

DANIEL DAYRELL PEREIRA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO APRESENTADA AO  
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA  
UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Dissertação de Mestrado:

**RECUPERAÇÃO DE ZINCO PRESENTE EM  
EFLUENTES INDUSTRIAIS PRODUZIDOS PELA  
VOTORANTIM METAIS UNIDADE TRÊS MARIAS  
UTILIZANDO-SE A TÉCNICA DE EXTRAÇÃO  
LÍQUIDO-LÍQUIDO.**

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Borges Mansur

Belo Horizonte,  
Escola de Engenharia da UFMG  
2006

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS  
CURSO DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Dissertação de Mestrado:

**RECUPERAÇÃO DE ZINCO PRESENTE EM EFLUENTES INDUSTRIAIS  
PRODUZIDOS PELA VOTORANTIM METAIS UNIDADE TRÊS MARIAS  
UTILIZANDO-SE A TÉCNICA DE EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO.**

Autor: Daniel Dayrell Pereira

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Borges Mansur

Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Pós-  
Graduação em Engenharia Química como parte dos  
requisitos exigidos para a obtenção do título de  
MESTRE em ENGENHARIA QUÍMICA

Belo Horizonte

2006



**“Recuperação de zinco presente em efluentes industriais produzidos pela Votorantim Unidades Três Marias utilizando-se a técnica de extração líquido-líquido”**

*Daniel Dayrell Pereira*

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

**79ª DISSERTAÇÃO APROVADA EM 07 DE ABRIL DE 2006 POR:**

Prof<sup>ª</sup>. Márcia Maria Lima Duarte  
Dr<sup>ª</sup>. – DEQ/UFRN

Prof<sup>ª</sup>. Tânia Lúcia Santos Miranda  
Dr<sup>ª</sup>. – DEQ/UFMG

Prof. Marcelo Borges Mansur  
Orientador – Dr. - DEQ/UFMG

## AGRADECIMENTOS

*A Deus, aos meus pais, Vicente Pereira Sobrinho e Ana Maria Dayrell Pereira, meus irmãos, Juliana Dayrell e Starley Adriado, agradeço todo o amor, carinho, compreensão e respeito sem os quais não reuniria condições para prosseguir este projeto.*

*Ao professor Marcelo Mansur que realmente exerceu o papel de “orientador” que me apoiou em todos os momentos difíceis deste trabalho e que sem ele esta empreitada não seria possível. A você meu amigo Mansur muito obrigado!*

*Aos amigos da UFMG, em especial a turma da Engenharia Química.*

*A professora Adriane Salum e a secretária Mary das Graças pelo apoio dentro do DEQ-UFMG.*

*A Votorantim Metais Zinco SA. em especial aos colegas, Walter Magalhães por ter apoiado e acreditado no trabalho, a toda a equipe de processos em especial ao Antonio Carlos Santos, Maria José Dias e Fernanda Diamantino Feijo, pela amizade e companheirismo, a Vilma Carvalho pela logística entre Três Marias e Belo Horizonte.*

*Aos amigos Rodrigo Muniz e José Lopes pelo convívio.*

*A Dona Estela Esteves “in memória” pelo apoio e orientação há anos atrás.*

*Tenho muito a agradecer e a muitas pessoas. Não cito mais nomes, pois acredito que seria necessário mais do que as paginas desta dissertação para citá-los já que foram muitas as pessoas que me auxiliaram a chegar até onde cheguei...*

## SUMÁRIO

|   |      |
|---|------|
| AGRADECIMENTOS .....  | iv   |
| LISTA DE FIGURAS .....  | vii  |
| LISTA DE TABELAS .....  | ix   |
| NOMECLATURA .....   | x    |
| NOMECLATURA .....   | x    |
| RESUMO .....  | xiii |
| ABSTRACT.....   | xiv  |
| 1 INTRODUÇÃO.....   | 1    |
| 2 OBJETIVOS .....   | 5    |
| 3 REVISÃO DA LITERATURA .....   | 6    |
| 3.1 Aplicações do zinco e dados de sua produção industrial.....   | 6    |
| 3.2 Descrição do processo de produção de zinco eletrolítico utilizado na<br>Votorantim Metais Zinco – Unidade Três Marias (VM-Zn-TM)..... | 8    |
| 3.2.1 Circuito silicatado.....  | 9    |
| 3.2.2 Circuito sulfetado .....  | 11   |
| 3.2.3 Lixiviação e filtração de zinco .....   | 12   |
| 3.2.4 Purificação .....   | 13   |
| 3.2.5 Eletrodeposição .....   | 13   |
| 3.2.6 Fundição.....   | 14   |
| 3.3 Extração de zinco com D2EHPA.....   | 14   |
| 3.4 Misturadores-decantadores.....  | 26   |
| 3.4.1 Mixer ou misturador .....   | 31   |
| 3.4.2 Settler .....   | 44   |
| 4 METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....   | 53   |
| 4.1 Coleta do efluente empregado no estudo .....  | 53   |
| 4.2 Ensaio de bancada de extração líquido-líquido.....  | 54   |
| 4.2.1 Descrição do procedimento experimental.....   | 55   |

|       |  |     |
|-------|--|-----|
| 4.2.2 | Influência do tempo de contacto entre as fases na etapa de extração.....   | 57  |
| 4.2.3 | Estudo do pH para a recuperação do zinco na etapa de extração.....   | 57  |
| 4.2.4 | Estudo da concentração de D2HEPA na etapa de extração .....  | 58  |
| 4.2.5 | Estudo da relação de fases A/O na etapa de extração.....   | 58  |
| 4.2.6 | Estudo da relação de fases O/A na etapa de reextração .....  | 58  |
| 4.3   | Ensaio contínuo em mixer-settler .....   | 60  |
| 5     | RESULTADOS E DISCUSSÃO.....  | 63  |
| 5.1   | Ensaio de bancada para o sistema Zinco-D2EHPA .....  | 63  |
| 5.1.1 | Influência do tempo de contato das fases na etapa de extração.....   | 63  |
| 5.1.2 | Estudo do pH para a recuperação do zinco na etapa de extração.....   | 64  |
| 5.1.3 | Estudo da concentração de D2EHPA na etapa de extração .....  | 66  |
| 5.1.4 | Isotermas de equilíbrio para a extração de zinco com D2EHPA. ....  | 70  |
| 5.1.5 | Estudo da relação de fases O/A na etapa de reextração .....  | 74  |
| 5.2   | Ensaio contínuo em mixer-settler .....   | 77  |
| 6     | CONCLUSÕES.....  | 82  |
| 7     | SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....   | 84  |
| 8     | REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....  | 85  |
|       | Anexo A: Padrões de Análise da Votorantim Metais - Três Marias.....  | 88  |
|       | Anexo B: Recovery of Zinc Sulphate From Industrial Effluents by Liquid-Liquid Extraction Using D2EHPA (di-2-ethylhexyl phosphoric acid)..... | 124 |

## LISTA DE FIGURAS

|  |    |
|--|----|
| Figura 3.1. Etapas do processo de produção de zinco eletrolítico da VM-Zn-TM.....  | 9  |
| Figura 3.2: Circuito geral para a separação de metais por extração líquido-líquido (fase aquosa representada por linha tracejada e orgânica por linha contínua) (Rydberg et al., 1992). .... | 15 |
| Figura 3.3: Estrutura molecular do dímero-D2EHPA (PM: 788,98 g/mol). ....  | 18 |
| Figura 3.4: Extração seletiva de diversos metais com o extratante D2EHPA em meio sulfúrico em função do pH de equilíbrio (Ritcey e Ashbrook, 1984). ....                                     | 21 |
| Figura 3.5: Tipos de isotermas de extração (Ritcey e Ashbrook, 1984). ....   | 23 |
| Figura 3.6: Exemplificação do diagrama McCabe-Thiele para a determinação do número de estágios de operação em contracorrente. ....   | 24 |
| Figura 3.7: Exemplificação do Diagrama McCabe-Thiele para operação em contracorrente com a presença de outros metais.....  | 25 |
| Figura 3.8: Classificação dos equipamentos de extração líquido-líquido (Ritcey, 1992). ....  | 26 |
| Figura 3.9: Esquema construtivo de um mixer-settler. ....  | 29 |
| Figura 3.10: Esquema ilustrativo da vista superior de uma bateria de mixer-settlers operada em contracorrente.....   | 30 |
| Figura 3.11: Tipos de impelidores comumente empregados na mistura de sistemas líquidos (Treybal, 1981).....  | 32 |
| Figura 3.12: Desenho esquemático do sistema “pump-mixer”. ....   | 33 |
| Figura 3.13: Desenho esquemático do sistema “draft tube”. ....   | 34 |
| Figura 3.14: Relação entre os números de potência $P_o$ e Reynolds $Re$ para diversos tipos de impelidores (Treybal, 1981). ....   | 35 |
| Figura 3.15: Obtenção gráfica da eficiência de extração (Godfrey, 1994).....   | 37 |
| Figura 3.16. Desenho esquemático de um settler vertical. ....  | 45 |
| Figura 3.17. Drenagem da película durante (a) coalescência binária e (b) coalescência interfacial. ....  | 49 |
| Figura 3.18: Etapas da separação das fases. ....   | 50 |

|  |    |
|--|----|
| Figura 3.19: Esquema do comportamento da altura H da dispersão ao longo do settler. ....   | 52 |
| Figura 4.1: Esquema da montagem utilizada nos ensaios em batelada. ....  | 56 |
| Figura 4.2: Seção transversal do mixer-settler utilizado no estudo. ....   | 61 |
| Figura 5.1: Efeito do tempo de contato entre as fases para a extração de zinco com 30% p/p D2EHPA (concentração inicial de zinco = 13,5 g/L, relação A/O = 1, pH 2,5 e temperatura ambiente). .... | 64 |
| Figura 5.2: Percentagem de extração dos metais em função do pH da fase aquosa (relação A/O = 1,0 e concentração de D2EHPA 30% p/p). ....   | 65 |
| Figura 5.3: Efeito da concentração de D2EHPA na extração dos metais presentes no efluente (relação A/O = 1, pH 1,5 e temperatura ambiente). ....   | 67 |
| Figura 5.4: Efeito da concentração de D2EHPA na extração dos metais presentes no efluente (relação A/O = 1, pH 2,5 e temperatura ambiente). ....   | 67 |
| Figura 5.5: Efeito combinado do pH e da concentração de D2EHPA na extração de zinco, ferro e magnésio (relação A/O = 1, temperatura ambiente). ....  | 69 |
| Figura 5.6: Isoterma de extração de zinco (pH 2,5 e concentração de D2EHPA 20%p/p). ....   | 70 |
| Figura 5.7: Variação na concentração de zinco e na soma da concentração dos demais metais no efluente com a relação de fases A/O (pH 2,5 e concentração de D2EHPA 20%p/p). ....                    | 71 |
| Figura 5.8: Seletividade Zn/Mg em função da relação de fases A/O (pH 2,5 e concentração de D2EHPA 20%p/p). ....  | 73 |
| Figura 5.9: Aplicação do método de McCabe-Thiele na etapa de extração (A/O = 1, pH 2,5 e concentração de D2EHPA 20%p/p). ....  | 74 |
| Figura 5.10: Reextração de zinco em função da relação de fases O/A. ....   | 76 |
| Figura 5.11: Aplicação do método de McCabe-Thiele na etapa de reextração. ....   | 77 |
| Figura 5.12: Esquema da bateria de mixer-settlers em escala piloto. ....   | 78 |

## LISTA DE TABELAS

|   |    |
|---|----|
| Tabela 1.1: Teores máximos permitidos em efluentes líquidos para lançamento em águas de classe I (COPAM nº 10, 1986). .....   | 2  |
| Tabela 3.1: Comparação entre as classes de equipamentos de extração líquido-líquido (Rydberg et al., 1992). .....   | 28 |
| Tabela 4.1: Composição química do efluente da Votorantim Metais – Unidade Três Marias utilizado neste trabalho. ....  | 54 |
| Tabela 4.2: Composição típica da solução exaurida da eletrólise (solução reextratante). .....   | 59 |
| Tabela 5.1: Percentual de extração das diversas espécies contidas no efluente (em mg/L) variando-se a relação de fases A/O (pH 2,5 e concentração de D2EHPA 20%p/p). .....  | 72 |
| Tabela 5.2: Concentração no equilíbrio das diversas espécies contidas no extrato inicial, na solução exaurida (solução reextratante inicial) e nos reextratos (soluções aquosas após equilíbrio variando-se a relação O/A). ..... | 75 |
| Tabela 5.3: Concentrações nas correntes de fase aquosa na saída dos estágios de extração. ....  | 79 |
| Tabela 5.4: Concentrações nas correntes de fase aquosa na saída dos estágios de reextração. ....  | 80 |

## NOMECLATURA

|                                   |  |
|-----------------------------------|--|
| A                                 | área transversal relativa à direção do fluxo (m <sup>2</sup> )               |
| A*                                | área seccional do settler (m <sup>2</sup> )                                  |
| C                                 | concentração (mol.m <sup>-3</sup> )  |
| C <sub>d</sub>                    | coeficiente de arraste   |
| C <sub>0</sub>                    | constante zero de hold-up  |
| C <sub>x</sub>                    | constante de hold-up   |
| C <sub>S</sub>                    | constante do impelidor   |
| d <sub>32</sub>                   | diâmetro médio de Sauter da gota (m)   |
| D <sub>i</sub>                    | coeficiente de distribuição do metal i (-)                                   |
| D <sub>R</sub>                    | diâmetro do impelidor ou rotor (m)   |
| E <sub>f</sub>                    | eficiência de extração (%)   |
| F <sub>P</sub>                    | capacidade de bombeamento (m <sup>3</sup> /s)                                |
| H <sub>man</sub>                  | altura manométrica da bomba (m)  |
| g                                 | aceleração da gravidade (m.s <sup>-2</sup> )                                 |
| H                                 | altura da dispersão (m)  |
| H <sub>man</sub>                  | altura do compartimento (m)  |
| K <sub>E</sub>                    | constante de equilíbrio aparente do sistema Zn-D2EHPA (mol/L) <sup>0.5</sup> |
| K <sub>C</sub>                    | constante de equilíbrio de reação (mol/L) <sup>0.5</sup>                     |
| k                                 | constante da taxa de reação de extração                                      |
| K <sub>a</sub>                    | constante de equilíbrio de ordem a   |
| k <sub>1C</sub> , k <sub>2C</sub> | constantes empíricas   |
| l <sub>s</sub>                    | distância entre a placa perfurada e o final da câmara do settler             |
| N                                 | velocidade do impelidor (rpm)  |
| N <sub>H</sub>                    | dimensionamento da altura  |
| N <sub>P</sub>                    | dimensionamento da capacidade de bombeamento                                 |
| P                                 | consumo de potência (W)  |
| P <sub>0</sub>                    | número de potência   |
| Q                                 | vazão volumétrica (m <sup>3</sup> .s <sup>-1</sup> )                         |
| Re                                | número de Reynolds (-)   |
| (RH) <sub>2</sub>                 | forma dimerizada do extratante D2EHPA  |
| ZnR <sub>2</sub> RH               | complexo de zinco-D2EHPA   |
| t <sub>R</sub>                    | tempo de residência  |

|                   |  |
|-------------------|--|
| $v_0$             | velocidade global ( $\text{m.s}^{-1}$ )                  |
| $v_k$             | velocidade característica ( $\text{m.s}^{-1}$ )          |
| $V_{\text{slip}}$ | velocidade de escorregamento ( $\text{m.s}^{-1}$ )       |
| $V_s$             | velocidade de sedimentação da gota ( $\text{m.s}^{-1}$ ) |
| $We$              | numero de Weber  |
| $K$               | constante da Eq. (3.26)                                  |
| $W$               | constante da Eq. (3.26)                                  |
| $q$               | taxa   |

