1	1,5	0	0,98	0,98	0,96	0,99	0,99	1,00	1,00

A1.2. LIXIVIAÇÃO CONTÍNUA NA PLANTA PILOTO

TABELA A1.6 – Resultados do ensaio de lixiviação contínuo na planta piloto com vazão volumétrica de alimentação de 0,41L.min⁻¹. Condições: C_{A0}=0,5mol.L⁻¹, η=1,0, Temperatura=40°C, Velocidade de Agitação=500rpm.

Tempo (min)	Conversão - X _{Zn}			C _{Af} (mol.L ⁻¹)			X _{Fe}		
	Reator 1	Reator 2	Reator 3	Reator 1	Reator 2	Reator 3	Reator 1	Reator 2	Reator 3
45	0,611	0,636	0,716	0,204	0,191	0,149	0,040	0,049	0,051
65	0,722	0,757	0,787	0,146	0,128	0,112	0,043	0,052	0,054
85	0,776	0,813	0,822	0,118	0,098	0,093	0,048	0,056	0,057
105	0,780	0,822	0,849	0,116	0,093	0,079	0,050	0,056	0,059
120	0,776	0,838	0,860	0,118	0,085	0,074	0,053	0,056	0,060
130	0,782	0,836	0,861	0,114	0,086	0,073	0,052	0,059	0,060
140	0,779	0,835	0,860	0,116	0,087	0,074	0,055	0,062	0,061
150	0,782	0,835	0,857	0,114	0,087	0,075	0,057	0,062	0,062

TABELA A1.7 – Resultados do ensaio de lixiviação contínuo na planta piloto com vazão volumétrica de alimentação de 0,21L.min⁻¹. Condições: C_{A0}=0,5mol.L⁻¹, η=1,0, Temperatura=40°C, Velocidade de Agitação=500rpm.

Tempo (min)	Conversão - X _{Zn}			C _{Af} (mol.L ⁻¹)			X _{Fe}		
	Reator 1	Reator 2	Reator 3	Reator 1	Reator 2	Reator 3	Reator 1	Reator 2	Reator 3
90	0,709	0,679	0,710	0,153	0,169	0,152	0,053	0,051	0,053
110	0,729	0,703	0,725	0,143	0,156	0,144	0,054	0,053	0,054
130	0,736	0,715	0,753	0,138	0,150	0,129	0,055	0,054	0,057
160	0,746	0,738	0,772	0,133	0,137	0,120	0,056	0,056	0,058
190	0,788	0,785	0,835	0,111	0,113	0,087	0,059	0,059	0,063
210	0,803	0,816	0,857	0,103	0,096	0,075	0,060	0,061	0,064
230	0,807	0,838	0,856	0,102	0,085	0,076	0,060	0,063	0,064
250	0,805	0,842	0,856	0,102	0,083	0,075	0,060	0,063	0,064
280	0,806	0,844	0,856	0,102	0,082	0,075	0,060	0,063	0,064
290	0,809	0,848	0,859	0,100	0,080	0,074	0,060	0,064	0,065
300	0,808	0,849	0,862	0,101	0,079	0,073	0,060	0,064	0,065

APÊNDICE A2. ALGORITMOS UTILIZADOS NA RESOLUÇÃO DO BALANÇO POPULACIONAL

A2.1. Algoritmo do *software Mathematica 11* para resolução do modelo do balanço populacional da lixiviação em batelada

```

d632 = 41.65; (*um*)
m = 1.022;
ρ = 69.2; (*mol/L*)
CA0 = 0.5; (*mol/L*)
V = 0.4; (*L*)
Ks = 18000; (*um/mim*)
K = 5396; (*um/mim*)

xmax = 297; (*um*)
xmim = 0.01; (*um*)
tmax = 15; (*mim*)

η = V * CA0 / (nB0)
fi = (m * (x / d632) ^ (m - 1) * Exp[- (x / d632) ^ m]) / d632;
                                     |exponencial
conv = X = 1 - (Integrate[(x^3) * u[x, t], {x, xmim, xmax}] / NIntegrate[(x^3) * fi, {x, xmim, xmax}]);
                                     |integra                                     |integra numericamente
CA[X_] := CA0 * (1 - (X / (η)));

α = (2 / (ρ)) * ((Ks * (CA[X])) - (K * ((CA0 - CA[X]) / (a))));
v[x, t] = -α;

sol = NDSolve[{
  |resolve numericamente equação diferencial
  D[u[x, t], t] == -D[v[x, t] * u[x, t], x], u[x, 0] == fi}, u, {x, xmim, xmax}, {t, 0, tmax}]
  |derivada                                     |derivada

```

A2.2. Algoritmo do *software Mathematica 11* para resolução do modelo do balanço populacional para lixiviação contínua utilizando a abordagem do fluxo segregado

$$d632 = 41.65;$$

$$m = 1.022;$$

$$xmax = 297;$$

$$tmax = 300;$$

$$xmim = 0.01;$$

$$fi = \frac{m \left(\frac{x}{d632} \right)^{m-1}}{d632 e^{\left(\frac{x}{d632} \right)^m}}$$

$$dtr1 = \frac{0.0561485}{e^{0.05948 t} (1 - e^{-0.05948 t})^{0.05601}}$$

$$dtr2 = \frac{0.0977634 (1 - e^{-0.05042 t})^{0.93898}}{e^{0.05042 t}}$$

$$dtr3 = \frac{0.213143 (1 - e^{-0.04935 t})^{3.31901}}{e^{0.04935 t}}$$

$$Xbat = -0.20672 e^{0.6769609867383343 (0.00108-t)} - 0.78729 e^{6.025548324897565 (0.00108-t)} + 0.9993$$

$$x1 = 1 - \int_{xmim}^{xmax} \int_0^{tmax} dtr1 * fi (1 - Xbat) dt dx$$

$$x2 = 1 - \int_{xmim}^{xmax} \int_0^{tmax} dtr2 * fi (1 - Xbat) dt dx$$

$$x3 = 1 - \int_{xmim}^{xmax} \int_0^{tmax} dtr3 * fi (1 - Xbat) dt dx$$

As funções dtr1, dtr2, dtr3 são os ajustes exponenciais das curvas de distribuição de tempos de residência (DTR) obtidas nos itens 5.3.2 e 5.3.3. A função xbat é o ajuste exponencial à curva de conversão em função do tempo para um reator em batelada, obtida utilizando o modelo desenvolvido no item 4.3.

A2.3. Algoritmo do *software MATLAB R2016b* para resolução do modelo do balanço populacional para lixiviação contínua utilizando a abordagem da mistura perfeita

```

d632 = 42.06;
m = 1.05;
Rho = 6.92*10^4/1000;
CA0 = 0.5;
v0(d) = 0.21;
nB0(d)=v0(d)*CA0/1;
n = v0(d)*CA0/(ab)*nB0(d)
ab=1.13;
Ks = 3*10^2*60;
Rhom = 4.4*10^3;
mB0(d) = nB0(d)*100 ;
Qin(d) = v0(d) + (mB0(d)/Rhom);
xmax = 297;
xmim = 0.01;
V = 18;
tau(d) = V/Qin(d)
k=1000;
x=linspace(xmim,xmax,k)';
fi = (((m.*(x/d632).^(m - 1)).*exp(-(x/d632).^m))/d632));
I=trapz(x,(fi.*x.^3));

i=1;
u(:,i)=fi;
conv(i)=1-(trapz(x,((u(:,i)).*x.^3))/I);
ca(i)=CA0*(1-(conv(i)/n));
v(i)=((-2*Ks*ca(i))/Rho) + ((2*K*(CA0-ca(i)))/Rho);

for p=1:1:length(x)
    l=linspace(xmax,x(p),k)';
    a=(((m.*(l./d632).^(m - 1)).*exp(-(l./d632).^m))./d632)).*exp(l./(tau(d)*v(i)));
    g=trapz(l,a);
    u(p,i+1)=(1/(v(i)*tau(d)*(exp(x(p))/(v(i)*tau(d))))))*g;
end

for i=2:1:50

    conv(i)=1-(trapz(x,((u(:,i)).*x.^3))/I);
    ca(i)=CA0*(1-(conv(i)/n));
    v(i)=((-2*Ks*ca(i))/Rho) + ((2*K*(CA0-ca(i)))/Rho);

    for p=1:1:length(x)

        l=linspace(xmax,x(p),k)';
        a=(((m.*(l./d632).^(m - 1)).*exp(-(l./d632).^m))./d632)).*exp(l./(tau(d)*v(i)));
        g=trapz(l,a);
        u(p,i+1)=(1/(v(i)*tau(d)*(exp(x(p))/(v(i)*tau(d))))))*g;
    end
end
end

```


APÊNDICE A3. MÉTODOS ANALÍTICOS

A3.1. Análise granulométrica

A análise granulométrica de uma amostra mineral, ou seja, a determinação da distribuição de tamanho das partículas, é de grande importância na indústria metalúrgica, seja para avaliação da eficiência da cominuição, do grau de liberação ou na aferição da qualidade dos produtos. Além disso, várias operações industriais, como a sedimentação, filtração, pelotização, lixiviação, cristalização, entre outras, necessitam de um conhecimento aprofundado da distribuição granulométrica. Dessa forma, é essencial que os métodos de análise sejam acurados e confiáveis, uma vez que os resultados de testes laboratoriais podem possibilitar mudanças operacionais nas plantas (WILLS e NAPIER-MUNN, 2015).

Geralmente, nos métodos de análise granulométrica, uma pequena massa de amostra é utilizada. Logo, é essencial que essa massa seja representativa do material amostrado como um todo. Para tanto, não se devem coletar amostras de forma aleatória, mas utilizar técnicas de amostragem. Entre as mais comuns está a homogeneização e o quarteamento das amostras segundo cones, como ilustrado na FIGURA A3.1. Inicialmente, a amostra é homogeneizada e arranjada na forma de um cone. Em seguida, esse cone é dividido em quatro partes iguais e as duas partes diametralmente opostas são descartadas. As duas partes restantes são utilizadas para construir um novo cone e o processo é repetido até se obter uma amostra de massa adequada ao ensaio desejado. Uma alternativa à amostragem por cones é o quarteador Jones, no qual a amostra é quarteada em duas partes, em um quarto ou menos (SAMPAIO e FRANÇA e BRAGA, 2007).