### Gregos

|                |  |
|----------------|--|
| $\beta$        | constante da Eq. (3.16)                                      |
| $\beta_{AB}$   | fator de separação entre o metal A e B                       |
| $\phi$         | hold-up da fase dispersa                                     |
| $\bar{\phi}_s$ | hold-up na zona de sedimentação                              |
| $\phi_f$       | razão das fases de alimentação                               |
| $\gamma$       | tensão interfacial entre os líquidos ( $\text{N.m}^{-1}$ )   |
| $\mu$          | viscosidade ( $\text{Pa.s}$ )                                |
| $\rho$         | densidade ( $\text{kg.m}^{-3}$ )                             |
| $\Delta\rho$   | diferença de densidade entre as fases ( $\text{kg.m}^{-3}$ ) |
| $\alpha$       | constante da Eq. (3.16)                                      |

### Subscritos

|       |                            |
|-------|----------------------------|
| $c$   | fase contínua              |
| $d$   | fase dispersa              |
| $i$   | inicial                    |
| $t$   | no tempo $t$               |
| $e$   | no equilíbrio              |
| $A_i$ | na fase aquosa inicial     |
| $A_o$ | na fase aquosa operacional |
| $A_e$ | na fase aquosa equilíbrio  |
| $O_i$ | na fase orgânica inicial   |

|    |                              |
|----|------------------------------|
| Oo | na fase orgânica operacional |
| Oe | na fase orgânica equilíbrio  |
| m  | mistura                      |
| D  | dispersão                    |
| DF | dispersão na alimentação     |

## RESUMO

Um dos principais desafios enfrentados atualmente pelas empresas dos setores químico e mineral reside no tratamento de seus efluentes e resíduos. Estes materiais podem promover a contaminação dos solos e dos recursos hídricos se lançados no meio ambiente de forma inadequada ou sem tratamento, ou ainda quando acondicionados inapropriadamente. Neste contexto, investigou-se, no presente trabalho, o uso da técnica de extração líquido-líquido visando à recuperação de sulfato de zinco contido em um efluente industrial produzido pela Votorantim Metais Zinco - Unidade Três Marias, tendo sido utilizado D2HEPA como agente extratante. O efluente empregado no estudo é ácido (pH em torno de 3), de natureza sulfúrica, e contém predominantemente zinco, com a presença de outras espécies metálicas como cádmio, cobalto, ferro, manganês, magnésio, níquel e chumbo, em concentrações variadas. O estudo foi realizado em duas etapas principais: (1) ensaios em escala de laboratório, para avaliar as melhores condições de extração preferencial do zinco do efluente industrial, e (2) testes contínuos em escala piloto usando uma bateria de mixer-settler, a fim de reproduzir os resultados da escala de laboratório. Nos testes de laboratório, as variáveis operacionais estudadas na etapa de extração foram pH de extração (0,5 a 5,0), concentração do D2EHPA (5 a 50%p/p) e relação volumétrica de fases aquoso/orgânico (1/5 a 5/1). Na etapa de reextração, estudou-se somente o efeito da relação volumétrica orgânico/aquoso (1/1 a 10/1), tendo sido utilizada uma solução de ácido sulfúrico proveniente da etapa de eletrólise como agente reextratante. No estudo contínuo em escala piloto, verificou-se que zinco foi extraído quantitativa e seletivamente do efluente líquido utilizando-se 3 estágios de extração ( $\text{pH} = 2,5$ ,  $[\text{D2EHPA}] = 20\% \text{p/p}$  e relação  $A/O = 1$ ) e 3 estágios de reextração (relação  $O/A = 4$ ). O rendimento global de zinco obtido na operação foi de 98,6%, sendo que a solução final obtida após a etapa de reextração contém 125,7 g/L de zinco, podendo esta solução ser enviada diretamente para a etapa de eletrólise.

## ABSTRACT

The adequate treatment of industrial effluents and residues is imperative in order to avoid the contamination of environment. Such materials may pollute soil and rivers if discharged without treatment or even if they are conditioned in an inadequate way. In this context, the liquid-liquid extraction of zinc sulphate using D2EHPA as extractant has been investigated in this work aiming for the recovery of zinc predominantly found in an industrial sulphuric acid effluent (pH around 3) produced by the Votorantim Metais, Unidade Três Marias, which contains other metallic species such as cadmium, cobalt, iron, lead, calcium, magnesium, manganese and nickel at several concentration levels. The study was carried out in two main steps, (1) extraction and stripping bench scale tests in order to assess adequate conditions for the favourable recovery of zinc from the effluent, and (2) continuous pilot scale tests using a mixer-settler battery aiming to reproduce the bench scale results. In the bench scale tests, the operating variables pH of the effluent (0.5 to 5.0), concentration of D2EHPA (5 to 50%w/w) and aqueous/organic volumetric phase ratio (1/5 to 5/1) were investigated in the extraction process while, in the stripping one, the organic/aqueous volumetric phase ratio (1/1 to 10/1) was studied by contacting a loaded organic phase with an industrial acid solution produced in the electrolysis. In the continuous mixer-settler study, it has been found that zinc can be selectively and quantitatively removed from the effluent in 3 extraction stages (pH = 2.5, [D2EHPA] = 20%w/w and A/O = 1) and other 3 stripping stages (O/A = 4). The overall recovery of zinc was 98.6% and a final solution containing 125.7 g/L of zinc that could be sent directly to electrowinning was obtained.

# 1 INTRODUÇÃO

---

A destinação dos resíduos gerados na indústria em decorrência do processamento de matérias-primas em larga escala representa, atualmente, um dos principais desafios enfrentados pelas empresas. No caso dos efluentes líquidos produzidos por empresas do setor mineral, tem-se que uma gama de metais presentes em solução aquosa, em concentrações variadas, pode promover a contaminação dos recursos hídricos, caso estes efluentes sejam despejados diretamente nos córregos e rios sem o tratamento adequado para a remoção dos metais contaminantes.

Nas últimas décadas, a crescente conscientização ecológica adotada pelo setor industrial, que direcionou esforços e investimentos no tratamento dos seus próprios efluentes, contribuiu significativamente para diminuir a imagem negativa de agentes poluidores à qual a indústria era comumente associada desde meados da revolução industrial. Na verdade, tal mudança de atitude adquirida por parte das empresas resultou de uma maior cobrança por parte da sociedade, preocupada atualmente com o uso sustentável dos recursos naturais, ou seja, aquele de maneira a não comprometer a capacidade das gerações futuras em atender às suas próprias necessidades. O sentimento de desenvolvimento sustentável manifestado pela sociedade resultou na criação de legislações ambientais cada vez mais rigorosas, com regras específicas para os diversos setores industriais. Como resultado, as empresas do setor industrial foram obrigadas a obedecer à legislação ambiental vigente, como uma forma de manter a sua própria existência no mercado. Tal mudança de atitude estimulou o interesse das empresas no desenvolvimento de métodos diversos para o tratamento de efluentes, sendo este o contexto no qual se insere o presente trabalho de dissertação de Mestrado.

No estado de Minas Gerais, em particular, o descarte de metais presentes nos efluentes líquidos industriais é regulamentado pela deliberação normativa COPAM número 10, de 16 de dezembro de 1986. Na Tabela 1.1, são apresentados os limites máximos permitidos por esta deliberação normativa para alguns metais, no que tange ao lançamento de efluentes líquidos nos cursos d'água.

Tabela 1.1: Teores máximos permitidos em efluentes líquidos para lançamento em águas de classe I (COPAM nº 10, 1986).

| <b>Elemento</b> | <b>Teor Máximo (mg/L)</b> |
|-----------------|---------------------------|
| Arsênio         | 0,2                       |
| Cádmio          | 0,1                       |
| Chumbo          | 0,1                       |
| Cobre           | 0,5                       |
| Níquel          | 1,0                       |
| Manganês        | 1,0                       |
| Zinco           | 5,0                       |
| Ferro           | 10,0                      |
| pH              | 6,5 – 8,5                 |

Para atender os limites permitidos pela legislação ambiental vigente, diversos processos de tratamento podem ser aplicados visando remover os metais presentes na fase aquosa. O método mais usual empregado pelas empresas do setor mineral para este tipo de tratamento consiste na precipitação dos metais contidos no efluente, provocada pelo aumento no pH do licor através da adição de hidróxidos, carbonatos ou sulfatos. Este método é bastante empregado em função da sua simplicidade operacional e do baixo custo. Entretanto, tem-se a obtenção de uma lama que, após uma etapa de filtração, constitui um resíduo sólido tóxico classe I que necessita ser acondicionado adequadamente. A depender da concentração, da quantidade e do tipo de metais presentes no efluente, nem sempre se obtém um licor tratado que pode ser descartado diretamente. Nestes casos, é necessária uma etapa adicional de polimento para a remoção dos metais remanescentes na fase líquida que ainda ultrapassam os limites estabelecidos pela legislação. A etapa de polimento pode ser realizada, por exemplo, via adsorção dos metais em carvão ativado, ou ainda, via uma elevação ainda maior no pH do licor através da adição de sulfeto de sódio, de maneira a garantir a precipitação dos metais nos níveis estabelecidos para o descarte final do efluente.

Uma outra técnica que pode ser aplicada na remoção de metais presentes em efluentes líquidos é a extração líquido-líquido. Ao contrário da precipitação, o uso da

técnica de extração líquido-líquido permite não somente o tratamento do efluente, como também a separação dos metais poluentes que podem ser reaproveitados no próprio processo. Assim, metais presentes em maiores quantidades podem ser recuperados, enquanto que aqueles em menores proporções devem ser removidos do efluente por precipitação convencional, por exemplo (etapa de polimento do efluente). Com isso, além do reuso de uma parte considerável dos metais que seriam inutilizados, um menor consumo de agente precipitante será requerido na etapa de polimento, da mesma forma que um menor volume de lama também será produzido. Além disso, como este resíduo sólido pode apresentar uma melhor qualificação com relação à sua composição, é possível, também, a sua comercialização como matéria prima para outras empresas.

A extração líquido-líquido é uma técnica consolidada e amplamente empregada na separação de diversos metais como alumínio, ferro, cádmio, mercúrio, zinco, dentre muitos outros. O metal é separado da fase aquosa via contato desta com uma fase orgânica imiscível ou parcialmente miscível, na qual o metal de interesse apresenta maior afinidade química em função de condições operacionais específicas que favoreçam a transferência deste metal da fase aquosa para a fase orgânica. Como os metais possuem pouca ou nenhuma afinidade pela fase orgânica, uma espécie ativa denominada extratante é normalmente dissolvida nesta fase. O extratante é responsável por promover a remoção do metal da fase aquosa via conversão deste em uma espécie organo-solúvel, mediante uma reação química entre o metal e o extratante. Para a extração de zinco, por exemplo, o extratante mais empregado industrialmente é o D2EHPA, nome comercial para o ácido di-2-etilhexil fosfórico. Em escala industrial, a operação é realizada em equipamentos do tipo misturador-decantador (também denominado mixer-settler) que, como o próprio nome diz, consiste de uma câmara de mistura na qual se dá o contato das fases líquidas por agitação mecânica (misturador), visando o carregamento da fase orgânica com o metal de interesse, seguida de outra câmara, esta última isenta de agitação (decantador), para promover a separação física das fases líquidas via coalescência da fase dispersada no misturador.

No presente trabalho de Mestrado, estudou-se uma metodologia aplicada ao tratamento de um efluente aquoso contendo predominantemente zinco como metal a

ser recuperado, utilizando-se a técnica de extração líquido-líquido. Além do zinco presente em maior proporção, o efluente estudado possui outros metais dissolvidos em meio sulfúrico, sendo produzido pela Votorantim Metais Zinco unidade Três Marias, empresa do Grupo Votorantim, maior produtora de zinco do país. A princípio, o reaproveitamento do zinco presente neste efluente deve representar uma economia ao processo atualmente em operação. A remoção de outros metais contidos no efluente também pode ser viável economicamente, a depender da concentração destes.

## 2 OBJETIVOS

---

O objetivo principal deste trabalho consiste na definição de uma rota processual e o estudo de seus parâmetros operacionais visando a recuperação de zinco presente em um efluente industrial produzido pela Votorantim Metais Zinco Unidade Três Marias (VM-Zn-TM), utilizando a técnica de extração líquido-líquido, a temperatura ambiente (média em torno de 28°C). Para tal, os seguintes objetivos específicos foram alcançados:

- Ensaio de bancada: estudo do equilíbrio líquido-líquido nas etapas de extração e reextração de zinco com D2EHPA utilizando o efluente da VM-Zn-TM, incluindo a caracterização físico química do efluente. Esta etapa visa definir as melhores condições de operação contínua na bateria de mixer-settler para a extração de zinco. Para tal, os seguintes comportamentos foram estudados:
  - Efeito do tempo de contato entre as fases, da concentração de extratante e do pH de equilíbrio na extração de zinco com D2EHPA,
  - Efeito da relação de fases na etapa de reextração.
  
- Ensaio da operação contínua em uma bateria piloto de mixer-settlers: estudo da operação em escala piloto nas condições estabelecidas nos ensaios de bancada, no sentido de validar a informação obtida no estudo em escala de bancada. Para tal, uma unidade piloto contendo 10 estágios foi projetada e construída especificamente para o presente trabalho, tendo sido montada nas dependências da Votorantim Metais Zinco, unidade Três Marias, MG.

É importante salientar que todos o estudo foi realizado em condições de operação real, utilizando-se os efluentes da própria planta (VM-Zn-TM).

### 3 REVISÃO DA LITERATURA

---

#### 3.1 Aplicações do zinco e dados de sua produção industrial

O zinco é um metal fundamental para atender às necessidades da sociedade moderna em função das suas diversas aplicações. Séculos antes da sua descoberta sob a forma metálica, minérios de zinco já eram utilizados pelos romanos para fazer compostos de latão (20 ac – 14 dc), bem como no tratamento de lesões na pele e irrigação ocular. O zinco somente foi reconhecido como metal em 1546 e a primeira fundição de zinco foi estabelecida em Bristol, no Reino Unido, em 1743.