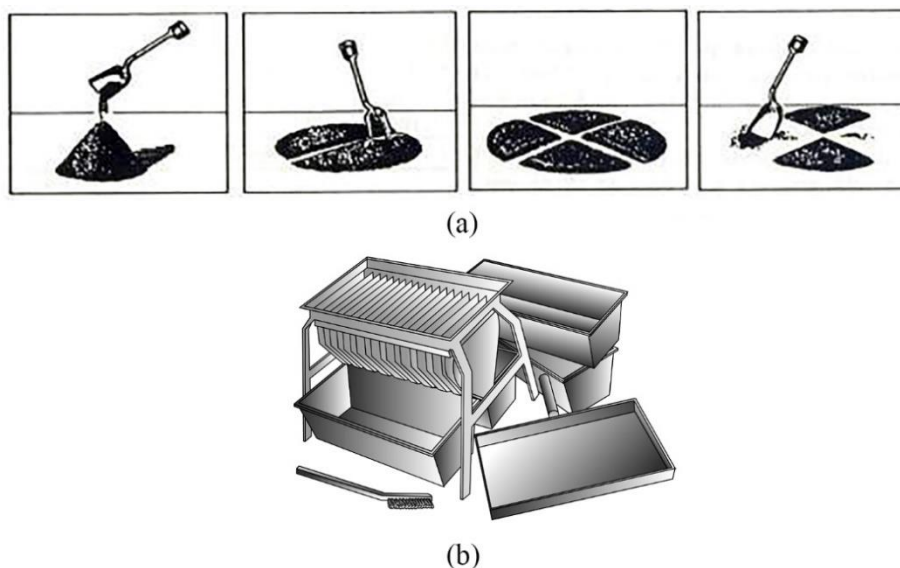


FIGURA A3.1 – Ilustração da amostragem (a) por cones e (b) quarteador Jones.
(Fonte: SAMPAIO *et al.*, 2007)

A função principal de uma análise granulométrica é obter dados quantitativos sobre o tamanho e a distribuição de tamanhos das partículas do material. No entanto, o tamanho exato de uma partícula irregular não pode ser medido. Se as partículas fossem perfeitamente esféricas ou cúbicas, o diâmetro ou a aresta, respectivamente, seriam suficientes para caracterizá-las. Assim, convencionou-se a utilização do diâmetro equivalente para representar o tamanho de partículas irregulares. Este corresponde ao diâmetro de uma esfera que apresentaria o mesmo comportamento da partícula quando submetida a alguma operação específica. Entre os diâmetros equivalentes mais utilizados estão: o diâmetro de Stokes, medido por técnicas de sedimentação e elutriação; o diâmetro relacionado a área projetada, medido por microscopia; e o diâmetro de peneiramento (WILLS e NAPIER-MUNN, 2015).

A escolha do método utilizado para a análise granulométrica depende, dentre outros fatores, da faixa de tamanhos das partículas da amostra, da forma das partículas, da possibilidade de se realizar o ensaio a úmido, da necessidade ou não de se obter as frações separadas após o ensaio. Na TABELA A3.1, são apresentados alguns dos métodos disponíveis para a determinação do tamanho de partículas.

TABELA A3.1 – Métodos empregados na análise granulométrica. (Fonte: WILLS e NAPIER-MUNN, 2015)

Método	Seco ou úmido	Fracionamento	Faixa aproximada de tamanho útil (μm)
Peneiramento	Ambos	Sim	5 – 100 000
Difração de Laser	Ambos	Não	0,1 – 2 000
Microscopia Óptica	Seco	Não	0,2 – 50
Microscopia Eletrônica	Seco	Não	0,005 – 100
Ciclonação (<i>Cyclosizer</i>)	Úmido	Sim	5 – 45
Sedimentação (gravidade)	Seco	Sim	1 – 40
Sedimentação (centrífuga)	Úmido	Sim	0,05 – 5

O peneiramento é o método mais utilizado para a análise de tamanho de partícula. Ele abrange uma vasta gama de tamanho de partículas, sendo o método de maior importância industrial. Para partículas mais finas do que cerca de $75\mu\text{m}$, a técnica é chamada de subpeneiramento. Embora este possa ser empregado para partículas de até $5\mu\text{m}$, os métodos de difração de laser têm se tornado mais populares.

O peneiramento é realizado passando-se uma massa conhecida de amostra por uma série de peneiras sucessivamente mais finas, sob agitação. Em seguida, a quantidade retida em cada faixa de tamanho é medida. Ressalte-se que o peneiramento pode ser realizado tanto com materiais úmidos quanto secos, e os crivos são normalmente agitados para expor todas as partículas às aberturas. A escolha das peneiras segue um padrão, sendo o mais utilizado aquele em que a razão entre as aberturas de duas peneiras sucessivas é constante e igual a $\sqrt{2}$, enquanto a razão entre as áreas é igual a 2. Essa série também é conhecida como série Tyler, e é apresentada na TABELA A3.2 (SAMPAIO e FRANÇA e BRAGA, 2007; WILLS e NAPIER-MUNN, 2015).

TABELA A3.2 – Série de peneiras Tyler com as respectivas aberturas em milímetros

TYLER (MESH)	ABERTURA (mm)	TYLER (MESH)	ABERTURA (mm)
3,5	5,66	40	0,42
4	4,76	45	0,35
5	4,00	50	0,297
6	3,36	60	0,250
7	2,83	70	0,210
8	2,38	80	0,177
10	2,00	100	0,149
12	1,65	120	0,125
14	1,41	140	0,105
16	1,19	170	0,088
18	1,00	200	0,074
20	0,84	230	0,062
25	0,71	270	0,053
30	0,59	325	0,044
35	0,50	400	0,037

No peneiramento, devem ser considerados a massa da amostra utilizada, o tempo do ensaio, e se este será a seco, a úmido ou em uma forma combinada úmido/seco. Os ensaios a seco são indicados para minérios com granulometria grossa. Inicialmente, as amostras devem ser secas para evitar aglomeração devido à umidade, o que pode mascarar os resultados dos ensaios. Nos ensaios a úmido, a amostra é dispersa em água com uma percentagem de sólidos na faixa de 40 a 50% em massa. Quando o minério contém elevada quantidade de argila, utiliza-se um dispersante, geralmente Na_2SiO_3 ou $\text{Na}_2(\text{Na}_2\text{SiO}_3)_6$, com o objetivo de assegurar a dispersão das partículas. Após a dispersão, transfere-se a polpa para uma coluna de peneiras previamente selecionada. No final do ensaio, as frações retidas nas peneiras são secas em estufa com temperatura não superior a 150°C e pesadas.

O peneiramento a úmido tradicional é utilizado, geralmente, para partículas de até 38µm. Quando a amostra contém quantidade significativa de partículas finas, outros métodos como a Difração de Laser e a Ciclonação são mais indicados, devido à exatidão e facilidade de execução.

A Difração de Laser consiste em incidir um feixe de *laser* sobre uma suspensão de partículas e analisar os padrões de difração da luz resultantes da interação da luz com as partículas, conforme mostrado na FIGURA A3.2. Essa interação pode ser descrita matematicamente pelas teorias de Fraunhofer e de Mie. A aquisição da distribuição da intensidade da luz difratada é geralmente realizada com a ajuda de um elemento multi-foto-detector.

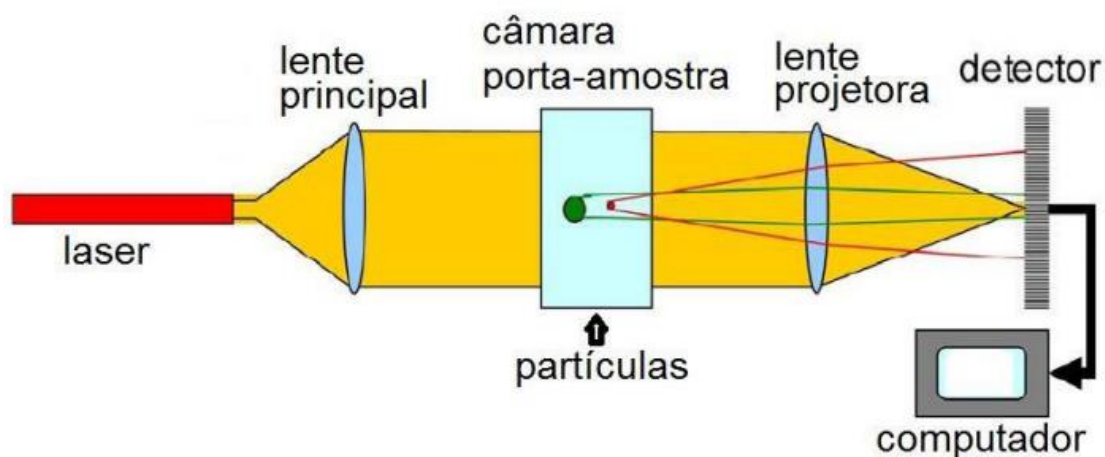


FIGURA A3.2 – Esquema da operação de um granulômetro por difração de laser de 1ª geração. (Fonte: BRANDÃO, 2016)

Para uma única partícula esférica, o padrão de difração apresenta uma estrutura típica de anel. A distância R_0 do primeiro mínimo para o centro depende do tamanho de partícula, assim como a forma das partículas também altera os padrões de difração, conforme mostrado na FIGURA A3.3.

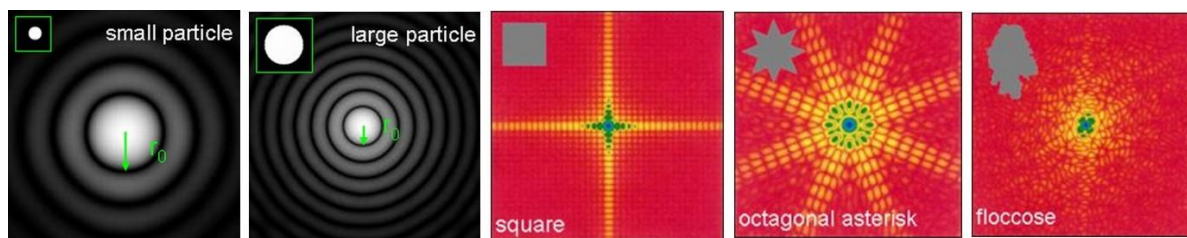


FIGURA A3.3 – Frangas de difração teóricas para vários tipos de partículas. (Fonte: SYMPATEC, 2016)

Os primeiros granulômetros, ditos de 1ª geração, possuíam um único laser vermelho, o que restringia o diâmetro mínimo da partícula a ser analisado pelo instrumento a 0,15µm. Isto ocorre devido ao fato do comprimento de onda da radiação vermelha ser relativamente grande em relação às partículas pequenas, inviabilizando a análise por difração. Com o avanço tecnológico, a solução encontrada para a análise de partículas menores foi a combinação de um laser vermelho (650nm), com um azul (405nm). Esses instrumentos, ditos de 2ª geração, possuem limite inferior de 0,01µm.

A Difração de Laser apresenta a desvantagem de não fornecer as frações granulométricas separadas. Quando se deseja determinar a distribuição granulométrica e ainda recolher as frações após o ensaio, a classificação de tamanhos utilizando-se um cicloclassificador (*cyclosizer*) é uma possibilidade interessante. Este é constituído por cinco hidrociclones, dispostos em série de tal modo que o *overflow* de uma unidade é a alimentação para a próxima unidade, conforme mostrado na FIGURA A3.4. As unidades individuais são invertidas em relação aos arranjos de ciclone convencionais e, no *vortex* de cada unidade, está situada uma câmara para descarga das frações retidas. A água é bombeada através das unidades a uma taxa controlada, e uma amostra de sólidos, após pesagem, é introduzida. Há uma diminuição sucessiva na área de entrada e no diâmetro do *vortex* de cada ciclone na direção do fluxo, o que resulta em um aumento na velocidade de entrada e um aumento nas forças centrífugas dentro do ciclone e, em consequência, uma diminuição sucessiva no diâmetro de corte de cada ciclone (LUZ e SAMPAIO e FRANÇA, 2010; WILLS e NAPIER-MUNN, 2015).