A principal aplicação do zinco reside na indústria de galvanização, processo este que consiste no revestimento da superfície de peças, geralmente de aço, com uma fina camada de zinco, que funciona como revestimento anti-corrosão para o metal recoberto. Tem-se que a camada de zinco fornece uma tripla proteção ao aço galvanizado. Primeiro, o revestimento resistente e aderente de zinco veda o metal subjacente do contato com o ambiente externo corrosivo. Segundo, o zinco corrói mais lentamente que o ferro, o que aumenta a durabilidade da peça. Terceiro, se o revestimento for danificado e o aço exposto acidentalmente através de um corte ou perfuração, o zinco adjacente protege o aço exposto via processo de proteção anódica. É importante comentar que o mercado de galvanização cresceu a uma taxa anual de 3,4% de 1998 a 2002 e, nos últimos 20 anos, a uma taxa de 3,7%. Atualmente, a produção de folhas revestidas com zinco no mundo ocidental aumenta a uma taxa de 4,8% ao ano (CRU, 2003).

Outra aplicação importante do zinco é na produção de latão, que consiste em uma liga formada de cobre e zinco. O teor de zinco no latão varia, em geral, de 10% a mais de 40% (CRU, 2003). O latão apresenta a característica de ser bacteriostático, devido à formação de sais de cobre que são excelentes bactericidas. Além do seu uso tradicional em maçanetas de portas, luminárias e objetos decorativos, o latão vem se tornado cada vez mais popular entre os arquitetos, decoradores e

consumidores. O consumo de latão no período de 1998 a 2002 cresceu 3,1% ao ano e, nos últimos 20 anos, em torno de 2,4%, segundo ILZSG (2003).

Além dessas aplicações, o zinco também é empregado na fabricação de componentes de precisão para automóveis, computadores e equipamentos de comunicação (fundição sob pressão), como material de construção, na elaboração de produtos farmacêuticos, cosméticos e como micro-nutrientes para o homem, animais e plantas.

Atualmente, cerca de 3,8 bilhões de toneladas de zinco são produzidas a cada ano em todo o planeta, principalmente na Ásia (46%) e nas Américas (40%). Os maiores consumidores se distribuem pela Ásia (46%), Europa (31%) e Américas (21%). Desse total, cerca de 30% do zinco produzido no mundo é reciclado, os outros 70% são oriundos de mineração em jazidas do metal. O zinco reciclado provém, basicamente, do reaproveitamento de sucatas (58%) e de resíduos da indústria de galvanização (27%) (Brook Hunter, 2003). Do zinco primário ou zinco novo no mercado, ou seja, aquele que é fruto de mineração, cerca de 64% advém de minas subterrâneas, 15% de minas a céu aberto e 21% da combinação entre estas duas fontes (Ruitter, 2001). As principais formas minerais nas quais o zinco se encontra ao ser extraído da natureza são zincita, franklita, minério de escarnítico, esmitsonita e esfarelita (Brook Hunter, 2003), apresentando teores de zinco entre 3-9%, na sua maioria. Após a extração do minério, o zinco é concentrado para teores que variam entre 35 e 65% mediante processos de concentração como, por exemplo, a flotação. O produto deste processo de concentração é denominado de concentrado de zinco, e o material contendo baixos teores de zinco constitui a ganga, que é normalmente eliminada. O beneficiamento do concentrado de zinco acarreta uma produção de zinco metálico com pureza de 99,995%, chamado de zinco SHG (Special High Grade), que é vendido na Bolsa de Metais de Londres por aproximadamente US\$ 2.490,00/ton, LME (London Metal Exchange), base março de 2006.

No Brasil, foram produzidas 273,6 mil toneladas de zinco eletrolítico em 2005. Deste total, 66% foram produzidos pela VM-Zn-TM, localizada em Três Marias, Minas Gerais, localizada a 280 Km de Belo Horizonte. Os outros 34% foram produzidos pela Votorantim Metais Zinco Unidade Juiz de Fora, localizada em Juiz de Fora,

também em Minas Gerais, a 260 Km de Belo Horizonte. Ambas as empresas pertencem ao Grupo Votorantim, sendo este o único produtor nacional do metal. Para o ano de 2006, a produção de zinco eletrolítico prevista é da ordem de 277 mil toneladas de zinco (Balanço Produtivo da Votorantim Metais Negócio Zinco).

O primeiro processo desenvolvido para a produção de zinco metálico é denominado de processo de “Retortas Horizontais”. Neste processo, o minério ou concentrado de zinco é aquecido, em atmosfera inerte, a uma temperatura suficiente para promover a volatilização do zinco. Em seguida, este é condensado e posteriormente fundido. O processo de “Retortas Horizontais” prevaleceu até meados de 1915, quando surgiu o processo “Eletrolítico”, empregado atualmente em praticamente todas as refinarias de zinco no mundo. O processo “Eletrolítico” consiste na obtenção do zinco metálico pela imposição de uma corrente elétrica através de eletrodos mergulhados em uma solução rica em zinco. Este processo é empregado na produção de zinco na VM-Zn-TM, e será detalhado a seguir, no item 3.2. Outro processo que surgiu na década de 60 foi o denominado de processo “Auto-Forno”, também aplicado industrialmente só que em menor quantidade. Neste caso, o zinco metálico é obtido através da redução de minérios de zinco em auto-fornos, empregando-se uma atmosfera redutora semelhante à utilizada na obtenção de ferro gusa.

### **3.2 Descrição do processo de produção de zinco eletrolítico utilizado na Votorantim Metais Zinco – Unidade Três Marias (VM-Zn-TM)**

A VM-Zn-TM, fundada em 1959, é a maior produtora de zinco eletrolítico do país. A empresa pertence ao grupo Votorantim e fica localizada no município de Três Marias, Minas Gerais, a cerca de 280 Km de Belo Horizonte. A VM-Zn-TM possui o único processo de obtenção de zinco eletrolítico do mundo que usa, como fonte de matéria prima, dois tipos de concentrados de zinco diferentes, o sulfetado e o silicatado, de forma integrada, em uma única planta. O processo integrado da VM-Zn-TM consiste, de forma resumida, das seguintes etapas mostradas na Figura 3.1. A descrição de cada uma dessas etapas é feita a seguir.

De acordo com o fluxograma de blocos mostrado na Figura 3.1, os dois concentrados de zinco são tratados separadamente, no sentido de adequá-los para a etapa posterior, a lixiviação, ponto este no qual ocorre a integração da rota. Para facilitar o entendimento, os circuitos referentes aos concentrados silicatado e sulfetado serão apresentados separadamente, até a junção destes na etapa de lixiviação.

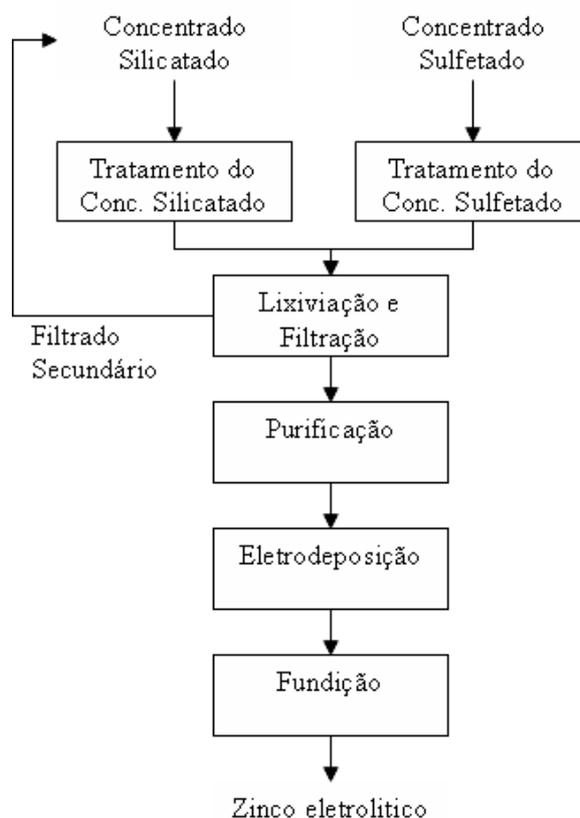


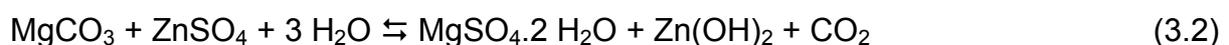
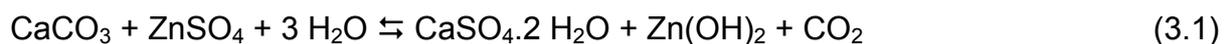
Figura 3.1. Etapas do processo de produção de zinco eletrolítico da VM-Zn-TM.

### 3.2.1 Circuito silicatado

O concentrado silicatado é obtido através de um processo de concentração por flotação, cuja alimentação é constituída por uma mistura de dois minerais, a wilemita e a calamina, que são extraídos na unidade de Vazante, pertencente à Votorantim, e localizada no município de Vazante, Minas Gerais. Depois de passar pelo processo de flotação, o minério passa a ser denominado de concentrado de zinco, uma vez que seu teor de zinco é elevado de 6-12% para um teor em torno de 42,5% de zinco.

Este concentrado é transportado até Três Marias em caminhões enlonados e disposto adequadamente em um pátio de estocagem, sendo encaminhado, então, para a etapa de moagem a úmido. Na moagem, o concentrado é repulpado com uma solução aquosa chamada de “secundário”. Esta solução possui cerca de 30 a 50 g/L de zinco, sendo produzida no setor de filtração, através da lavagem exaustiva dos resíduos da lixiviação. São produzidos diariamente 3.000 m<sup>3</sup>/dia de secundário.

Após a moagem, a polpa resultante é bombeada através de tubulações para o setor de Tratamento de Concentrado Silicatado, onde ocorre o tratamento de magnésio. Esta etapa é necessária em função do elevado teor de cálcio e magnésio presente no concentrado, entre 4 e 6%, cuja não remoção pode prejudicar importantes setores da unidade, não só pela precipitação de seus respectivos sulfatos, bem como pela sua incrustação nas tubulações e calhas. Assim, para o tratamento de magnésio, a polpa é aquecida até 90°C. Nestas condições, e verificando-se o tempo de residência adequado, parte do zinco presente na polpa é solubilizado, juntamente com o cálcio e o magnésio que são solubilizados em maior proporção. Como a temperatura é elevada e o meio é básico, o zinco que foi solubilizado inicialmente, juntamente com o zinco do secundário que já existia na solução, precipitam sob a forma de sulfato básico de zinco, mantendo o magnésio em solução. Neste processo, as seguintes reações ocorrem simultaneamente:



A etapa de tratamento de magnésio finda quando a concentração do zinco na solução atinge valores inferiores ou iguais a 10 g/L. A polpa resultante neste setor é filtrada para a separação do concentrado já tratado, ou seja, com o teor de magnésio em torno de 1,5 %. O filtrado contendo zinco e magnésio é enviado para o setor de tratamento de efluentes, mais especificamente, para o setor de recuperação de zinco. O concentrado retido nos filtros segue para o processo de lixiviação, unindo-se à linha de tratamento do circuito sulfetado como mostrado esquematicamente na Figura 3.1.

### 3.2.2 Circuito sulfetado

O circuito sulfetado é alimentado por duas fontes de concentrado sulfetado. A primeira fonte é importada, proveniente de minas espalhadas pelo mundo, principalmente do Chile. Por questões de logística e custo de transporte marítimo, este concentrado é descarregado no porto de Angra dos Reis, de onde é transportado por ferrovia até a cidade de Sete Lagoas, Minas Gerais, seguindo o restante do percurso por caminhões tipo carreta-caçamba até o pátio de estocagem de concentrados sulfetados em Três Marias, alimentando o processo sem a necessidade de nenhum tipo de tratamento. A outra fonte de concentrado sulfetado é a Mineração Morro Agudo (MMA), no município de Paracatu, Minas Gerais, que envia o concentrado para Três Marias em caminhões-caçamba. Ao contrário do importado, o concentrado da MMA passa por uma etapa de pré-tratamento para a remoção do magnésio, antes de ser alimentado ao processo da VM-Zn-TM. O pré-tratamento consiste de uma pré-lixiviação, seguida de etapas de flotação e filtração. O filtrado, uma solução contendo o magnésio solubilizado e parte do zinco que também foi solubilizado, é encaminhado para o setor de recuperação de zinco. O sólido retido nos filtros (torta) constitui o concentrado tratado, sendo este depositado em uma baia exclusiva no pátio de concentrado sulfetado. A partir deste ponto, tanto o sulfetado importado quanto o concentrado proveniente da MMA seguem o mesmo processo.

Os dois concentrados são inicialmente misturados para formar uma blenda com características físicas e químicas exigidas para a alimentação no forno ustulador, onde ocorre a oxidação dos concentrados sulfetados. O ustulador consiste de um forno contendo uma grelha, com orifícios através dos quais é insuflado ar atmosférico mediante o uso de um ventilador localizado na parte inferior do mesmo. O concentrado é introduzido pela lateral do forno por correias lançadoras, acima da grelha. Desta forma, forma-se um leito fluidizado sob a grelha onde ocorre a reação do oxigênio presente no ar e o sulfeto de zinco, segundo a seguinte equação:



É importante ressaltar que, como a quantidade de zinco é predominante no concentrado sulfetado (em torno de 53 %), a Eq. (3.3) é a principal reação que ocorre no ustulador. No entanto, os demais metais presentes no concentrado sob a forma de sulfetos também reagem de maneira semelhante.

Os gases formados no ustulador contêm predominantemente  $\text{SO}_2$  e, por arrastarem partículas de material sólido, passam por ciclones e precipitadores eletrostáticos a seco antes de serem encaminhados à unidade de produção de ácido sulfúrico. O calor contido na corrente de gases é aproveitado na geração de vapor, que é encaminhado para outros setores da unidade industrial. O material sólido formado no ustulador é denominado de ustulado, sendo, então, resfriado, moído e encaminhado ao silo, de onde é destinado à etapa de lixiviação.

### **3.2.3 Lixiviação e filtração de zinco**

Os dois concentrados de zinco obtidos nos circuitos silicatado e sulfetado são alimentados à etapa de lixiviação, que objetiva a transferência do zinco contido no concentrado mineral para uma fase líquida adequada. Os detalhes da etapa de lixiviação não podem ser apresentados neste trabalho por questões de segredos de patente. Assim, esta etapa será tratada como uma “caixa preta”, na qual os concentrados silicatado e o ustulado são alimentados, sendo produzida uma solução de sulfato de zinco com concentração em torno de 150 g/L, que segue para a etapa de purificação. É importante comentar que a impossibilidade de uma descrição mais detalhada desta etapa não prejudica o entendimento do presente trabalho, já que esta etapa não é o foco do mesmo.

A polpa produzida na etapa de lixiviação contém basicamente sílica não solubilizada e ferro precipitado, e é enviada para filtração. A polpa apresenta pH em torno de 4,2 e concentração elevada de zinco na fase líquida, sendo filtrada em filtros do tipo Belth ou filtros esteira. Durante o processo de filtração, dois filtrados com diferentes concentrações de zinco são gerados. O primeiro, denominado de solução primária, contém aproximadamente 150 g/L de zinco, e retorna para a lixiviação. O segundo,

denominado de solução secundária, contém em torno de 50 g/L de zinco, e é encaminhado ao início do processo para repolpar o concentrado silicatado. A torta gerada nestes filtros constitui o resíduo do processamento de zinco que é encaminhada para a barragem de rejeito, localizada a 6 Km da unidade industrial.

### 3.2.4 Purificação

A solução aquosa contendo cerca de 150 g/L de zinco sob a forma de sulfato, produzida na etapa de lixiviação, possui diversos metais presentes como impurezas, por exemplo, cádmio, cobalto e níquel, que são prejudiciais à etapa final de deposição eletrolítica do zinco. Assim, o licor da lixiviação é purificado mediante uma etapa de cementação, via a adição de pó de zinco eletrolítico. A purificação da solução de zinco se baseia no fato de que zinco é mais eletronegativo que os outros metais presentes na solução. Desta forma, a adição controlada de zinco eletrolítico com base na concentração das impurezas presente no licor, mediante o uso de balanças dosadoras, promove a sedimentação das impurezas de acordo com a seguinte reação de oxi-redução:



em que Me representa os metais presentes como impurezas. Uma vez cementadas, as impurezas são separadas da solução através de filtração em filtros prensa. O material retido nos filtros sofre um tratamento adicional para se recuperar parte do zinco adicionado em excesso durante a cementação. Após esse tratamento, o resíduo é estocado em depósitos devidamente preparados e envelopado, sendo o zinco recuperado realimentado ao processo na etapa de lixiviação. O filtrado constitui a solução não contaminada (SNC) que é enviada à etapa de eletrólise.

### 3.2.5 Eletrodeposição

Nesta etapa, a solução neutra SNC proveniente da purificação é bombeada para o setor de Eletrólise, onde ocorre a produção de zinco metálico via processo de eletrodeposição. A eletrodeposição de zinco dá quando se aplica uma diferença

de potencial elétrico entre dois eletrodos: um catodo de alumínio e um anodo de chumbo, imersos em uma cuba eletrolítica. O eletrólito de zinco, ou seja, a solução de sulfato de zinco que circula entre os dois eletrodos sofre decomposição, sendo o zinco depositado sobre a placa de alumínio. Uma camada de zinco metálico é formada após um período de 48 horas de deposição, sendo esta removida através de um processo automático denominado de estripagem. O zinco estripado passa a ser chamado, então, de folha catódica, sendo empilhado, pesado e encaminhado para a etapa de Fundição.

### **3.2.6 Fundição**

As folhas catódicas produzidas na etapa de eletrólise são enviadas para a etapa de fundição, onde são transformadas em lingotes de zinco metálico. As folhas são introduzidas em fornos de indução elétrica, juntamente com certa quantidade de cloreto de amônio utilizado como fundente para facilitar a escorificação e a retirada da escória formada dentro do forno, que opera a 520°C. Após a fusão, o zinco é lingotado em formas de 25 kg a 2 toneladas, de acordo com as exigências do cliente, que pode pedir a adição de outros metais como alumínio, magnésio, cobre, etc, para formação de ligas nos fornos e posterior lingotamento.

## **3.3 Extração de zinco com D2EHPA**

A técnica de extração líquido-líquido consiste na separação de uma espécie de interesse de outras espécies presentes inicialmente em uma fase líquida, mediante o contato desta fase com uma segunda fase líquida, imiscível ou parcialmente miscível na primeira, para a qual se verifica a transferência preferencial da espécie de interesse. Para que ocorra a separação, é necessária que a segunda fase apresente uma maior afinidade com a espécie de interesse. Em outras palavras, é necessária uma solubilidade diferenciada da espécie de interesse entre os dois líquidos. No caso da separação de metais, objeto de estudo apresentado nesta dissertação de Mestrado, o metal encontra-se inicialmente em um licor aquoso, sendo a segunda fase líquida de natureza essencialmente orgânica. Como os metais geralmente apresentam maior afinidade pela fase aquosa, sua transferência para a fase

orgânica requer a conversão química desta espécie em uma forma hidrofóbica ou lipofílica, ou seja, solúvel na fase orgânica. Para tal, a extração do metal ocorre via uma reação química entre o metal e uma espécie presente na fase orgânica, denominada extratante. A reação entre o metal e o extratante pode ocorrer na interface ou próxima à interface entre os dois líquidos, a depender da solubilidade do extratante na fase aquosa, sendo o metal transferido para a fase orgânica.

Industrialmente, a extração líquido-líquido é utilizada como uma operação para a separação, purificação ou concentração de metais presentes em licores industriais provenientes normalmente de uma etapa de lixiviação, ou mesmo de outras fontes, como é o caso do tratamento de efluentes. As etapas de um processo genérico para a extração de metais são mostradas na Figura 3.2.

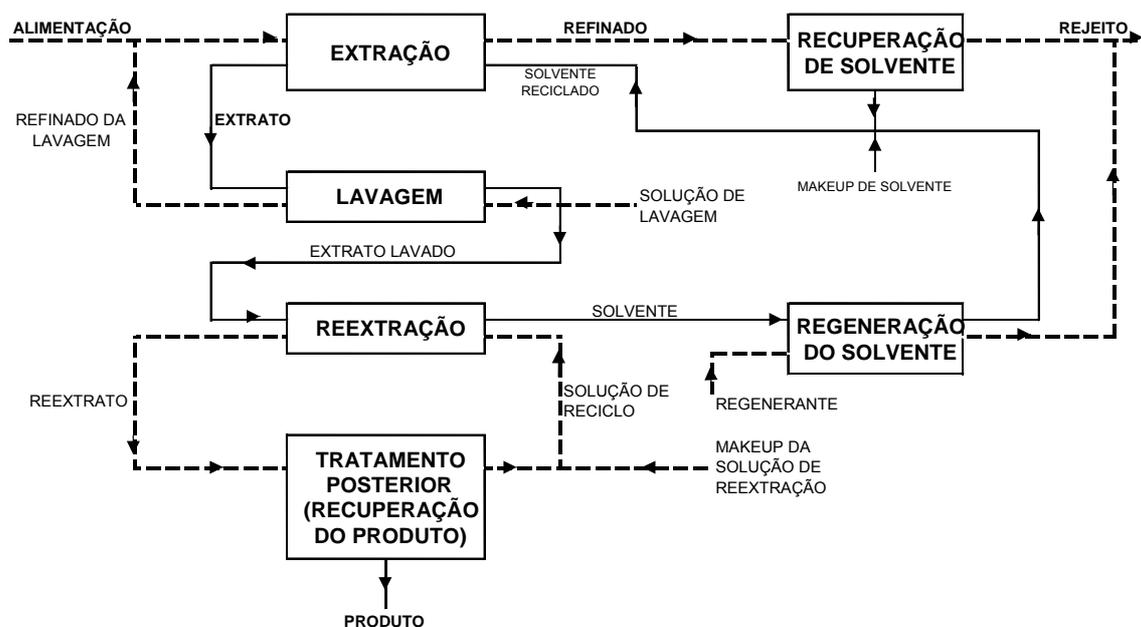


Figura 3.2: Circuito geral para a separação de metais por extração líquido-líquido (fase aquosa representada por linha tracejada e orgânica por linha contínua) (Rydberg et al., 1992).

De acordo com a Figura 3.2, a fase aquosa ou alimentação (licor de lixiviação ou efluente a ser tratado) é introduzida ao circuito na etapa de extração, sendo colocada em contato com um solvente orgânico contendo um extratante adequado, para a qual se verifica a transferência da espécie metálica de interesse. O contato deve ocorrer por um tempo suficiente para que se alcance a condição de equilíbrio

ou próxima a ela. As duas fases são, então, separadas e seguem caminhos distintos. A fase aquosa, denominada refinado da extração, encontra-se empobrecida no metal de interesse, e segue para uma etapa opcional de recuperação do solvente que por ventura é arrastado com o refinado. O solvente assim recuperado se junta ao circuito de solvente, enquanto que o refinado isento de orgânico segue para descarte ou algum tipo de tratamento. A fase orgânica enriquecida na espécie de interesse, denominada extrato, pode, dependendo da pureza exigida para o produto final, ser encaminhada para uma etapa de lavagem para a remoção das impurezas co-extraídas juntamente com o metal de interesse. Esta etapa pode ocorrer via o contato com uma solução concentrada no metal de interesse, promovendo a substituição das impurezas pelo metal de interesse. O produto da etapa de lavagem é o extrato lavado que segue para a etapa de reextração, ao passo que refinado da lavagem é incorporado ao fluxo de alimentação de aquoso. O extrato ou extrato lavado é, então, colocando em contato com uma solução aquosa reextratante adequada para a recuperação do metal, sendo denominada reextrato. O reextrato, normalmente mais concentrado na espécie de interesse que a solução de alimentação do início do processo, segue para uma etapa de recuperação do produto que pode ser uma eletrólise ou outro método. O solvente obtido na etapa de reextração é conduzido para a etapa de regeneração do solvente, via contato do mesmo com uma solução regenerante, sendo, então, encaminhado para a etapa de extração, fechando o circuito. O agente regenerante utilizado é descartado para tratamento, da mesma forma que a corrente gerada na etapa de recuperação de solvente, como mostrado na Figura 3.2.

Segundo Ritcey e Ashbrook (1984), existem três classes de extratantes empregados industrialmente na extração de metais presentes em meios aquosos: catiônicos, aniônicos (ou de associação iônica) e neutros (ou de solvatação). Uma revisão da literatura a respeito dos diversos mecanismos de extração de metal para cada tipo de extratante foi realizada recentemente por Fábrega (2005). No caso específico da presente dissertação de Mestrado, apenas o extratante catiônico D2EHPA (ácido (di-2-etilhexil) fosfórico) será abordado neste trabalho, uma vez que o zinco encontra-se em solução sob a forma de cátions  $Zn^{2+}$  em meio sulfúrico. Além disso, este extratante é largamente empregado em unidades industriais para a remoção de

zinco como, por exemplo, nas plantas Skorpion, da Anglo-Gold, localizada na Namíbia, e da Mintek, localizada na Espanha (Sole *et al.*, 2005).

O extratante D2EHPA é um reagente bastante estudado em solução com diversos diluentes orgânicos, é quimicamente estável e tem características físico-químicas conhecidas. As seguintes informações são aplicáveis ao sistema ZnSO<sub>4</sub>-D2EHPA:

- As moléculas de D2EHPA encontram-se predominantemente sob a forma de monômeros quando dissolvidas em diluentes aromáticos, e sob a forma de dímeros em diluentes alifáticos (constante de dimerização = 10<sup>4,7</sup> em *n*-octano) (Kolarik, 1982).
- D2EHPA é interfacialmente mais ativo sob a forma monomérica que dimérica (Vandergrift e Horwitz, 1982).
- A reação química entre o íon Zn<sup>2+</sup> e a molécula do extratante D2EHPA ocorre na interface líquido-líquido (Ajawin *et al.*, 1983; Huang e Juang, 1986; Aparicio e Muhammed, 1989) em decorrência do baixo valor da constante dielétrica do solvente, da forte atividade interfacial do D2EHPA e da baixa solubilidade deste na fase aquosa (Svedsen *et al.*, 1990).
- Não ocorre transferência de água significativa da fase aquosa para a fase orgânica durante a extração de zinco com D2EHPA (Sainz-Diaz *et al.*, 1996).

Com base nestas informações, e segundo diversos autores (Ajawin *et al.*, 1983; Huang e Juang, 1986; Sainz-Diaz *et al.*, 1996; Mansur *et al.*, 2002), a reação de complexação heterogênea para o sistema ZnSO<sub>4</sub>-D2EHPA em diluentes alifáticos, no equilíbrio, é dada pela seguinte expressão:



em que (RH)<sub>2</sub> representa a forma dimerizada do extratante D2EHPA, como mostrada na Figura 3.3.

Como se verifica pela Eq. (3.5), o processo de extração do zinco com D2EHPA ocorre através do deslocamento do equilíbrio líquido-líquido. Durante a etapa de extração, a reação é deslocada no sentido da direita. A liberação de prótons para o

meio aquoso promove o abaixamento no pH da solução, assim a reação pode ser mantida caso os íons  $H^+$  liberados durante a reação sejam neutralizados por adição controlada de algum agente neutralizante (hidróxidos ou solução tamponada, por exemplo), o que favorece a extração do metal. Ao contrário, na etapa de reextração, a reação é deslocada para a esquerda no sentido de formação do dímero-D2EHPA e da liberação de  $Zn^{+2}$  para a fase aquosa. Assim, na prática, utiliza-se uma solução bastante ácida (entre 1-3 mol/L) como agente reextratante. Portanto, de maneira simplista, a extração líquido-líquido envolve basicamente o deslocamento do equilíbrio entre os processos de extração e reextração.

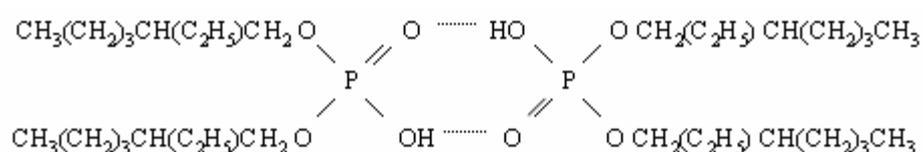


Figura 3.3: Estrutura molecular do dímero-D2EHPA (PM: 788,98 g/mol).