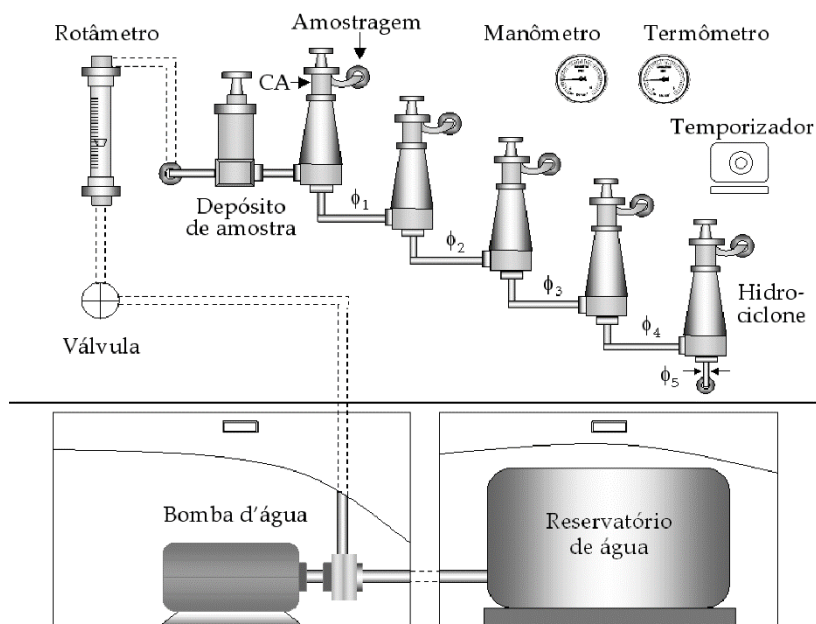


FIGURA A3.4 – Esquema de um cicloclassificador – Cyclosizer. (Fonte: LUZ *et al.*, 2010)

Independentemente do método utilizado para a determinação do tamanho das partículas, após a obtenção das porcentagens de massa retida em cada faixa de tamanho, normalmente se utiliza um modelo para descrever matematicamente a distribuição de tamanhos. Entre eles estão as equações de Gates-Gaudin-Schuhmann (GGS) e Rosin-Rammler-Bennet (RRB), conforme detalhado no item 4.2.2.

A3.2. Espectrofotometria de absorção atômica (EAA)

A espectrofotometria de absorção atômica (EAA) é uma técnica analítica para determinação das concentrações de elementos químicos em solução, podendo ser sensível para medir até partes por bilhão de grama ($\mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$) em uma amostra. A técnica faz uso dos comprimentos de onda da luz que são especificamente absorvidos por um elemento. Eles correspondem às energias necessárias para a excitação dos elétrons de um nível de menor energia para outro nível de energia mais elevada. A EAA tem várias aplicações em diferentes áreas, como na engenharia mineral e ambiental, análises clínicas, indústria farmacêutica, e demais indústrias.

O princípio de funcionamento se baseia no fato de que os átomos de diferentes elementos absorvem comprimentos de onda característicos da luz. Analisar um determinado elemento em uma amostra significa usar a luz desse elemento. Por exemplo, na dosagem do chumbo por EAA, uma lâmpada contendo chumbo emite luz com os comprimentos de onda característicos dos átomos de chumbo. Estes podem, então, ser absorvidos por quaisquer átomos de chumbo da amostra. Para tanto, a amostra deve ser atomizada, ou seja, convertida em átomos livres no estado fundamental e no estado de vapor. Em seguida, um feixe de radiação eletromagnética emitida a partir dos átomos excitados da lâmpada é passado através da amostra vaporizada. Parte da radiação é absorvida pelos átomos da amostra. Quanto maior o número de átomos no vapor, mais luz é absorvida. A quantidade de luz absorvida é proporcional ao número de átomos do elemento analisado na amostra. Uma curva de calibração é construída com vários padrões de concentrações conhecidas, sob as mesmas condições que a amostra desconhecida. Após a leitura da amostra, a concentração do elemento nela presente é calculada pela curva de calibração. Dessa forma, um espectrofotômetro de absorção atômica necessita de três componentes básicos: uma fonte de luz; uma célula de amostra para produzir átomos gasosos e um detector para medir a luz específica absorvida (LEVINSON, 2001; NETO, 2012)

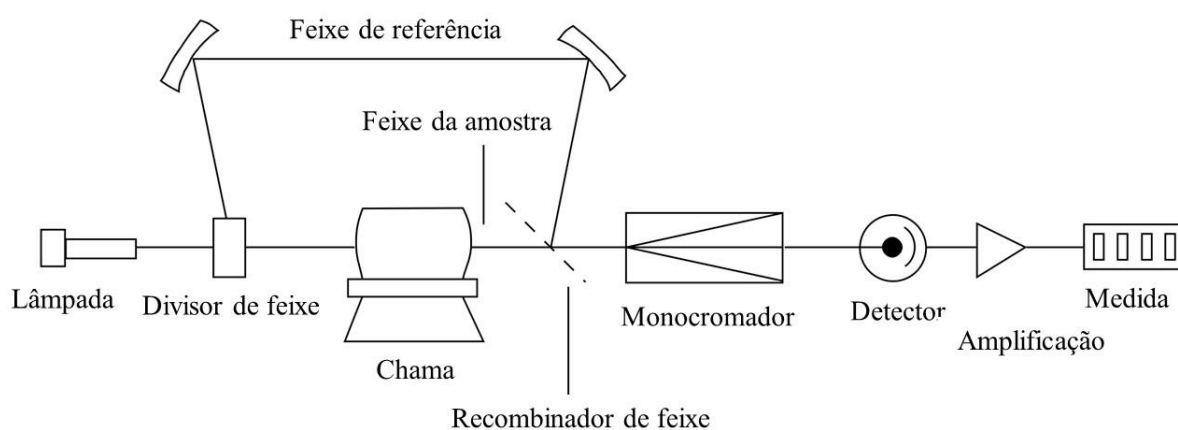


FIGURA A3.5 – Esquema de funcionamento de um espectrofotômetro de absorção atômica

Os espectrômetros modernos incorporam um divisor de feixe, de modo que uma parte do feixe passa através da célula de amostra e a outra é utilizada como referência (FIGURA

A3.5). Isso é interessante, pois a intensidade da fonte de luz pode não permanecer constante durante a análise. Se apenas um único feixe fosse usado e a intensidade da fonte mudasse no momento em que a amostra fosse colocada, a medição seria imprecisa. No instrumento de feixe duplo, existe uma monitoração constante do feixe de referência e da fonte de luz (LEVINSON, 2001).

A fonte de luz comumente utilizada é uma lâmpada de catodo oco, a qual contém um anodo de tungstênio e um catodo cilíndrico oco feito do elemento a ser determinado. Estes são selados em um tubo de vidro cheio com um gás inerte - neônio ou argônio - a uma pressão reduzida. Um monocromador é usado para selecionar o comprimento de onda específico, ou seja, a linha espectral, que é absorvido pela amostra e para excluir outros comprimentos de onda. A seleção do comprimento de onda específico permite que um elemento seja selecionado na presença de outros. A luz selecionada pelo monocromador é direcionada para um detector que é tipicamente um tubo fotomultiplicador. Isto produz um sinal elétrico proporcional à intensidade da luz (NETO, 2012).

A3.3. Fluorescência de raios X (FRX)

Os métodos clássicos de análise elementar são, muitas vezes, baseados no comportamento químico desses elementos em soluções aquosas, como cor, solubilidade, reatividade. Entre as técnicas mais utilizadas estão a volumetria, gravimetria, titulação complexométrica, entre outros. Com a maior compreensão da estrutura atômica e dos fenômenos da emissão e absorção de luz, Robert Bunsen e Gustav Kirchhoff desenvolveram o primeiro espectrofotômetro de absorção atômica de chama em 1960 (ARIKAWA, 2002). Assim, era possível identificar e quantificar diversos elementos químicos. Essa técnica praticamente eliminou as demais técnicas clássicas de análise por via úmida, sendo ainda muito utilizada nos dias de hoje. Dentre as várias limitações da técnica, tem-se que o ponto mais negativo é a necessidade da abertura da amostra, ou seja, a amostra deve ser totalmente solubilizada e diluída para concentrações adequadas. Essa necessidade faz com que o tempo de preparação da amostra seja muito grande. Como alternativas às técnicas por via úmida, foram desenvolvidas as técnicas de espectroscopia por raios X.

Os raios X foram descobertos em 1885, pelo físico alemão Wilhelm Conrad Roentgen (1845-1923), o que levou a um grande desenvolvimento na elucidação da estrutura atômica e em várias aplicações dos raios X. Em 1913, o físico inglês Henry Moseley (1887-1915), utilizando a teoria atômica recém-proposta por Bohr, pôde identificar a emissão de raios X característicos, medindo as frequências das linhas espectrais de cerca de 40 elementos químicos. Ele demonstrou que a frequência da radiação X emitida era função do número atômico do elemento químico, relação que ficou conhecida como Lei de Mosley (SEGRE, 1980).

Assim, foram desenvolvidas várias técnicas para a identificação dos elementos químicos pela análise dos raios-x característicos emitidos pelos átomos. Dentre elas, está a Espectrometria de Fluorescência de Raios X (FRX). Seu princípio é a incidência de um feixe de raios X de alta energia sobre uma amostra, de forma a induzir transições eletrônicas nos átomos para que estes emitam raios x característicos, os quais, uma vez detectados, separados e analisados, permitem a identificação e quantificação dos elementos.

Os equipamentos modernos de FRX (FIGURA A3.6) foram desenvolvidos por volta do meio do século XX, quando foram introduzidos os espectrômetros com dispersão por comprimento de onda ou WDS: *wavelength-dispersive spectrometer*. Esse equipamento (FRX-WDS) é um instrumento sequencial, com alta intensidade de excitação (tubo de anodo de ródio de alta intensidade), de forma a minimizar o limite de detecção para todos os elementos químicos (BRANDÃO, 2016).