A capacidade de extração de um metal  $M$  por um dado extratante é comumente avaliada pelo coeficiente de distribuição ( $D_M$ ), dado pela seguinte expressão:

$$D_M = \frac{\text{Concentração total do metal } M \text{ na fase orgânica}}{\text{Concentração total do metal } M \text{ na fase aquosa}} \quad (3.6)$$

No caso do sistema Zn-D2EHPA, tem-se, no equilíbrio, conforme a reação mostrada na Eq. (3.5) e combinando com a definição do coeficiente de distribuição:

$$K_E = \frac{[ZnR_2RH][H^+]^2}{[Zn^{+2}][\overline{(RH)}_2]^{1.5}} = D_{Zn} \frac{[H^+]^2}{[\overline{(RH)}_2]^{1.5}} \quad (3.7)$$

em que  $K_E$  representa a constante de equilíbrio aparente do sistema Zn-D2EHPA ( $K_E = 0,298 \text{ (mol/L)}^{0,5}$  a  $25^\circ\text{C}$  e 1 atm, segundo Mansur *et al.*, 2002). Verifica-se pela Eq. (3.7) que o equilíbrio líquido-líquido depende consideravelmente das concentrações de extratante livre e de prótons. Além desses parâmetros, o equilíbrio varia, ainda, conforme a concentração inicial do metal, temperatura, relação de

volumes, concentração de sais inertes na fase aquosa (força iônica), etc. A constante de equilíbrio é normalmente encontrada mediante linearização da Eq. (3.7), ou seja:

$$\log D_{Zn} = \log K_E + 1,5 \log \left[ \overline{(RH)}_2 \right] - 2pH \quad (3.8)$$

Segundo Mansur *et al.* (2002), a reação de equilíbrio representada pela Eq. (3.5) é válida somente em sistemas com baixo carregamento da fase orgânica, ou seja, quando a concentração de extratante livre, no equilíbrio líquido-líquido, é maior que aproximadamente 60% da concentração de D2EHPA alimentada. Em sistemas mais concentrados, uma segunda reação foi proposta para descrever o comportamento do sistema Zinco-D2EHPA, em conjunto com a Eq. (3.5). De acordo com os autores, esta segunda reação, homogênea, envolve a dissociação do complexo  $ZnR_2RH$  formado na interface líquido-líquido em uma espécie menor, liberando D2EHPA que retorna à interface para reagir novamente com o zinco:



cuja constante de equilíbrio aparente foi determinada como  $K_C = 0,0067 \text{ (mol/L)}^{0,5}$  mediante o ajuste de dados experimentais empregando-se métodos numéricos de otimização de parâmetros para a estimativa da estequiometria proposta, aliado à métodos estatísticos para verificar a confiabilidade do modelo e dos parâmetros estimados. O modelo proposto por Mansur *et al.* (2002) se mostrou adequado na reprodução de dados experimentais obtidos por diversos pesquisadores (erro relativo médio total de 11%), tanto em condições diluídas quanto concentradas, além de descrever satisfatoriamente dados de reextração do metal. O sistema Zinco-D2EHPA é, desde 2003, o sistema reativo padrão adotado pela Federação Europeia de Engenharia Química, recomendado para estudos envolvendo contribuições de transferência de massa e reação química.

Em sistemas reais, contudo, como é o caso de licores de lixiviação ou efluentes líquidos, o metal zinco encontra-se presente com outros metais diversos. O uso da técnica de extração líquido-líquido para a separação do zinco requer a obtenção de

condições operacionais tais que maximizem a remoção do zinco em detrimento dos demais metais contidos em solução. Assim, para se avaliar a capacidade de um extratante em separar dois metais presentes em um determinado licor, utiliza-se, normalmente, o parâmetro denominado fator de separação ( $\beta_{A/B}$ ), cuja definição é mostrada a seguir:

$$\beta_{A/B} = \frac{D_A}{D_B} \quad (3.10)$$

em que  $D_A$  e  $D_B$  são os coeficientes de distribuição dos respectivos metais A e B. Uma análise da Eq. (3.10) indica que nenhuma separação é obtida para  $\beta_{A/B}$  igual a um, contudo a espécie A é extraída de maneira cada vez mais seletiva, em detrimento da espécie B, com o aumento no valor do parâmetro. Segundo Ritcey e Ashbrook (1984), o valor de  $\beta_{A/B}$  não indica o número de estágios necessários para a separação dos metais, mas via de regra quanto maior o valor de  $\beta_{A/B}$ , menor será o número de estágios para separar os metais.

Como mencionado anteriormente, o processo de extração sofre a influência significativa de diversos fatores operacionais que, quando modificados, levam a obtenção de uma nova condição de equilíbrio líquido-líquido. Além disso, tais mudanças podem determinar a extração preferencial ou não de um determinado metal por um dado extratante. Dentre estes fatores, destacam-se os efeitos da composição da fase aquosa e o pH.

Com relação à composição da fase aquosa, tem-se que a presença de íons diversos no meio pode alterar a forma na qual a espécie metálica é extraída pelo extratante, prejudicando, pois, a operação. Por exemplo, tem-se que a extração de mercúrio presente em meio clorídrico utilizando-se extratantes catiônicos é afetada significativamente pelo aumento na concentração de íons cloreto, pois estes favorecem a formação das espécies aniônicas  $\text{HgCl}_3^-$  e  $\text{HgCl}_4^{2-}$  (Fábrega, 2005). Além disso, a concentração de metal no meio aquoso determina, em conjunto com outros parâmetros como o pH e a relação volumétrica de fases A/O, por exemplo, a concentração de extratante a ser empregada para se efetuar uma dada separação.

Com relação ao efeito do pH de equilíbrio, tem-se que o controle desta variável é de extrema importância quando se deseja efetuar a separação seletiva de um dado metal, em detrimento dos demais metais presentes na mesma solução aquosa. De acordo com a Eq. (3.5), o aumento no pH está relacionado à diminuição na concentração de prótons no meio, o que favorece a extração do metal. Além disso, como mostrado na Figura 3.4 para a extração de diversos metais com D2EHPA, a extração de um dado metal somente ocorre a partir de um certo valor de pH, que pode ser diferente para um outro metal. Tal diferença é utilizada, pois, na separação seletiva entre estes. Assim, para as condições operacionais nas quais as curvas da Figura 3.4 foram obtidas, zinco é preferencialmente extraído de níquel com D2EHPA em pH 2-3, por exemplo, ao contrário do cobalto que é extraído praticamente junto com o níquel em toda a faixa de pH. Como D2EHPA se mostra pouco seletivo na separação níquel-cobalto, esta é realizada industrialmente utilizando-se extratantes catiônicos derivados do ácido fosfínico, como é o caso do Cyanex 272 (ácido di(2,4,4-trimetilpentil) fosfínico), por exemplo, utilizado pela Níquel-Tocantins, no estado de São Paulo, empresa também pertencente ao grupo Votorantim.

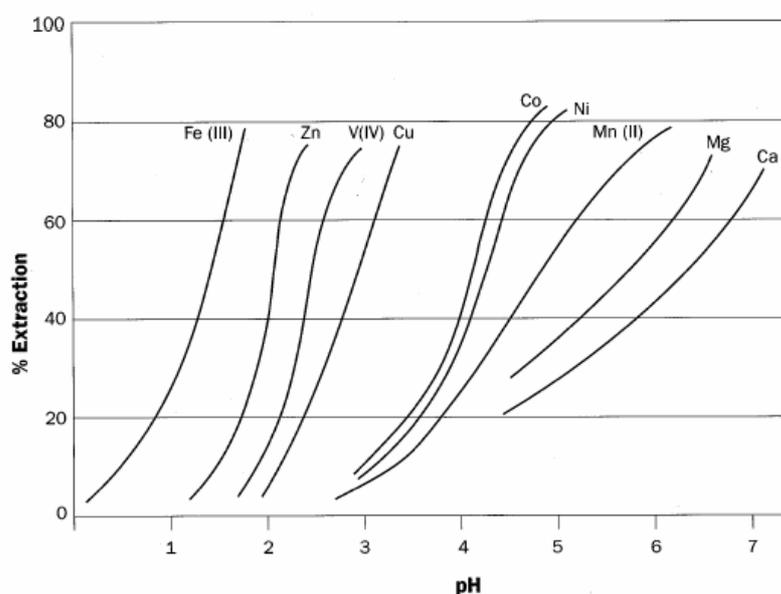


Figura 3.4: Extração seletiva de diversos metais com o extratante D2EHPA em meio sulfúrico em função do pH de equilíbrio (Ritcey e Ashbrook, 1984).

O parâmetro usualmente empregado para verificar a possibilidade de separação entre dois metais distintos é denominado  $pH_{1/2}$  e é definido como sendo o pH no qual 50% do metal alimentado é extraído. Com base na Figura 3.4, o  $pH_{1/2}$  do zinco situa-se em torno de 2,0 e o do níquel em aproximadamente 4,0. Segundo Ritcey e Ashbrook (1984), uma diferença de  $\Delta pH_{1/2}$  igual a duas unidades permite uma separação praticamente total entre dois metais bivalentes em um único contato. Portanto, tem-se a expectativa de separação total entre zinco e níquel em apenas um contato ou estágio, o que não se deve esperar da separação entre zinco e cobre, por exemplo, que deve ser realizada utilizando-se múltiplos estágios.

Termodinamicamente, os complexos orgânicos formados por metais extraídos em valores de pH mais baixo, como é o caso do zinco, são relativamente mais estáveis nesta fase. Portanto, para que ocorra a reextração, soluções reextratantes mais concentradas em ácido são necessárias.

Para a determinação teórica do número de estágios necessários para realizar uma dada separação, é necessário obter experimentalmente a isoterma de equilíbrio da extração do metal em questão. As isotermas são curvas que estabelecem a relação entre as concentrações de metal nas fases aquosa e orgânica, em diferentes níveis de carregamento. Dois métodos distintos são normalmente empregados para a obtenção das isotermas de equilíbrio líquido-líquido (Rydberg *et al.*, 1992): (1) Mediante o carregamento sucessivo da fase orgânica e descarregamento sucessivo da fase aquosa, mantendo-se constante a relação de fases A/O, e (2) Mediante contatos individuais entre o licor e a fase orgânica, variando-se a relação de fases A/O. De acordo com a literatura, o segundo método é mais recomendado. No entanto independentemente do método adotado, as isotermas devem ser obtidas obrigatoriamente fixando-se a concentração de extratante e o pH de equilíbrio, que devem ser estabelecidos a priori. Segundo Ritcey e Ashbrook (1984), existem 3 tipos de isotermas, mostradas esquematicamente na Figura 3.5.

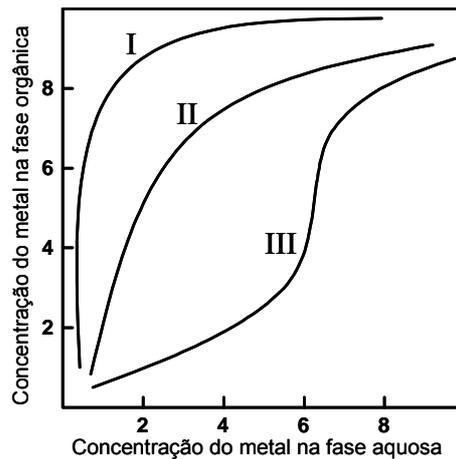


Figura 3.5: Tipos de isotermas de extração (Ritcey e Ashbrook, 1984).

A curva I representa sistemas com elevado coeficiente de extração, de onde se espera um número reduzido de estágios de contato para efetuar a separação. A curva II representa normalmente sistemas metálicos como o sistema Zn-D2EHPA. Observa-se que a taxa de extração é elevada para baixos níveis de concentração, porém um pouco menor que a exibida pela curva I. Em níveis de concentração mais elevados, o sistema atinge a saturação e a taxa de extração se estabiliza. A curva III é denominada “isoterma em S” e representa sistemas que apresentam grandes quantidades de complexos metálicos não extraídos ou que apresentam algum efeito de polarização na fase orgânica (Ritcey e Ashbrook, 1984).

O número de estágios teóricos necessários para efetuar um determinado nível de separação pode ser estimado utilizando-se métodos gráficos e/ou numéricos. Métodos gráficos constituem aproximações da situação física e são normalmente empregados em sistemas que apresentam isotermas do tipo I e II. O método de MacCabe-Thiele, exemplificado na Figura 3.6 para a operação em contracorrente, ainda é bastante utilizado por diversos pesquisadores em função da sua simplicidade. Contudo, é comum, na prática, o uso de fatores de correção ou mesmo a adição de estágios adicionais àqueles calculados graficamente para realizar o nível de separação desejado. Adaptações deste método foram propostas ao longo dos anos para sistemas que apresentam isotermas do tipo III (Rydberg *et al.*, 1992).

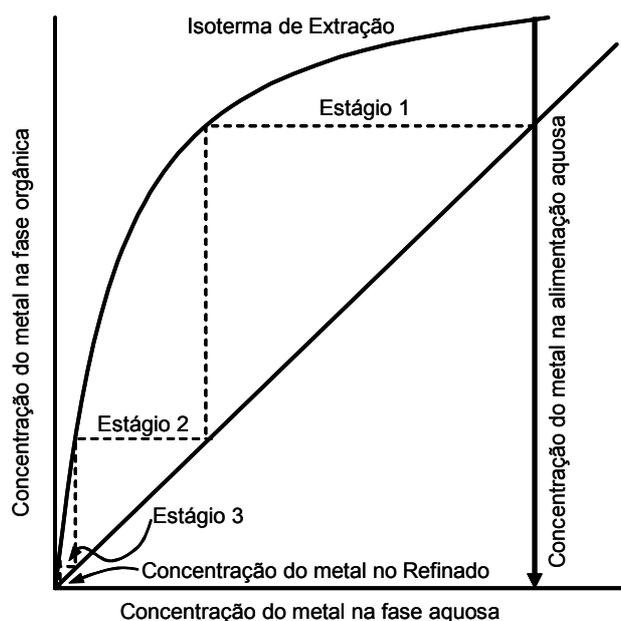


Figura 3.6: Exemplificação do diagrama McCabe-Thiele para a determinação do número de estágios de operação em contracorrente.

O método consiste em traçar graficamente uma linha vertical no valor da concentração do metal na alimentação aquosa. Outra linha que deve ser traçada é a linha de operação, correspondente ao balanço de massa, e que possui inclinação  $A/O$ . A partir do ponto de interseção entre estas duas retas, traça-se uma horizontal até tocar na isoterma de equilíbrio. Em seguida, a partir desta nova interseção, traça-se uma outra vertical até atingir a curva de operação, quando se obtém as condições operacionais do primeiro estágio (concentrações nas fases aquosa e orgânica). O procedimento é repetido até a obtenção da condição operacional que corresponda ao nível de extração desejado.

A extrapolação dos resultados encontrados utilizando-se isotermas obtidas a partir de soluções sintéticas pode acarretar em desvios consideráveis no número de estágios necessários, na prática, para a realização de uma dada separação. A Figura 3.7 exemplifica a situação na qual o licor apresenta diversos metais em solução, como é o caso de licores industriais. De acordo com esta figura, verifica-se uma mudança na isoterma de equilíbrio do tipo I (usando o licor contendo apenas o metal de interesse) para uma isoterma do tipo II (usando o licor real, contendo diversos metais em solução). Como resultado, tem-se um aumento no número de

estágios teóricos. A não incorporação deste tipo de efeito, por exemplo, pode ocasionar em desvios consideráveis no projeto de unidades industriais.

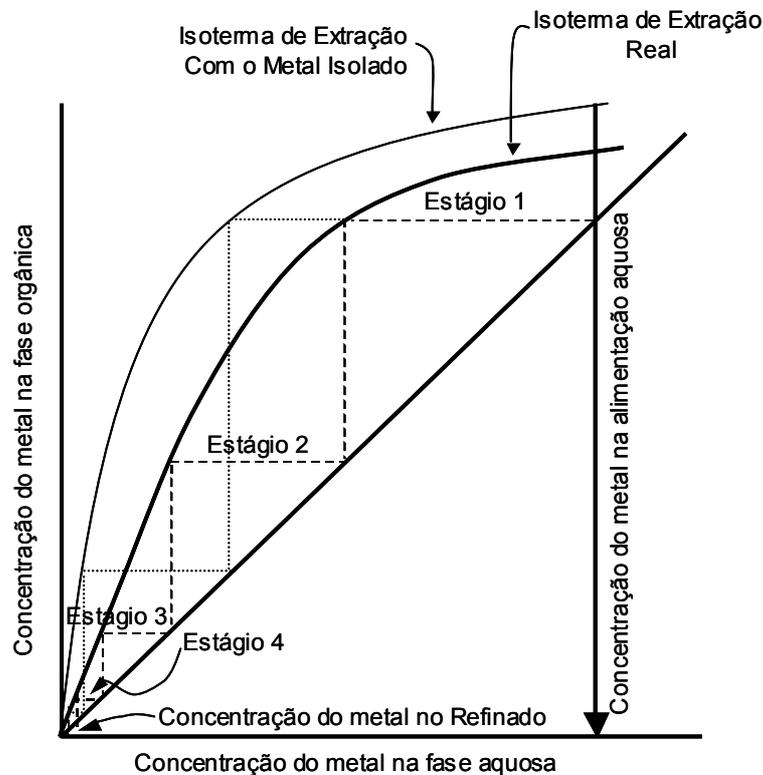


Figura 3.7: Exemplificação do Diagrama McCabe-Thiele para operação em contracorrente com a presença de outros metais.

Uma alternativa ao método gráfico é o cálculo do número de estágios teóricos mediante a resolução simultânea das equações de balanço de massa das diversas espécies presentes nas fases líquidas, além da relação de equilíbrio líquido-líquido. Neste caso, um sistema de equações algébricas não lineares é obtido, sendo resolvido numericamente empregando-se o método de Newton, por exemplo, como realizado por Mansur *et al.* (2002). Esta metodologia não oferece uma visualização gráfica como o método de McCabe-Thiele, mas permite, porém, a incorporação de efeitos diversos como, por exemplo, a variação das propriedades físicas (densidade, viscosidade, etc.) das fases líquidas em cada estágio, a inclusão de coeficientes de atividade para melhorar a descrição do equilíbrio, sendo cada vez mais utilizado na literatura (Rydberg *et al.*, 1992).

### 3.4 Misturadores-decantadores

Os equipamentos utilizados em operações de separação por extração líquido-líquido são normalmente classificados em dois grupos principais, a depender da forma na qual os líquidos são postos em contato: em estágios ou em contato contínuo. Um esquema desta classificação é mostrado na Figura 3.8.

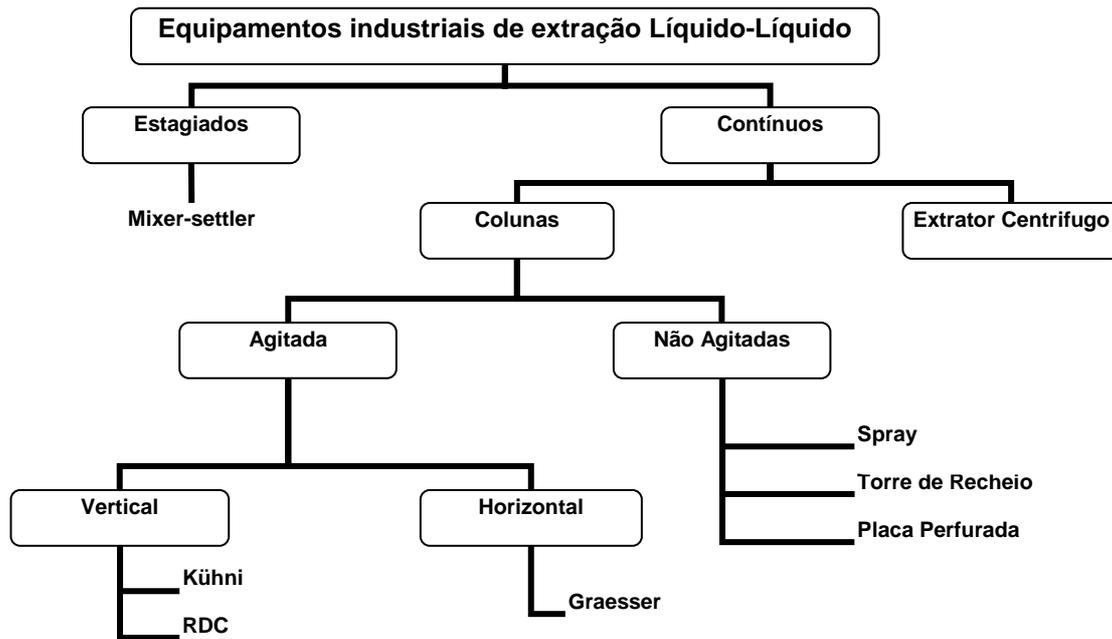


Figura 3.8: Classificação dos equipamentos de extração líquido-líquido (Rydberg et al., 1992).

Nos equipamentos de contato estagiado, as fases orgânica e aquosa são separadas ao final de cada estágio e postas em contato novamente no estágio subsequente. O equipamento que melhor representa esta classe é o mixer-settler, também conhecido como misturador-decantador. Neste equipamento, as fases são postas em contato no misturador (mixer) por um dado tempo de residência, de maneira a atingir o equilíbrio líquido-líquido ou próximo do mesmo. Em seguida, as fases são enviadas para separação física que ocorre no sedimentador (settler), sendo encaminhadas, então, para o próximo estágio, onde ocorre novo contato. Já nos equipamentos de contato contínuo, as fases orgânica e aquosa permanecem continuamente em contato durante todo o processo de extração, ou seja, não sofrem separação física total (coalescência de todas as gotas de fase dispersa e nova

dispersão das fases) de um estágio para o outro. Os equipamentos contínuos são divididos em duas subclasses: extratores centrífugos e colunas. Os extratores centrífugos são indicados para sistemas líquidos nos quais a diferença de densidade entre as fases é muito pequena ou quando estas apresentam tendência a emulsificação estável. As colunas, por sua vez, são equipamentos que, nos últimos anos, vêm apresentando considerável interesse e aumento de seu uso em aplicações diversas. Em comparação com os mixer-settlers, as colunas ocupam uma área comparativamente menor para a sua implantação industrial, já que estas consistem de um tubo vertical que pode possuir ou não agitação interna. O escoamento das fases no interior da coluna se dá por diferença de densidade. Exemplos de colunas agitadas e não agitadas são mostrados na Figura 3.8. As principais vantagens e desvantagens de cada classe de equipamento são apresentadas resumidamente na Tabela 3.1. Maiores detalhes a respeito destes equipamentos são apresentados por Lo *et al.* (1983), Ritcey e Ashbrook (1984), Rydberg *et al.* (1992) e Godfrey e Slater (1994). No presente trabalho, o equipamento foco de estudo é o mixer-settler, logo uma descrição detalhada de sua operação é apresentada a seguir.

Mixer-settlers são equipamentos tradicionais e amplamente empregados em processos de extração líquido-líquido, principalmente em atividades envolvendo a recuperação de metais. O uso deste tipo de equipamento é recomendado quando a separação da espécie de interesse requer muitos estágios de equilíbrio, quando a cinética de extração é lenta, quando a separação das fases é complexa, ou ainda quando se trabalha com sistemas contendo várias entradas ao longo da operação (Godfrey e Slater, 1994).

Tabela 3.1: Comparação entre as classes de equipamentos de extração líquido-líquido (Rydberg et al., 1992).

| Equipamento         | Mixer-settlers   | Extratores Centrífugos   | Colunas não-agitadas   | Colunas agitadas   |
|---------------------|--|--|--|--|
| <b>Vantagens</b>    | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Bom contato entre as fases.</li> <li>- Possibilidade de grande variação na razão de fases.</li> <li>- Elevada eficiência.</li> <li>- Muitos estágios.</li> <li>- <i>Scale-up</i> confiável.</li> <li>- Custo baixo.</li> <li>- Pouca manutenção.</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Indicado para sistemas com baixas diferenças de densidade entre as fases.</li> <li>- Baixos hold-up.</li> <li>- Pequeno espaço requerido.</li> <li>- Baixos estoques de solventes.</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Baixo custo inicial.</li> <li>- Baixo custo operacional.</li> <li>- Simples construção.</li> </ul>  | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Boa dispersão das fases.</li> <li>- Custo razoável.</li> <li>- Possibilidade de se trabalhar com muitos estágios.</li> <li>- Scale-up relativamente fácil.</li> </ul>   |
| <b>Desvantagens</b> | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Hold-up elevado.</li> <li>- Custo energético alto.</li> <li>- Elevados estoques de solventes.</li> <li>- Grande ocupação de espaço (área).</li> <li>- Bombeamento entre os estágios pode ser necessário.</li> </ul>   | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Alto custo inicial.</li> <li>- Alto custo operacional.</li> <li>- Custo de manutenção elevado.</li> <li>- Número de estágios por unidade limitado.</li> </ul>                                 | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Rendimento limitado para pequenas diferenças de densidade entre as fases.</li> <li>- Inadequado para se trabalhar com elevadas razões de vazões.</li> <li>- Eficiência algumas vezes baixa.</li> <li>- Difícil scale-up.</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Rendimento limitado para pequenas diferenças de densidade entre as fases.</li> <li>- Impossibilidade de se trabalhar com sistemas emulsificantes.</li> <li>- Inadequado para se trabalhar com elevadas razões de vazões.</li> </ul> |

Como o próprio nome indica, o mixer-settler consiste de dois compartimentos distintos mostrados esquematicamente na Figura 3.9: (A) o “mixer” ou misturador, e (B) o “settler” ou decantador. O mixer é equipado com um agitador que promove o contato entre as fases orgânica e aquosa, de maneira a acelerar o processo de transferência de massa entre as mesmas mediante o aumento na área de contato e facilitação do transporte do metal em direção à interface líquido-líquido. A dispersão formada no mixer é, então, transferida para o settler, podendo ser realizada via transbordo da mistura ou através de alguma interligação entre os dois compartimentos. Em alguns equipamentos existe uma placa perfurada após a interligação ou transbordo para impedir a propagação das ondas de movimentação dos fluidos provenientes do mixer para o settler. Assim, permite-se que a dispersão passe de um compartimento para o outro sem agitação ou perturbação significativa, uma vez que, no settler, se pretende que ocorra a separação física das fases via coalescência entre as gotas. A separação de fases que ocorre no settler acontece por diferença de densidade, na ausência de agitação. A fase mais leve, geralmente a orgânica, é recolhida na parte superior do settler, sendo conduzida através de uma calha e alimentada no mixer do próximo estágio (no caso, do próximo mixer-settler). A fase aquosa, por sua vez, é recolhida do settler pela parte inferior do mesmo, sendo enviada ao mixer do estágio subsequente em sentido oposto ao da fase orgânica, de maneira que o circuito ou bateria de mixer-settlers opere em contracorrente, como mostrado esquematicamente na Figura 3.10.

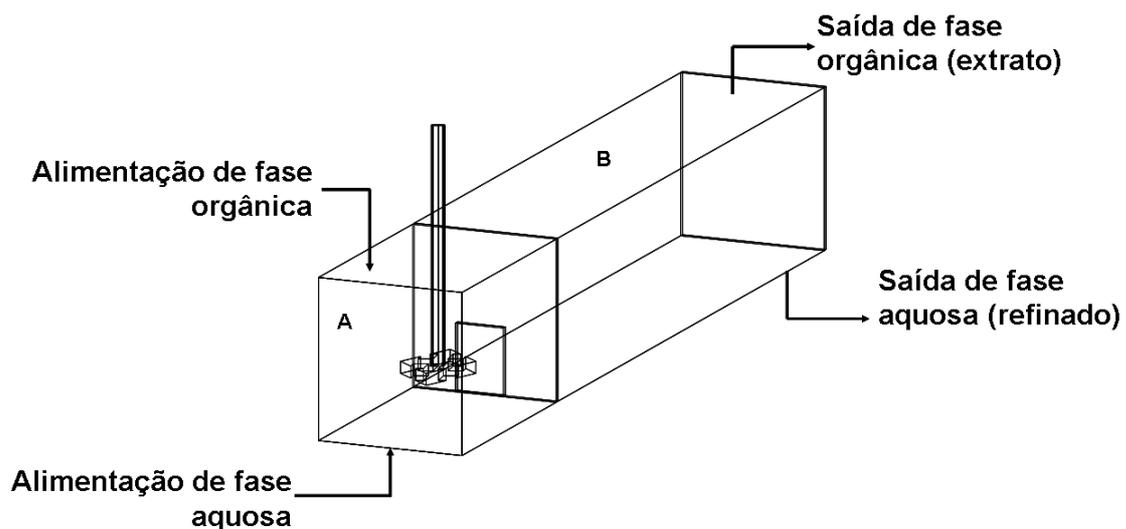


Figura 3.9: Esquema construtivo de um mixer-settler.

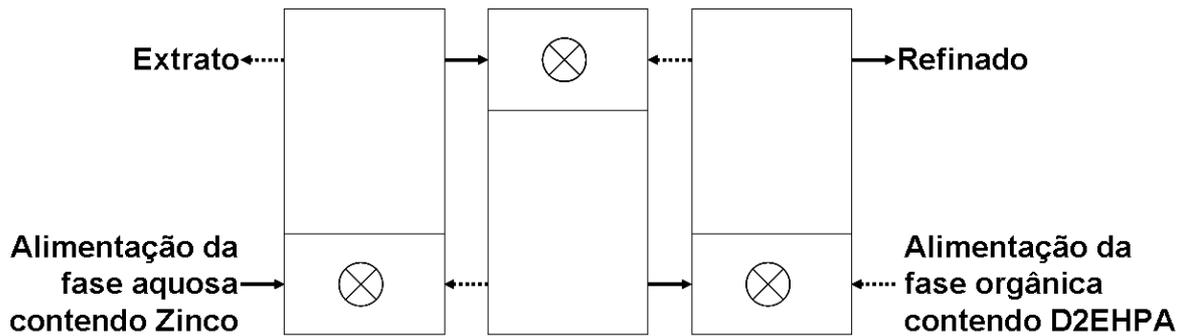


Figura 3.10: Esquema ilustrativo da vista superior de uma bateria de mixer-settlers operada em contracorrente.