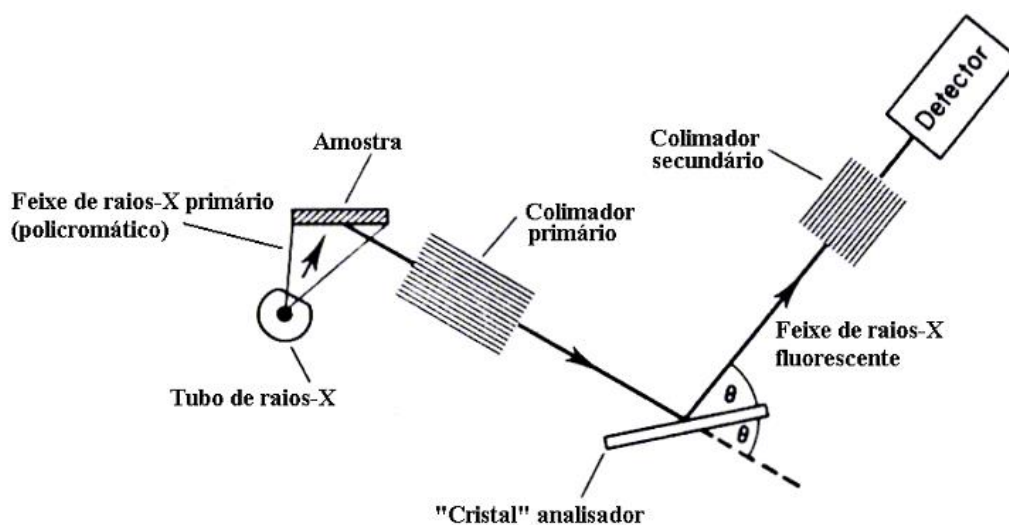


FIGURA A3.6 – Esquema de funcionamento de um FRX-WDS. (Fonte: BRANDÃO, 2016)

Em linhas gerais, o FRW-WDS funciona da seguinte forma: uma amostra é irradiada com raios X de alta energia e emite uma série de raios X caraterísticos, cujos comprimentos de onda são função dos elementos presentes na amostra. Esse feixe emitido incide sobre um cristal analisador que difrata diferencialmente os raios X, dependendo do comprimento de onda que estes possuam. De forma semelhante à Difração de Raios X (DRX), vários ângulos 2θ são varridos e a equação de Bragg ($n\lambda = 2d \text{ sen}\theta$) é utilizada. Na FRX-WDS, são utilizados cristais com d conhecidos e varre-se um intervalo de ângulos θ , sendo possível determinar o comprimento de onda dos raios X característicos. Dessa forma, um FRX-WDS possui vários cristais analisadores, que são trocados automaticamente ao se analisar uma amostra. Com isso, espectros feitos com cada analisador são produzidos, uma vez que cada analisador tem d otimizado para comprimentos de onda específicos.

Podem ser feitos três tipos de análise com o equipamento FRX-WDS: a qualitativa que indica somente a presença de determinado elemento; a semi-qualitativa, que divide os elementos nas classes alto, médio, baixo e traço; e por fim, a análise quantitativa, que fornece os teores dos elementos presentes. Para a realização da análise quantitativa, é necessário construir uma curva de calibração com padrões, além da necessidade de se fundir as amostras antes da análise, o que é caro, complexo e demorado. No entanto, a

análise semi-quantitativa, muitas vezes, já fornece as informações que o utilizador necessita sobre a composição da amostra, cujo preparo é muito mais fácil nesse caso, podendo as amostras ser prensadas com ácido bórico, amido, cera ou ácido acetilsalicílico.

A3.4. Difração de raios X (DRX)

A descoberta dos raios X em 1895 permitiu aos cientistas sondar a estrutura cristalina no nível atômico. A difração de raios X tem sido utilizada em dois domínios principais, para a caracterização da impressão digital de materiais cristalinos e a determinação da sua estrutura. Cada sólido cristalino tem seu padrão de emissão de raios X, que pode ser utilizado como uma "impressão digital" para a sua identificação. Uma vez que o material tenha sido identificado, a cristalografia de raios X pode ser utilizada para determinar a sua estrutura, ou seja, a forma como os átomos se organizam em conjunto no estado cristalino, assim como as distâncias interplanares e ângulos. A difração de raios X é uma das mais importantes ferramentas de caracterização utilizadas na química do estado sólido e nas ciências dos materiais (LOYE, 2001).

Os raios X são produzidos, bombardeando um alvo de metal (Cu ou Mo, normalmente) com um feixe de elétrons emitidos a partir de um filamento quente (muitas vezes, tungstênio). O feixe incidente irá ionizar elétrons da camada K (1s) do átomo-alvo e raios X serão emitidos conforme as vagas resultantes vão sendo preenchidas por elétrons que caem para níveis inferiores aos níveis L (2p) ou M (3p), conforme visto na FIGURA A3.7. Um *background largo* é chamado *Bremsstrahlung*, e é causado pela emissão de raios X pelo freamento dos elétrons acelerados.

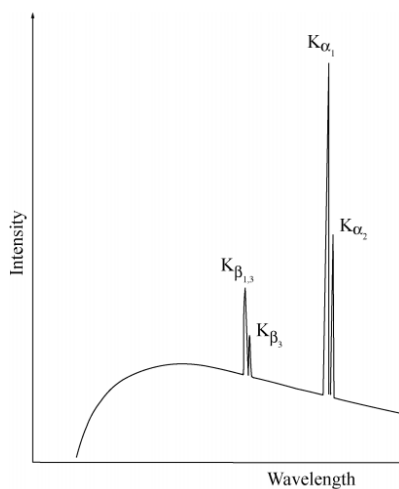


FIGURA A3.7– Radiação contínua e as radiações características. (Fonte: LOWE, 2001)

Ao incidir em uma amostra, os raios X podem sofrer difração. Isto ocorre, pois, o comprimento de onda típico de raios X é comparável às distâncias interatômicas de um cristal. Por volta de 1912, Max von Laue concebeu a possibilidade de realizar a difração de raios X, utilizando uma estrutura cristalina como rede de difração tridimensional. Logo depois, os Bragg demonstraram a relação ($n\lambda = 2d \sin\theta$) entre o comprimento de onda λ e os ângulos de incidência θ_i e reflexão θ_r (FIGURA A3.8) que resultam em interferência construtiva do feixe difratado (LOWE, 2001).

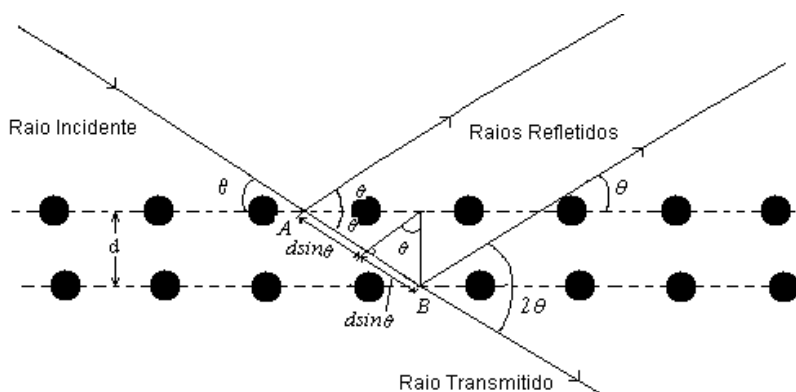


FIGURA A3.8 – Esquema de funcionamento de um FRX-WDS. (Fonte: KIWANGA, 2010)

Conhecendo-se o comprimento de onda da radiação, a equação de Bragg permite determinar a distância interplanar do cristal (DRX). Por outro lado, conhecendo-se a distância interplanar, pode-se utilizar o cristal como analisador do feixe de raios X (FRX).

As amostras podem ser cristais, polímeros, metais, minérios, porém devem possuir uma superfície plana e lisa. No método do pó, as amostras devem ser moídas, de modo a possuir diâmetros entre 1 e 10 μ m. A amostra ideal é homogênea e os cristais são distribuídos aleatoriamente (sem orientação preferencial). A amostra é pressionada em um suporte de modo a se obter uma superfície lisa e plana (THERMO_ARL, 2016)

A3.5. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) associada à espectroscopia por dispersão de energia (EDS)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é um método para geração de imagens de alta resolução de superfícies. Essa técnica utiliza elétrons para geração de imagens, assim como um microscópio de luz usa a luz visível. O MEV foi desenvolvido principalmente por causa das limitações da microscopia óptica. Essas limitações são causadas por dois fatores inerentes envolvidos quando se utiliza luz. O primeiro é o grande comprimento de onda da luz visível. Em teoria, uma fonte de luz possui capacidade de observar um objeto do tamanho da metade do seu comprimento de onda. Considerando que os elétrons têm um comprimento de onda muito menor do que a luz visível, a utilização de um feixe de elétrons como fonte de luz resulta em um instrumento com uma resolução muito maior. A segunda limitação de um microscópio óptico é a sua baixa profundidade de campo. O problema é que uma lente objetiva de alta potência tem um comprimento focal curto, aumentando o ângulo de abertura e diminuindo a profundidade de campo (SCHWEITZER, 2014; SEAL LABORATORIES, 2016).

Apesar das vantagens, o uso dos elétrons tem algumas limitações. Em primeiro lugar, não se consegue vê-los; em segundo lugar, os elétrons não viajam livremente através do ar - há moléculas suficientes no ar para absorver facilmente um feixe de elétrons. Portanto, a fonte de elétrons, lentes e a amostra devem estar sob vácuo. Outra limitação é que desde

que os elétrons são eletricamente carregados, a amostra deve ser suficientemente condutora para dissipar essa carga (SEAL LABORATORIES, 2016).

De maneira simplificada, o funcionamento do MEV (FIGURA A3.9) é o seguinte: um feixe de elétrons é produzido na parte superior do microscópio por um canhão de elétrons. O feixe de elétrons segue um caminho vertical através do microscópio, sob vácuo. O feixe viaja através de campos e lentes eletromagnéticas, que focam o feixe em direção à amostra. Uma vez que o feixe atinge a amostra, elétrons e raios-X são ejetados a partir dela (SCHWEITZER, 2014).

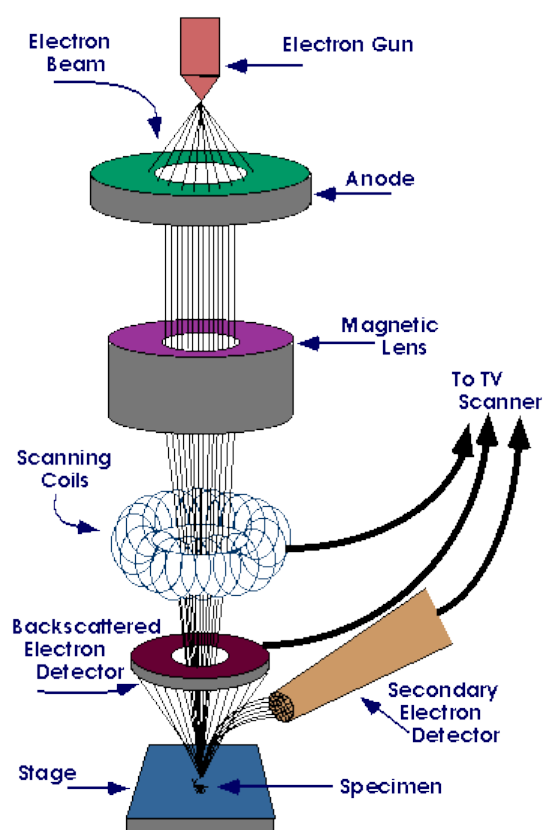


FIGURA A3.9 – Esquema de funcionamento de um MEV. (Fonte: SCHWEITZER, 2014)

A maioria dos MEV tem uma fonte de cátodo quente, geralmente um filamento de tungstênio semelhante ao de uma lâmpada incandescente. Quando esse filamento é aquecido pela passagem de corrente através dele, ele não só emite luz, mas também uma nuvem de elétrons. Então, uma placa carregada positivamente (anodo) é colocada perto do filamento e os elétrons são atraídos por ela. A velocidade dos elétrons emitidos a partir

do canhão é controlada pelo potencial (voltagem de aceleração) aplicado às placas de catodo e anodo. A lente condensadora controla o tamanho do feixe e a quantidade de elétrons que viajam para baixo na coluna. O aumento do tamanho do feixe aumenta a relação sinal/ruído, mas resulta em uma resolução mais baixa. A lente objetiva focaliza o feixe para um ponto na amostra. Isto é necessário para se ter uma imagem com foco adequado (SEAL LABORATORIES, 2016).

A posição do feixe de elétrons na amostra é controlada por bobinas de varredura, situadas acima da lente objetiva. Estas permitem a varredura da amostra sobre uma área definida. Como resultado da interação dos elétrons com a amostra, vários sinais são produzidos. Esses sinais são, então, detectados por detectores adequados.

O feixe de elétrons pode interagir com o campo elétrico, tanto do núcleo quanto dos elétrons dos átomos da amostra. Essas interações são responsáveis por um grande número de tipos de sinais (FIGURA A3.10): elétrons retroespalhados, elétrons secundários, raios X, elétrons Auger, catodoluminescência. Mas os principais são os elétrons retroespalhados, secundários e os raios X (HAFNER, 2007).

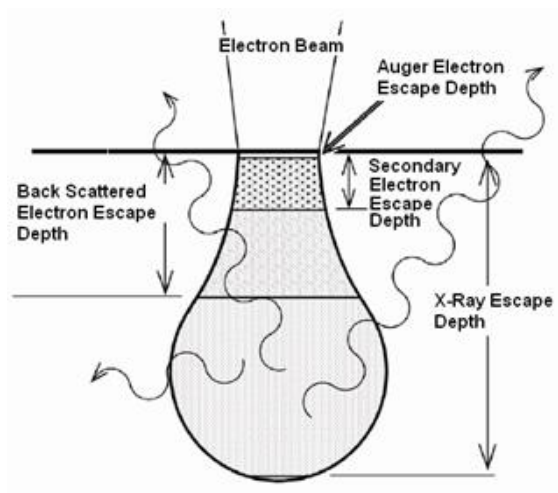


FIGURA A3.10 – Interação do feixe de elétrons com a amostra. (Fonte: HAFNER, 2007)

Eventos inelásticos ocorrem quando um feixe de elétrons interage com o campo elétrico dos elétrons de um átomo. O resultado é uma transferência de energia para o elétron do átomo da amostra, que é expulso. Este é chamado elétron secundário e tem menos de 50eV. Se a vaga devido à criação de um elétron secundário é preenchida por um elétron de um orbital mais elevado, raios X característicos são emitidos (HAFNER, 2007).

Eventos elásticos ocorrem quando um feixe de elétrons interage com o campo elétrico do núcleo de um átomo da amostra, o que resulta em uma mudança na direção do feixe de elétrons sem uma alteração significativa na energia do feixe ($< 1\text{eV}$). Se o feixe de elétrons elasticamente espalhados se desvia para fora da amostra, o elétron é chamado de elétron retroespalhado. Este pode ter um intervalo de energia de 50eV até próximo à energia do feixe incidente. No entanto, a maioria dos elétrons retroespalhados retém, pelo menos, 50% da energia do feixe incidente (HAFNER, 2007).

A imagem formada por elétrons secundários fornece informações da topografia da superfície da amostra. No modo de imagem com elétrons retroespalhados, uma área da amostra de baixa massa atômica não emite tantos elétrons retroespalhados como uma área de elevada massa atômica. Assim, a imagem é um mapeamento da densidade da superfície da amostra. A topografia da amostra também afeta a quantidade de emissão de elétrons retroespalhados, de modo que a imagem formada mostra algo da topografia misturado com a densidade da amostra (SEAL LABORATORIES, 2016).

Os raios X emitidos da amostra devido ao bombardeio de elétrons do feixe podem ser detectados, permitindo a microanálise eletrônica, uma vez que as linhas de raios X característicos são específicas do número atômico da amostra. Assim, seu comprimento de onda ou sua energia podem ser utilizados para identificar o elemento que está emitindo a radiação. Teoricamente, espectros de raios X podem ser obtidos para todos os elementos da tabela periódica, com exceção do hidrogênio. Entretanto, a emissão dos primeiros dez elementos de baixo número atômico consiste de bandas na região de baixa energia, onde as perdas por absorção na amostra são grandes (DEDAVID e GOMES e MACHADO, 2007).

Dois tipos de detectores que captam raios X característicos podem ser utilizados: por dispersão de energia (EDS) ou por dispersão em comprimento de onda (WDS). A técnica de EDS considera o princípio de que a energia de um fóton (E) está relacionada com a frequência eletromagnética (ν) pela relação $E=h\nu$, em que h é a constante de Planck. Fótons com energias correspondentes a todo o espectro de raios X atingem o detector de raios X quase que simultaneamente, e o processo de medida é rápido, o que permite analisar os comprimentos de onda de modo simultâneo. No caso do WDS, a separação dos raios X é obtida por difração dos fótons incidentes característicos dos elementos presentes na região atingida pelo feixe de elétrons do canhão do MEV. A lei de Bragg fornece a relação entre o comprimento de onda de raios X, λ , e o ângulo crítico θ de incidência do feixe, para a interferência construtiva, isto é, $n\lambda=2d \sin \theta$, em que n é um número inteiro e d o espaçamento interplanar da família de planos difratados (DEDAVID e GOMES e MACHADO, 2007).

O detector EDS (normalmente dispositivos de estado sólido – silício dopado com lítio) é capaz de determinar a energia dos fótons que ele recebe. Fica possível, portanto, traçar um histograma com a abscissa sendo a energia dos fótons (keV) e a ordenada o número de fótons recebidos (contagens). A zona analisada será, portanto, aquela que é percorrida pelo feixe. Se estivermos trabalhando no modo de varredura (formação de uma imagem), então a análise será de toda a superfície da imagem. É possível, também, parar a varredura e analisar em um ponto (spot), área ou linha selecionada na imagem (DEDAVID e GOMES e MACHADO, 2007).

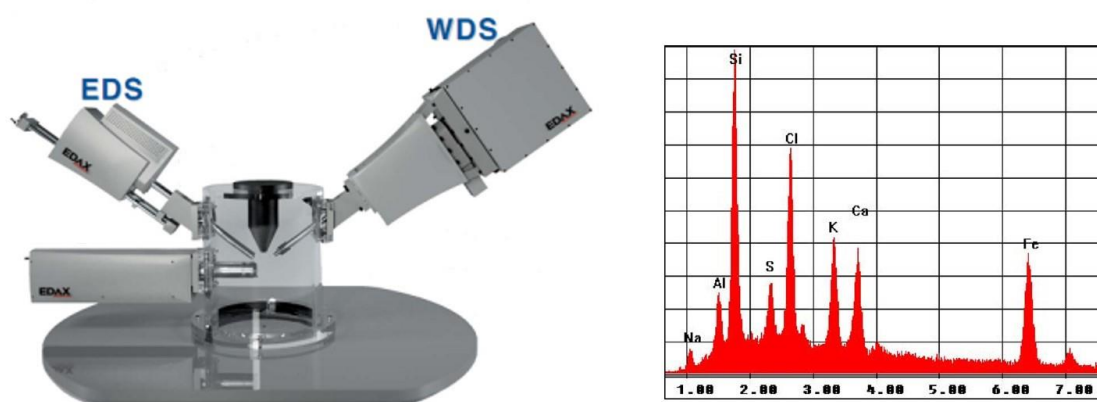
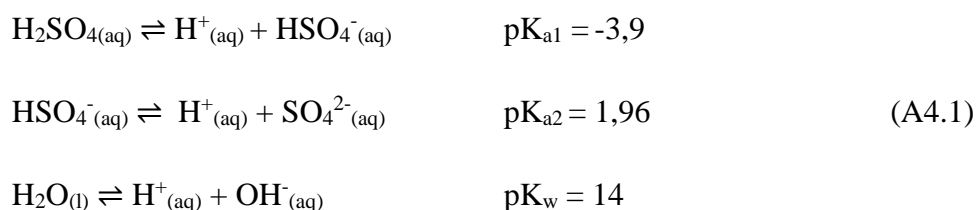


FIGURA A3.11 – Detectores EDS e WDS e espectro obtido por EDS. (Fonte: EDAX)

APÊNDICE A4. CÁLCULO DA ESPECIAÇÃO DO H₂SO₄

Na EQUAÇÃO (A4.1) são apresentadas as equações químicas das reações de equilíbrio envolvendo as duas ionizações do ácido sulfúrico e a autoionização da água, com as respectivas constantes de equilíbrio.



As equações das constantes de equilíbrio das reações supracitadas estão apresentadas na EQUAÇÃO (A4.2).

$$\begin{aligned}
 K_{a1} &= \frac{[\text{H}^+][\text{HSO}_4^-]}{[\text{H}_2\text{SO}_4]} \\
 K_{a2} &= \frac{[\text{H}^+][\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{HSO}_4^-]} \\
 K_w &= \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}
 \end{aligned}
 \tag{A4.2}$$

Para o cálculo das constantes de equilíbrio em função da temperatura, utiliza-se a Equação de Van't Hoff. Essa considera que para pequenas variações de temperatura, a variação da entalpia padrão de reação (ΔH°_R) pode ser considerada independente da temperatura. Dessa forma, as constantes de dissociação podem ser determinadas através da EQUAÇÃO (A4.3)

$$\ln\left(\frac{K}{K'}\right) = \frac{-\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)
 \tag{A4.3}$$

Como ΔH° é função de estado: $\Delta H^\circ = \Delta H^\circ(\text{produtos}) - \Delta H^\circ(\text{reagentes})$:

$$\Delta H^{\circ}_{a1} = \Delta H^{\circ}(\text{H}^+) + \Delta H^{\circ}(\text{HSO}_4^-) - \Delta H^{\circ}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0 + (-211,70) - (-216,90) = 5,20 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

$$\Delta H^{\circ}_{a2} = \Delta H^{\circ}(\text{H}^+) + \Delta H^{\circ}(\text{SO}_4^{2-}) - \Delta H^{\circ}(\text{HSO}_4^-) = 0 + (-216,90) - (-211,70) = -5,20 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

$$\Delta H^{\circ}_w = \Delta H^{\circ}(\text{H}^+) + \Delta H^{\circ}(\text{OH}^-) - \Delta H^{\circ}(\text{H}_2\text{O}) = 0 + (-54,957) - (-168,3174) = 113,36 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

Sendo,

$$R = 1,9858 \times 10^{-3} \text{ kcal.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$T_1 = 298,15 \text{ K}$$

$$K_{a1} = 80,753$$

$$K_{a2} = 12,383 \times 10^{-3}$$

$$K_w = 1 \times 10^{-14}$$

Em seguida, escreve-se o balanço de massa para o ácido sulfúrico (EQUAÇÃO (A4.4)) e o balanço de cargas para o sistema (EQUAÇÃO (A4.5)).

$$C_{\text{Total de Ácido}} = [\text{H}_2\text{SO}_4] + [\text{HSO}_4^-] + [\text{SO}_4^{2-}] \quad (\text{A4.4})$$

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{HSO}_4^-] + 2[\text{SO}_4^{2-}] \quad (\text{A4.5})$$

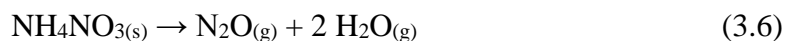
Para cálculo das concentrações de cada espécie e do pH da solução em função da concentração total de ácido, ou vice e versa, resolve-se o sistema formado pelas EQUAÇÕES A4.2, A4.4 e A4.5, sendo conhecida os valores das constantes envolvidas e a temperatura do sistema (T_2), caso essa seja diferente da temperatura de referência ($T_1=298,15\text{K}$).