Observa-se que a operação em mixer-settlers é governada fundamentalmente por repetidos processos de dispersão-coalescência das fases em cada estágio. Por este motivo, nas últimas décadas, considerável esforço tem sido verificado na literatura visando melhor compreender os efeitos do contato entre as fases, incluindo efeitos de dispersão e coalescência dinâmicos, e sua influência no tempo de vida médio das gotas. Desta forma, paralelamente ao estudo clássico deste tipo de equipamento considerando o comportamento da dispersão como sendo homogêneo, ou seja, com gotas representadas por um diâmetro médio representativo da sua população, é comum o uso de balanços populacionais na descrição desta etapa, considerando gotas pertencentes a diferentes classes de tamanho, que quebram e coalescem em um processo dinâmico durante a operação. Esta abordagem, no entanto, depende da descrição acurada das taxas transientes de quebra e coalescência, ainda não perfeitamente compreendidas. Mesmo assim, esta abordagem permite se fazer uma avaliação em termos de ciclos de quebra repetidos e eventos de coalescência, e as suas conseqüências para o tamanho de gota, distribuição de tamanho de gota, mistura no interior da gota, coeficiente de transferência de massa, etc. associados à eficiência de extração, dentre muitos outros aspectos. Uma revisão desta abordagem aplicada aos mixer-settlers é apresentada por Godfrey e Slater (1994), não sendo, pois, objeto de estudo na presente dissertação.

Do ponto de vista prático, as necessidades mais importantes no estudo dos mixer-settlers estão relacionadas à determinação das taxas de extração, predição do nível de agitação exigido para produzir uma dispersão que seja estável contra inversão de

fases, a escolha do tipo de impelidor e o tamanho do mesmo, dentre outros fatores, com base nos testes de laboratório e em escala piloto considerando-se gotas com diâmetro médio, geralmente representado pelo diâmetro médio de Sauter ( $d_{32}$ ). Como os dois compartimentos encontram-se interligados em um único estágio, a eficiência global do equipamento depende da relação que existe entre as variáveis operacionais do mixer e do settler. Por este motivo, para facilitar a compreensão da operação do equipamento, os compartimentos de mistura e sedimentação são detalhados separadamente a seguir.

### **3.4.1 Mixer ou misturador**

A hidrodinâmica das fases líquidas no interior do mixer ou câmara de mistura depende fundamentalmente da geometria do compartimento (cilíndrica, quadrada, com ou sem chicanas, etc), do tipo do impelidor (marina, Rushton, etc) empregado para realizar a dispersão e da dimensão do equipamento. Por estas razões, o projeto de uma bateria industrial de misturadores-decantadores é normalmente realizado a partir de estudo em escalas menores, ou seja, laboratorial e piloto.

Segundo Godfrey e Slater (1994), a grande maioria dos estudos em mixer-settlers em escala de laboratório foi realizada utilizando-se tanques agitados simples, empregando-se uma variedade de tipos de impelidores, como aqueles mostrados na Figura 3.11. A geometria mais comum é a cilíndrica, com diâmetro igual à altura de líquido no tanque, e quatro chicanas verticais igualmente espaçadas medindo 10% do diâmetro do tanque. Tal padronização foi importante uma vez que permitiu a comparação de resultados entre diferentes pesquisadores, possibilitando a obtenção de correlações fundamentadas em números adimensionais clássicos válidas para amplas faixas de aplicação e sistemas diversos. Entretanto, como na indústria existe uma gama de equipamentos com as mais variadas geometrias e tipos de impelidores que usam diferentes princípios de funcionamento, a importância dos estudos em escala de laboratório reside no fornecimento das bases que facilitam o entendimento dos principais fenômenos verificados na operação do equipamento.

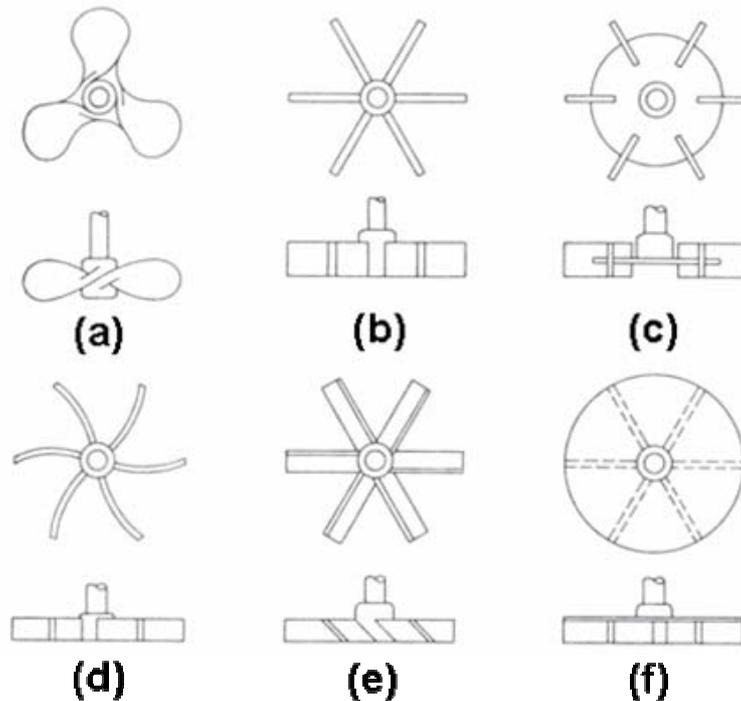


Figura 3.11: Tipos de impelidores comumente empregados na mistura de sistemas líquidos (Treybal, 1981).

A principal diferença observada entre os mixers utilizados nas plantas em escala de laboratório e industrial está na forma de se por as fases em contato. Nas plantas industriais, tanto o bombeamento das fases entre os estágios quanto a mistura das mesmas no mixer é comumente realizado utilizando-se impelidores denominados de “pump-mixer”, mostrado esquematicamente na Figura 3.12. O problema do sistema pump-mixer reside na maior complexidade para a extrapolação de dados experimentais obtidos em pequena escala para o projeto realista de uma unidade em escala industrial (Godfrey e Slater, 1994). A grande vantagem obtida com o uso deste sistema está na diminuição no número de bombas necessárias para a operação da unidade, o que torna a planta de disposição horizontal significativamente mais compacta. Outra possibilidade para diminuir a necessidade de bombas é colocar os estágios em desníveis de altura ao longo da unidade, de maneira que uma das fases seja alimentada entre os estágios via ação da gravidade. Neste contexto, o uso de unidades em escala piloto ou semi-piloto empregando-se o sistema pump-mixer é recomendado. Exemplos típicos de

misturadores empregando o sistema pump-mixer são o Denver (Ritcey e Ashbrook, 1984) e o Kemira (Matilla, 1971).

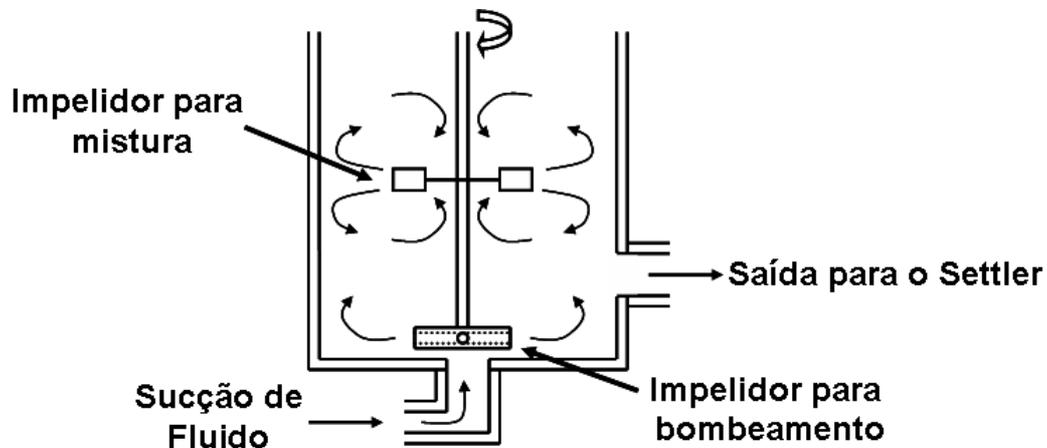


Figura 3.12: Desenho esquemático do sistema “pump-mixer”.

A primeira tentativa de se projetar um equipamento com as características do pump-mixer foi realizada por Gordon e Ziegler (1939), usando pequenos tanques de mistura agitados por impulsores de fluxo radial com tamanhos ligeiramente menores que o próprio diâmetro do tanque. Este tipo de desenho é empregado até hoje nos misturadores fabricados pela IMI (Barnea e Meyer, 1983).

Um outro artifício encontrado atualmente nos misturadores industriais visando fornecer bombeamento e mistura simultâneos das fases emprega um impelidor de fluxo axial localizado abaixo de um tubo cônico invertido denominado de “draft tube”, como mostrado esquematicamente na Figura 3.13. Neste tipo de sistema, a dispersão líquido-líquido formada na base do mixer é direcionada para o interior do tubo cônico, movimentando-se em direção ascendente, succionando, assim, as fases líquidas que alimentam o mixer. Vários desenhos de misturadores empregando-se este tipo de mecanismo são encontrados na literatura, como, por exemplo, o IMI pump-mix, Krebs cônico, Davy-Powergas, etc (Warwick e Scuffham, 1983; Godfrey e Slater, 1994).

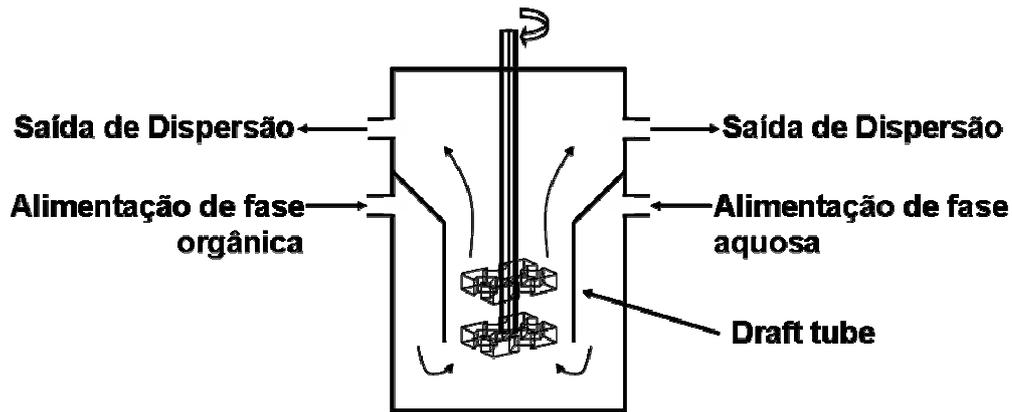


Figura 3.13: Desenho esquemático do sistema “draft tube”.

Existem, ainda, outros tipos de misturadores que possuem características próprias para realizar as funções de mistura e bombeamento das fases, por exemplo, o Davy-KcKee e o Lurgi (Godfrey e Slater, 1994).

Independentemente da geometria e do desenho interno do misturador, é importante quantificar e descrever satisfatoriamente o comportamento hidrodinâmico das fases no seu interior de maneira a simular ou prever a taxa de extração de uma dada separação. Para tal, deve-se conhecer de maneira acurada o valor de parâmetros como o diâmetro médio de Sauter, hold-up, velocidade mínima de agitação das fases para garantir a homogeneização dos líquidos, dentre outros aspectos.

#### 3.4.1.1 Agitação mecânica

A determinação da potência do motor necessária para a agitação de líquidos em tanques de mistura agitados mecanicamente e operados em batelada é bem conhecida e disponível em textos técnicos básicos (Perry, e Green, 1998; Treybal, 1981) quando se utilizam impelidores convencionais como aqueles mostrados na Figura 3.11. Ao contrário, quando a mistura dos líquidos ocorre por um sistema do tipo pump-mixer, muito pouca informação encontra-se disponível, sendo necessário o ajuste de dados experimentais a modelos matemáticos ou adequações nas correlações existentes.

A metodologia clássica para o estudo da hidrodinâmica de tanques agitados consiste na determinação das características do consumo de potência visando permitir a agitação mecânica do sistema. Para condições de turbulência em tanques contendo chicanas, o seguinte número adimensional denominado número de potência  $P_o$  é comumente empregado:

$$P_o = \frac{P}{\rho_m N^3 D_R^5} \quad (3.9)$$

em que  $P$  é o consumo de potência (W),  $\rho_m$  é a densidade média da dispersão,  $N$  a velocidade de impelidor (rps) e  $D_R$  o diâmetro de impelidor (m). A relação existente entre número de potência  $P_o$  e o número de Reynolds  $Re$  é mostrada na Figura 3.14. Verifica-se uma forte dependência com o tipo de impelidor utilizado para dispersar as fases principalmente na região de maior turbulência ( $Re > 100$ ), logo é preciso utilizar esta relação com cautela pois pequenas variações na geometria do impelidor pode levar a mudanças significativas nos valores de  $P_o$  (Bujalski *et al.*, 1987). Frequentemente assume-se que o valor de  $P_o$  não muda com o aumento na escala de projeto (de laboratorial para piloto e/ou industrial) embora, segundo Godfrey e Slater (1994), isso ainda não tenha sido conclusivamente demonstrado. Como mencionado anteriormente, valores de  $P_o$  para impelidores do tipo pump-mixer são normalmente difíceis de serem encontrados na literatura, mas podem ser calculados a partir de dados de potência (Warwick e Scuffham, 1983).

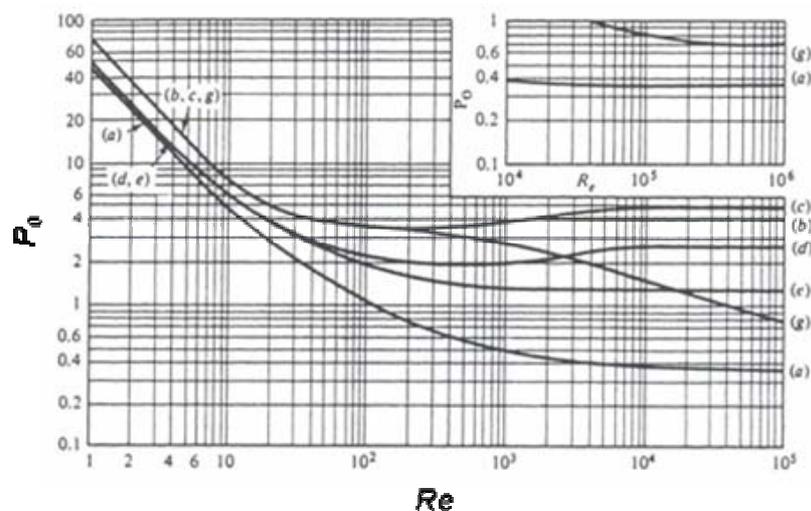


Figura 3.14: Relação entre os números de potência  $P_o$  e Reynolds  $Re$  para diversos tipos de impelidores (Treybal, 1981).