APÊNDICE A5. REAÇÕES NÃO-CATALÍTICAS ENTRE SÓLIDOS E FLUIDOS

As reações não-catalíticas entre sólidos e fluidos podem ser organizadas de acordo com as fases em que se encontram os reagentes e produtos, se dividindo em:

A) Reagente Sólido → Produtos Fluidos

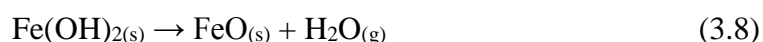
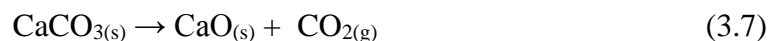
Exemplos típicos desse tipo de reação são a pirólise de materiais carbonáceos e a decomposição térmica de compostos orgânicos e inorgânicos, como a reação representada pela EQUAÇÃO (3.6).



Sob certas condições, o reagente sólido se decompõe gradualmente a partir da sua superfície exterior para o seu centro, originando produtos fluidos. Em temperaturas muito superiores à temperatura de decomposição, pode ocorrer a reação na superfície da partícula assim como no interior do sólido (WEN, 1968)

B) Reagente Sólido → Produtos Fluidos e Sólidos

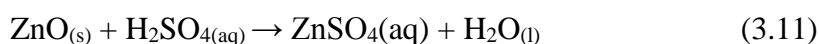
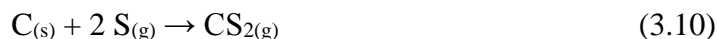
Esse tipo de reação é bastante comum na calcinação de carbonatos, pirólise de materiais carbonáceos, desidratação de hidróxidos e remoção da água de hidratação. A título de exemplo, podem ser citadas as reações representadas pelas EQUAÇÕES (3.7) e (3.8).



C) Reagentes Fluidos e Sólidos → Produtos Fluidos

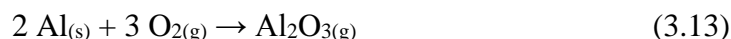
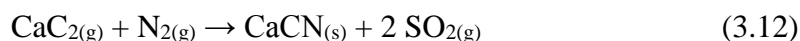
As reações desse tipo são abundantes e de extrema relevância nos processos industriais. Entre os exemplos, podem ser destacadas as combustões (EQUAÇÃO (3.9)), fabricação de dissulfeto de carbono (EQUAÇÃO (3.10)), gaseificação de materiais carbonáceos e

oxidação de materiais sólidos e a dissolução (lixiviação) de sólidos puros (EQUAÇÃO (3.11)).



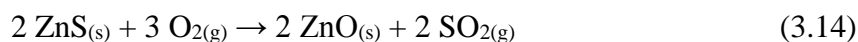
D) Reagentes Fluidos e Sólidos → Produtos Sólidos

Exemplos desse tipo de reação são a produção da cianamida (EQUAÇÃO (3.12)) e a oxidação de metais (EQUAÇÃO (3.13)).



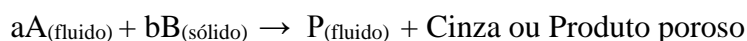
E) Reagentes Fluidos e Sólidos → Produtos Fluidos e Sólidos

As reações desse tipo são a forma mais geral das reações heterogêneas sólido-fluido não-catalíticas, em que existem reagentes e produtos em ambas as fases fluida e sólida. A calcinação (ustulação) de sulfetos para a produção de óxidos (EQUAÇÃO (3.14)), a redução de óxidos metálicos (EQUAÇÃO (3.15)) e a lixiviação de minérios.



A5.1. Modelo do núcleo em diminuição (modelo do núcleo não reagido para partículas esféricas de tamanho constante)

O Modelo do Núcleo em Diminuição, Modelo Topoquímico ou Modelo de Núcleo não Reagido para Partículas Esféricas de Tamanho Constante considera uma reação sólido/fluido não-catalítica do tipo:



Nessa, o reagente fluido (A) reage com o reagente sólido (B), formando um produto fluido e um produto poroso. Caso o produto poroso não seja formado, essa camada porosa pode ser uma camada de inertes presente no sólido. Dessa forma, quatro regiões distintas podem ser destacadas: o seio da fase fluida; a camada limite de líquido que envolve a partícula sólida; a camada de impurezas, cinzas ou produto poroso; e o sólido não-reagido (núcleo), conforme mostrado na FIGURA A5.1. Assim, o raio da partícula (R) permanece constante, enquanto que o raio do núcleo (r_c) diminui com o avanço da reação, como mostrado na FIGURA A5.2.

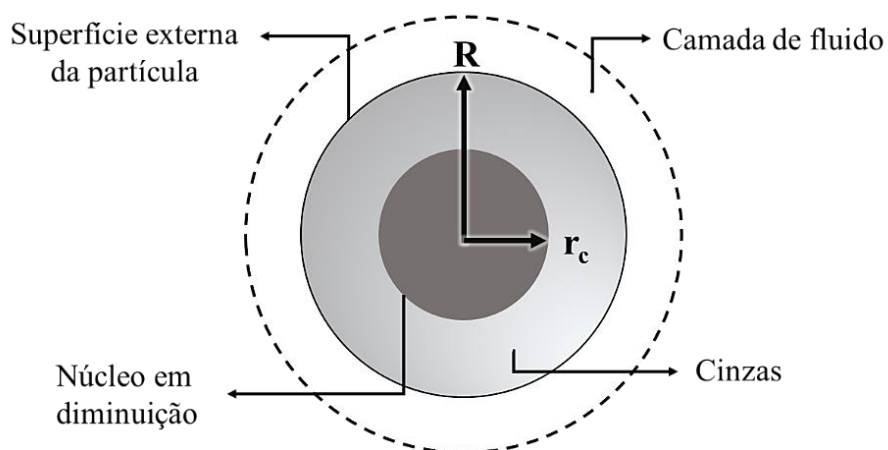


FIGURA A5.1 – Representação do modelo do núcleo em diminuição de uma partícula sólida reagindo com um fluido

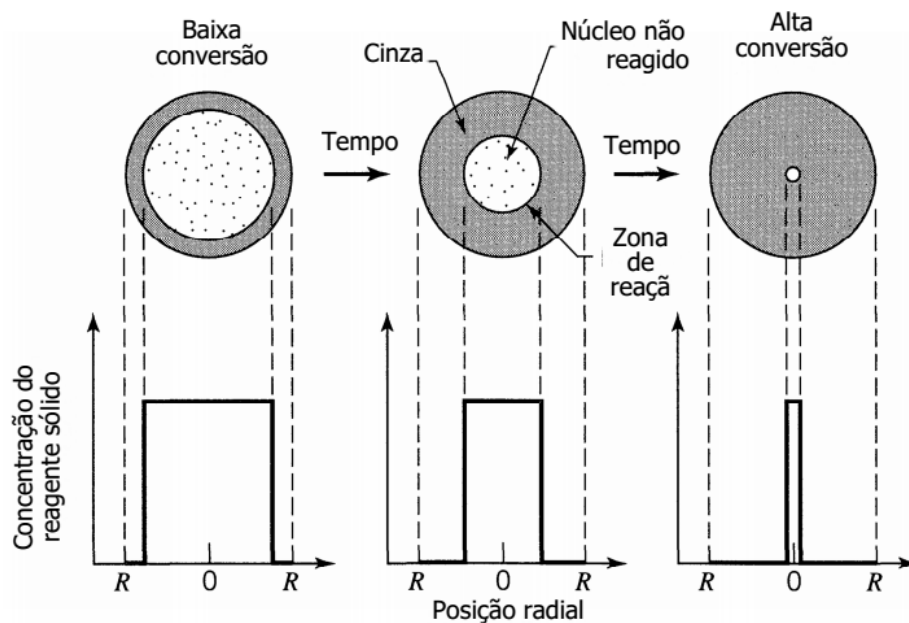


FIGURA A5.2 – Representação do Modelo do Núcleo em Diminuição. (Fonte: LEVENSPIEL, 2000)

O processo global pode, então, ser dividido em cinco etapas simultâneas, como mostrado na FIGURA A5.3 (LEVENSPIEL, 2000).

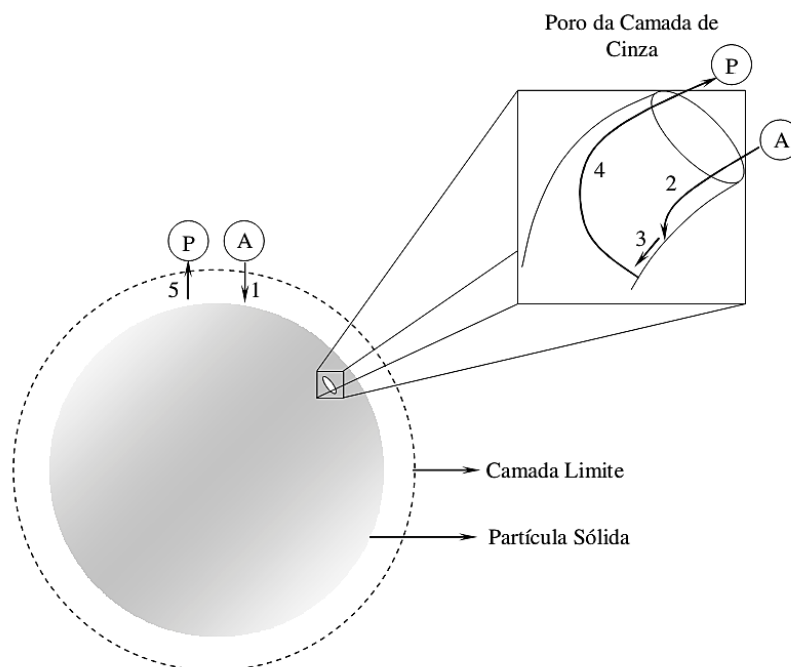


FIGURA A5.3 – Etapas da reação não catalítica entre reagentes fluido (A) e sólido, gerando um produto fluido (P)

Etapa 1 – Difusão do reagente fluido (A) através do filme envolvendo a partícula (camada limite) em direção à superfície do sólido;

Etapa 2 – Penetração e difusão do reagente (A) através da camada de cinza para a superfície do sólido não reagido (núcleo);

Etapa 3 – Reação química do reagente fluido (A) com o sólido na superfície de reação;

Etapa 4 – Difusão do produto fluido (P) através das cinzas de volta para a superfície externa do sólido;

Etapa 5 – Difusão do produto fluido (P) através da camada de fluido de volta para o interior da solução.

Muitas vezes nem todas essas etapas estão presentes em um dado sistema ou sob dadas condições. Se não for formado um produto fluido, as etapas 4 e 5 não contribuirão diretamente para a resistência da reação. Caso não haja camada de inertes (cinzas) nem seja formado produto poroso, a superfície não reagida estará sempre em contato com o seio da solução, podendo ser descartadas as etapas 2 e 4. Além disso, as resistências das etapas podem variar de algumas ordens de grandeza, nesses casos, a etapa com resistência mais alta se torna a etapa controladora da velocidade da reação. Assim, as etapas limitantes da velocidade da reação podem ser a difusão através das cinzas, a etapa da reação química ou a difusão através da camada limite (LEVENSPIEL, 2000; SOHN e WADSWORTH, 1979).

A5.1.1. Controle do processo pela transferência de massa através da camada de fluido

Quando a transferência de massa na camada de fluido que circunda a partícula for a etapa mais lenta e, conseqüentemente, a etapa controladora do processo, a concentração do reagente fluido na superfície da partícula (C_{As}) será praticamente nula, pois a reação química pode ser considerada instantânea. Assim, nas condições descritas, tem-se C_{As} e

C_{Ac} (concentração de A na superfície do núcleo não reagido) iguais a zero (LEVENSPIEL, 2000) e o perfil de concentração do reagente fluido será como mostrado na FIGURA A5.4.

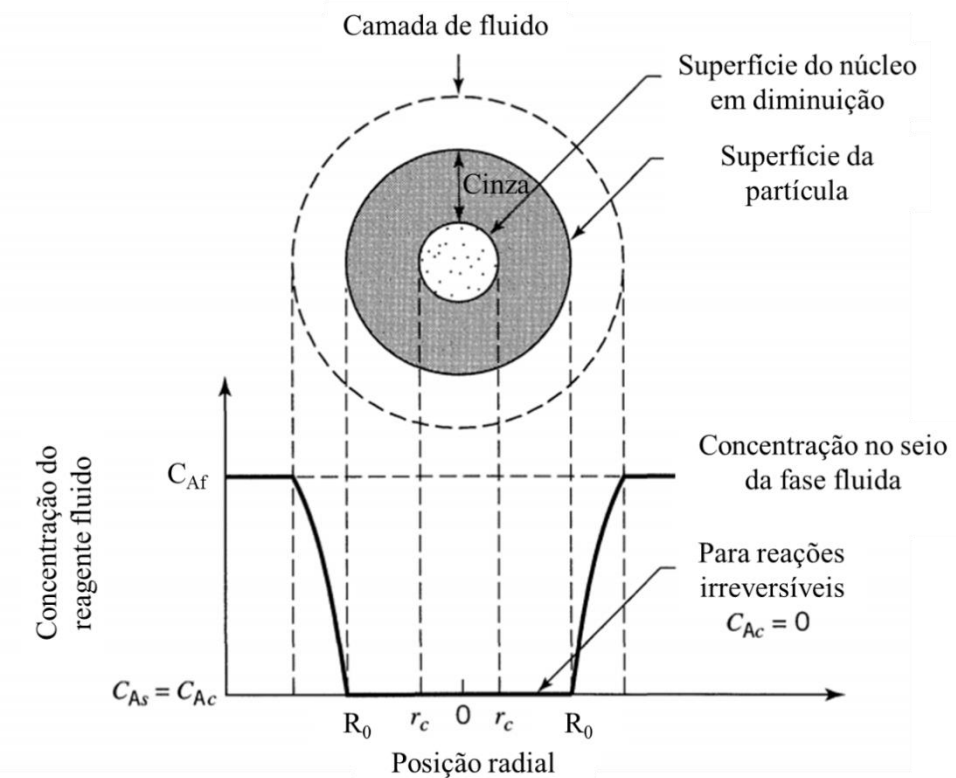


FIGURA A5.4 – Representação de uma partícula reagindo quando a transferência de massa na camada de fluido for a resistência controladora do processo. (Fonte: LEVENSPIEL, 2000)

Dessa forma, a diferença $C_{Af} - C_{As}$, entre a concentração de A no seio da solução (C_{Af}) e a concentração de A na superfície da partícula (C_{As}), é constante e igual a C_{Af} . Logo, pode-se dizer que a diferença de potencial químico (força-motriz para a difusão através da camada de fluido) é constante durante todo o tempo de reação. Como a reação ocorre na superfície da partícula, considerada como uma esfera de raio R_0 de tamanho constante, a cinética será baseada na superfície externa da mesma (S). Portanto, a taxa de reação é dada pela EQUAÇÃO (3.16), na qual k_g é o coeficiente de transferência de massa do reagente fluido na camada de fluido que envolve a partícula, N_B é o número de mols da espécie sólida e a e b são os coeficientes estequiométricos da reação (LEVENSPIEL, 2000).

$$-\frac{1}{S} \frac{dN_B}{dt} = -\frac{1}{4\pi R_0^2} \frac{dN_B}{dt} = -\frac{b}{a} \frac{dN_A}{4\pi R_0^2 dt} = \frac{b}{a} k_g C_{Af} \quad (3.16)$$

Seja ρ_B a densidade molar do sólido e r_c o raio do núcleo na reagido, tem-se que: $dN_B = 4\pi \rho_B r_c^2 dr_c$. Assim, a taxa de reação em termos do raio do núcleo não reagido toma a forma da EQUAÇÃO (3.17).

$$-\frac{dr_c}{dt} = \frac{b R_0^2}{a \rho_B r_c^2} k_g C_{Af} \quad (3.17)$$

Rearranjando e integrando, obtém-se a EQUAÇÃO (3.18), que relaciona o raio do núcleo não reagido com o tempo. Definindo-se τ como o tempo para a conversão completa da partícula, obtém-se a relação entre o tempo, a fração de tempo para conversão total (t/τ) e a conversão fracional do sólido (X_B), conforme EQUAÇÃO (3.19).

$$t = \frac{a \rho_B R_0}{3b k_g C_{Af}} \left[1 - \left(\frac{r_c}{R_0} \right)^3 \right] = \tau \left[1 - \left(\frac{r_c}{R_0} \right)^3 \right] \quad (3.18)$$

$$\frac{t}{\tau} = 1 - \left(\frac{r_c}{R_0} \right)^3 = X_B \quad (3.19)$$

A5.1.2. Controle do processo por difusão através da camada de cinzas

Para dedução das equações do modelo do núcleo em diminuição com a difusão através da camada de cinzas sendo a etapa controladora, considera-se um 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. Dessa forma, o perfil de concentração pode ser representado pela FIGURA A5.5. A concentração do reagente A na camada de fluido (C_{Af}) é igual à concentração de A na superfície da partícula (C_{As}) (LEVENSPIEL, 2000).

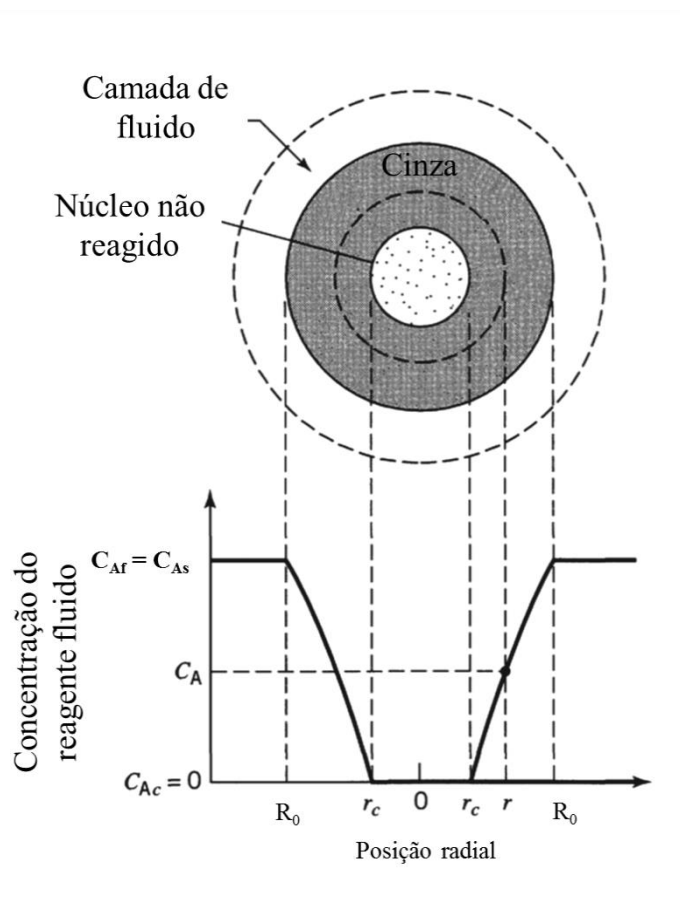


FIGURA A5.5 – Representação de uma partícula reagindo quando a difusão através do filme gasoso é a etapa controladora. (Fonte: LEVENSPIEL, 2000)

Seguindo o equacionamento de Levenspiel (2000), e sendo \mathfrak{D}_E o coeficiente efetivo de difusão do reagente fluido na camada de cinza, a taxa de redução do raio do núcleo é dado pela EQUAÇÃO (3.20). Esta, uma vez integrada, relaciona o tempo de reação com o raio do núcleo não reagido, de acordo com a EQUAÇÃO (3.21). A conversão fracional do reagente B (X_B) pode ser obtida pela EQUAÇÃO (3.22).

$$-\frac{dr_c}{dt} = \frac{b\mathfrak{D}_e C_{Af}}{a\rho_B r_c^2} \left(\frac{1}{r_c} - \frac{1}{R_0} \right)^{-1} \quad (3.20)$$

$$t = \frac{a\rho_B R_0^2}{6b\mathfrak{D}_e C_{Af}} \left[1 - 3 \left(\frac{r_c}{R_0} \right)^2 + 2 \left(\frac{r_c}{R_0} \right)^3 \right] = \tau \left[1 - 3 \left(\frac{r_c}{R_0} \right)^2 + 2 \left(\frac{r_c}{R_0} \right)^3 \right] \quad (3.21)$$

$$\frac{t}{\tau} = 1 - 3(X_B)^{2/3} + 2(1 - X_B) \quad (3.22)$$

A5.1.3. Controle do processo pela reação química

Quando a reação química é a etapa controladora da taxa de reação, o sistema se comporta como se a camada de fluido que envolve a partícula e a camada de cinza, ou produto poroso, não existissem, pois, a transferência de massa nessas camadas se torna desprezível em comparação com a reação química. Com isso, a concentração do reagente da fase fluida no seio da solução (C_{Af}) é igual às concentrações de A na superfície da partícula (C_{As}) e na superfície do núcleo não reagido (C_{Ac}). No interior do núcleo, a concentração cai a zero, no caso de reações irreversíveis (LEVENSPIEL, 2000) e a concentração do reagente fluido adquire o perfil representado pela FIGURA A5.6.

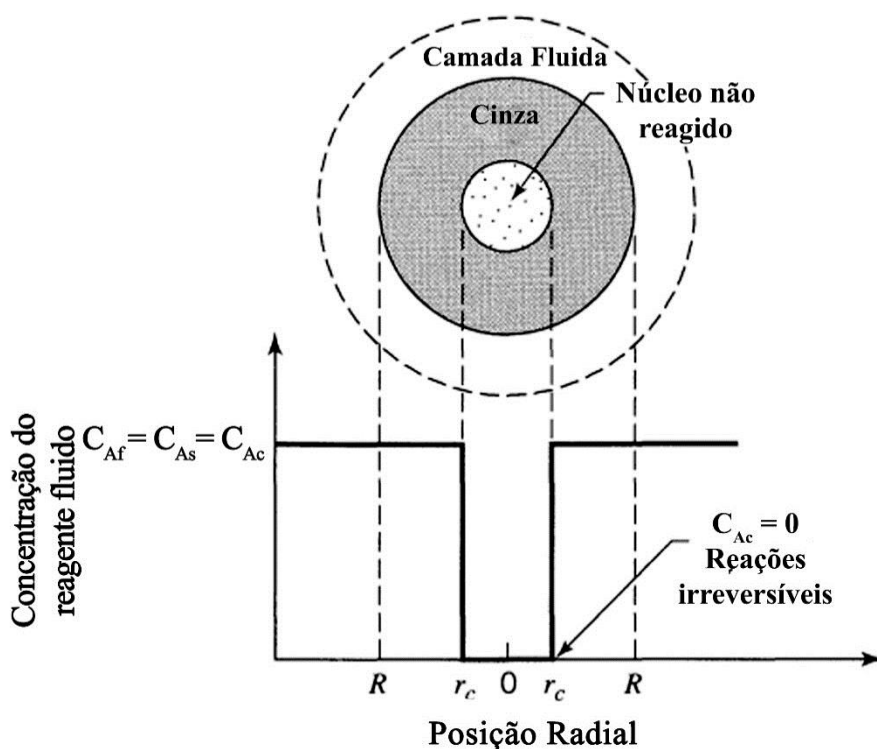


FIGURA A5.6 – Representação de uma partícula reagindo quando a reação química é a etapa controladora (Núcleo em Diminuição). (Fonte: LEVENSPIEL, 2000)

Dessa forma, a taxa de reação é proporcional à área superficial do núcleo não reagido. Sendo k_s a constante de taxa de primeira ordem para a reação na superfície, tem-se que a taxa de reação é dada pela EQUAÇÃO (3.23).

$$-\frac{dr_c}{dt} = \frac{ak_s C_{Af}}{b \rho_B} \quad (3.23)$$

Rearranjando e integrando, obtém-se a EQUAÇÃO (3.24), que relaciona o raio do núcleo não reagido com o tempo. Definindo-se τ como o tempo para a conversão completa da partícula, obtém-se a relação entre o tempo e a fração de tempo para conversão total (t/τ) e a conversão fracional do sólido (X_B), conforme EQUAÇÃO (3.25).

$$t = \frac{a\rho_B R_0}{2b k_s C_{Af}} - \frac{a\rho_B r_c}{2b k_s C_{Af}} = \tau (1 - r_c) \quad (3.24)$$

$$\frac{t}{\tau} = 1 - \frac{r_c}{R_0} = 1 - (1 - X_B)^{1/3} \quad (3.25)$$

A5.2. Modelo da conversão progressiva

Quando não há camada de inertes ou nenhum produto poroso formado, a partícula reagente se contrai durante a reação até completo desaparecimento, conforme representado na FIGURA A5.7. Assim, no processo global, quando se analisam as etapas ilustradas na FIGURA A5.3, somente as etapas 1 (difusão do reagente na camada de fluido), 3 (reação química) e 5 (difusão do produto na camada de fluido) irão ocorrer.

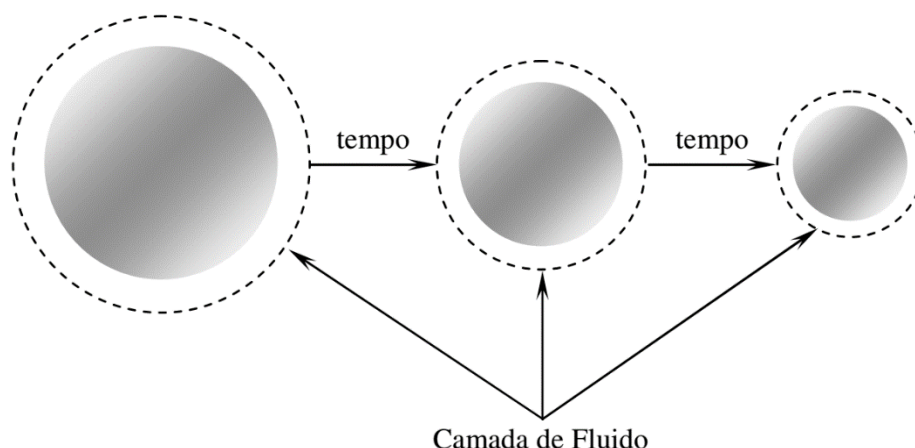


FIGURA A5.7 – Representação do modelo da partícula em diminuição (Conversão Progressiva). (Fonte: BALARINI, 2009)

A5.2.1. Controle do processo por transferência de massa através da camada de fluido

Segundo Levenspiel (200), 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. Considerando-se uma partícula pequena, de tamanho inicial R_0 , que se contrai para o raio R , pode-se deduzir a EQUAÇÃO (3.26).

$$dN_B = \rho_B dV = 4\pi\rho_B R^2 dR \quad (3.26)$$

Assim, as taxas de variação do número de mols de B e do raio das partículas em função do tempo adquirem a forma da EQUAÇÃO (3.27).

$$-\frac{1}{S} \frac{dN_B}{dt} = \frac{\rho_B 4\pi R^2}{4\pi R^2} \frac{dR}{dt} = -\rho_B \frac{dR}{dt} = \frac{b}{a} k_g C_{Af} \quad (3.27)$$

No Regime de Stokes, a relação entre o coeficiente de transferência de massa (k_g) e o raio da partícula é dada pela EQUAÇÃO (3.28), onde \mathcal{D} é o coeficiente de difusão do reagente de interesse na fase fluida.

$$k_g = \frac{\mathfrak{D}}{R} \quad (3.28)$$

Combinando-se as EQUAÇÕES (3.27) e (3.28), e integrando a primeira, obtém-se a relação entre o raio da partícula, o tempo de reação e o tempo para completo desaparecimento da partícula (τ), conforme mostrado na EQUAÇÃO (3.29).

$$t = \frac{a\rho_B R_0^2}{2b C_{Af} \mathfrak{D}} \left[1 - \left(\frac{R}{R_0} \right)^2 \right] = \tau \left[1 - \left(\frac{R}{R_0} \right)^2 \right] \quad (3.29)$$

Expressando-se essa relação em função da conversão fracional, obtém-se a EQUAÇÃO (3.30).

$$\frac{t}{\tau} = 1 - \left(\frac{R}{R_0} \right)^2 = 1 - (1 - X_B)^{2/3} \quad (3.30)$$

A5.2.2. Controle do processo pela reação química

Quando a reação química é a etapa controladora do processo, a presença ou não da camada de fluido e da camada de cinzas é indiferente e a concentração do reagente A adquire perfil similar ao representado na FIGURA A5.8. Dessa forma, não há diferenciação entre os modelos da Conversão Progressiva e do Núcleo em Diminuição. Portanto, nesses dois modelos, as equações que descrevem a taxa de diminuição do raio das partículas (EQUAÇÃO (3.24)), o raio em função do tempo (EQUAÇÃO (3.23)) e a conversão em função do tempo (EQUAÇÃO (3.25)) são análogas às do caso em que a reação química é a etapa controladora.

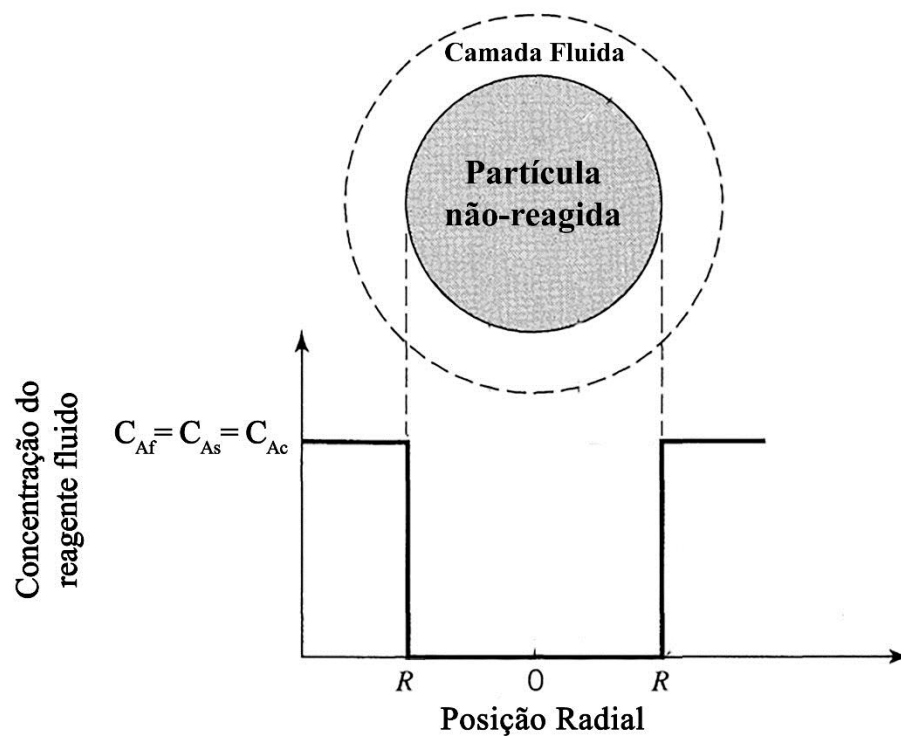


FIGURA A5.8 – Representação de uma partícula reagindo quando a reação química é a etapa controladora (Conversão Progressiva). (Fonte: LEVENSPIEL, 2000)