Segundo Barnea *et al.* (1974), a descrição hidrodinâmica em tanques agitados por sistemas pump-mixer deve ser realizada com base na relação existente entre as capacidades de bombeamento  $F_p$  e  $H$  (pumping head), de forma análoga à descrição de bombas centrífugas, utilizando-se os seguintes números adimensionais:

$$N_H = \frac{gH}{N^2 D_R^2} \quad (3.10)$$

$$N_p = \frac{F_p}{ND_R^3} \quad (3.11)$$

Com exceção dos impelidores IMI, existe muito pouca informação disponível para este tipo de abordagem. Atualmente, técnicas de computação como CFD (Computational Fluid Dynamics), por exemplo, têm sido utilizadas na descrição da hidrodinâmica em misturadores.

### 3.4.1.2 Taxa de extração

A taxa de extração em um tanque de mistura é governada por fatores físicos e químicos. Dentre os fatores físicos, incluem o formato do impelidor e a velocidade de agitação que afetam o tamanho das gotas de fase dispersa, e conseqüentemente as taxas de transferência de massa. Com relação aos fatores químicos, pode-se citar a cinética da reação no caso da extração de metais.

A eficiência da operação em um misturador em operação contínua  $E_f$  é dada pela seguinte expressão:

$$E_f = \frac{(c_i - c_t)}{(c_i - c_e)} = \frac{kt_R}{(1 + kt_R)} \quad (3.12)$$

em que a  $c_i$  representa a concentração inicial,  $c_t$  a concentração no tempo  $t$ ,  $c_e$  a concentração no equilíbrio,  $t_R$  o tempo de residência no mixer e  $k$  a constante da

taxa de extração no equipamento. A constante  $k$  normalmente depende da geometria do tanque e da velocidade de agitação, estando diretamente relacionada com o tamanho da gota de fase dispersa. A eficiência da extração também pode ser obtida graficamente a partir de informações das curvas de equilíbrio e de operação, como ilustrado na Figura 3.15. Segundo Godfrey e Slater (1994), para fins de otimização final do equipamento, é usual se estabelecer a variação no coeficiente global da taxa de extração como função apenas da velocidade do impelidor. Segundo Slater *et al.* (1974), o processo de extração no mixer pode ser aproximadamente descrito por uma função de primeira ordem. Quando não, a seguinte expressão alternativa pode ser usada em sistemas que não se aproximam de primeira ordem:

$$\frac{d_c}{dt} = K_a (c - c_e)^a \quad (3.13)$$

em que a ordem da reação é dada pela constante  $a$  em termos do processo global de extração  $K_a$ . Portanto, o tamanho da unidade de extração para uma dada capacidade de operação pode ser determinado com base no tempo de residência e nas taxas de extração.

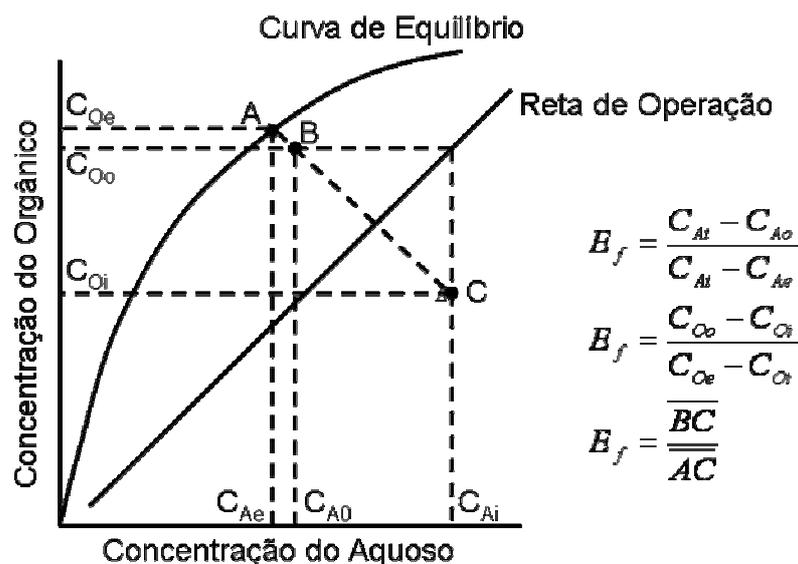


Figura 3.15: Obtenção gráfica da eficiência de extração (Godfrey e Slater, 1994).

### 3.4.1.3 Diâmetro das gotas

Na maioria das aplicações em mixer-settlers, o nível de agitação é tal que as gotas podem ser consideradas pequenas, com diâmetro menor que 0,3 mm. Neste caso, do ponto de vista de transferência de massa, a gota se comporta como uma esfera rígida, ou seja, o processo de transporte interno na gota é lento pois este é puramente difusivo. Em gotas maiores, ocorre uma movimentação interna no volume das gotas, e isto acelera a transferência de massa no seu interior (Slater, 1994). No entanto, gotas menores aumentam as taxas de extração em decorrência do aumento na área interfacial. Assim, este aumento na taxa de extração em decorrência da diminuição do tamanho da gota é limitado pelo aumento na resistência à transferência de massa na fase dispersa. Além disso, gotas muito pequenas levam mais tempo para coalescerem, o que prejudica consideravelmente a eficiência da etapa de sedimentação das gotas no settler. Logo, settlers com maiores áreas seriam necessários.

Da mesma forma que em colunas de extração, o conhecimento do diâmetro e da distribuição de diâmetro das gotas no tanque de mistura é um dos aspectos mais amplamente estudados. Diversas técnicas são disponíveis para a sua determinação experimental, sendo estas classificadas como invasivas (técnica do capilar) e não-invasivas (método fotográfico, laser, etc), caso a coleta da informação interfira ou não no escoamento das fases, respectivamente. Não existe um método totalmente eficaz, cada um apresenta deficiências a depender de suas particularidades próprias como discutido por Godfrey e Slater (1994). De uma maneira geral, medidas em condições de elevado hold-up são particularmente difíceis de realizar, logo estimativas mais imprecisas são obtidas nestas condições. Em suma, a pesquisa de modelagem e caracterização do tamanho de gota em equipamentos de extração líquido-líquido é comparativamente tão importante quanto tópicos complexos relacionados aos processos de coalescência e dispersão.

O diâmetro médio das gotas da fase dispersa ou diâmetro médio de Sauter  $d_{32}$  no mixer é normalmente estimado extrapolando-se a relação de equilíbrio que existe entre as forças de fluatibilidade e de coesão de gotas em sistemas fechados isentos de agitação. Tal extrapolação se dá mediante a incorporação do número de Weber

$We$ , que depende da tensão interfacial entre os líquidos  $\gamma$ , densidade da fase contínua  $\rho_c$ , diâmetro do impelidor  $D_R$  e velocidade de agitação do impelidor  $N$ , de acordo com as seguintes expressões:

$$\frac{d_{32}}{D_R} = C_0 (1 + C_x \phi^\alpha) We^{-0,6} \left( \frac{\mu_d}{\mu_c} \right)^\beta \quad (3.14)$$

$$We = \frac{N^2 D_R^3 \rho_c}{\gamma} \quad (3.15)$$

A Eq. (3.14) é válida para situações práticas, sendo deduzida a partir do comportamento teórico (diâmetro máximo de gota em sistemas sem agitação). A constante  $C_0$  depende da geometria do mixer e particularmente do número de potência  $P_o$ . A constante  $C_x$  reflete a influência combinada da coalescência gota-gota e da turbulência na presença de uma fração de volume significativa de fase dispersa. Em condições de baixo hold-up ( $\phi \rightarrow 0$ ), a Eq. (3.14) pode ser simplificada pois  $C_x = \beta = 0$ . Em valores práticos de hold-up no mixer, com agitação mediante turbinas contendo 6 discos (tipo c da Figura 3.11), o valor de  $C_x$  varia tipicamente de 2,5 a 5,4 (Godfrey e Slater, 1994), e o valor das constantes  $\alpha = \beta = 1,0$ . O aumento no hold-up do sistema está associado a um comportamento não-linear com o diâmetro da gota. Este efeito é observado principalmente no sistema pump-mixer, resultando no abaixamento no valor da constante  $\alpha$  para a faixa localizada entre 0,80-0,85 (Godfrey *et al.*, 1989). Em sistemas nos quais a viscosidade da fase dispersa difere consideravelmente da fase contínua, o valor da constante  $\beta$  também é modificado ( $\beta \neq 1$ ). Segundo Godfrey *et al.* (1989), o valor de  $\beta$  pode variar entre 0,37 e 0,44 para diferentes sistemas pump-mixer, ou  $\beta = 0,25$  para impelidores convencionais.

Outra correlação empírica bastante empregada na estimação do diâmetro médio Sauter no mixer é apresentada a seguir, incorporando o efeito do hold-up e da viscosidade das fases (Treybal, 1981):

$$\frac{d_p}{d_p^0} = 1 + 1,18\phi_D \left( \frac{\gamma^2 g_c^2}{d_p^0 \mu_c^2 g} \right) \left( \frac{\mu_c^4 g}{\Delta\rho \gamma^3 g_c^3} \right)^{0,62} \left( \frac{\Delta\rho}{\rho_c} \right)^{0,05} \quad (3.16a)$$

em que  $d_p^0$  é dado por:

$$\frac{d_p^{0,3} \rho_c^2 g}{\mu_c^2} = 29 \left( \frac{v_L^3 \rho_c^2 \mu_c g^4}{P^3 g_c^3} \right)^{0,32} \left( \frac{\sigma^3 \rho_c g_c^3}{\mu_c^4 g} \right)^{0,62} \left( \frac{\Delta\rho}{\rho_c} \right)^{0,14} \quad (3.18b)$$

É importante comentar que estas correlações foram obtidas em sistemas com operação contínua, tendo o regime hidrodinâmico sido estabelecido. Tem-se em operações em batelada que o diâmetro da gota depende do tempo, sendo estas normalmente menores ao se atingir o equilíbrio hidrodinâmico do que aquelas obtidas em operação contínua, nas mesmas condições operacionais (Godfrey e Slater, 1994).

Embora se utilize o diâmetro médio de Sauter para representar a população de gotas existentes no mixer, sabe-se que estas se encontram distribuídas em classes de tamanhos. A existência de uma distribuição de tamanhos se dá devido a vários fatores. Quando uma gota quebra, são criadas pelo menos outras duas gotas menores, e estas provavelmente serão de tamanhos diferentes. O aumento no número de gotas favorece a probabilidade de choque entre estas, podendo levar à coalescência das mesmas. Assim, enquanto há quebra de gotas preferencialmente na região de alta energia do impelidor, elas também tendem a coalescer nas regiões de baixa energia, ou seja, longe do impelidor. Conseqüentemente, uma gama de tamanhos de gotas pode ser formada, dependendo fundamentalmente do nível de agitação e da geometria do misturador. A evolução de uma distribuição de tamanhos de gotas pode ser modelada usando-se uma equação de balanço populacional, considerando os processos dinâmicos de quebra e coalescência.

Para a descrição estática da distribuição das gotas, funções de distribuição são comumente empregadas e ajustadas a dados experimentais. No caso dos mixers, as gotas se comportam de acordo com as funções de distribuição normal e/ou log-normal. Segundo Godfrey e Slater (1994), o comportamento muda de normal para

log-normal com o aumento na agitação do sistema. A função log-normal também se mostrou adequada, por exemplo, na descrição da distribuição de gotas em colunas agitadas como a RDC (Rotary Disc Contactor) (Moreira *et al.*, 2005) e a Kühni (Oliveira, 2005). Infelizmente, as funções de distribuição encontradas na literatura para o mixer somente descrevem o espalhamento do tamanho das gotas, não contendo termos que quantifiquem sua variação em função de variações na geometria do mixer ou de propriedades físicas do sistema. Ao contrário, no caso das colunas acima mencionadas, foram propostas correlações para o cálculo dos parâmetros da função de distribuição log-normal (média e desvio) em função de variáveis operacionais como vazão das fases, velocidade de agitação e altura na coluna.

#### 3.4.1.4 Hold-up da fase dispersa

O baixo desempenho de um estágio ou mixer-settler está freqüentemente associado à operação do misturador. Os dois principais problemas que podem ocorrer no mixer estão relacionados à baixa eficiência de extração e instabilidades que resultam em inversão das fases. Tais problemas se verificam quando o hold-up no mixer é inadequado para a operação desejada, e este valor encontra-se diretamente relacionado à velocidade de agitação das fases. Sistemas pouco agitados resultam na formação de uma camada de fase mais leve na parte superior do tanque e outra de fase mais pesada no fundo do tanque. Quando isto acontece, o hold-up efetivo no mixer  $\phi$  pode ser significativamente menor que aquele indicado pela razão das vazões de alimentação das fases  $\phi_f$  no mixer. Esta situação provoca um baixo rendimento da extração já que, desta forma, a área de contato entre as fases é menor. Assim, a determinação da velocidade de agitação mínima do sistema líquido é de extrema importância, sendo normalmente realizada com base no índice de mistura  $M$  proposto por Treybal (1981):

$$M = \frac{\phi}{\phi_f} \quad (3.17)$$

O índice de mistura apresenta a vantagem de permitir a comparação direta entre dados obtidos em diferentes relações de vazões volumétricas.

Em operações contínuas, o hold-up no mixer pode ser obtido de duas maneiras, contudo nenhuma delas ainda possui uso difundido nem no meio acadêmico nem na indústria, sendo este comumente medido experimentalmente. O primeiro método baseia-se na definição da velocidade de escorregamento das fases  $V_{slip}$  que representa a velocidade média total entre estas, considerando-se uma área transversal  $A$  relativa à direção do fluxo, normalmente tida como sendo a área horizontal do tanque:

$$V_{slip} = \frac{F_d}{A\phi} - \frac{F_c}{A(1-\phi)} \quad (3.18)$$

enquanto que o outro método é empírico, dado pelas seguintes expressões:

$$\frac{\phi_D}{\phi_{DF}} = 0,764 \left( \frac{Pq_D\mu_C^2}{\nu_L\gamma^3 g_c} \right)^{0,3} \left( \frac{\mu_C^3}{q_D\rho_C^2\gamma g_c} \right)^{0,178} \left( \frac{\rho_C}{\Delta\rho} \right)^{0,0741} \left( \frac{\gamma^3\rho_C g_c^3}{\mu_C^4 g} \right)^{0,276} \left( \frac{\mu_D}{\mu_c} \right)^{0,136} \quad (3.19a)$$

$$\frac{\phi_D}{\phi_{DF}} = 3,39 \left( \frac{Pq_D\mu_C^2}{\nu_L\gamma^3 g_c} \right)^{0,247} \left( \frac{\mu_C^3}{q_D\rho_C^2\gamma g_c} \right)^{0,427} \left( \frac{\rho_C}{\Delta\rho} \right)^{0,430} \left( \frac{\gamma^3\rho_C g_c^3}{\mu_C^4 g} \right)^{0,401} \left( \frac{\mu_D}{\mu_c} \right)^{0,0987} \quad (3.19b)$$

Estas correlações são válidas para tanques com chicanas e relação de potência do impelidor/volume do tanque  $> 105 \text{ W/m}^3$  para a Eq. (3.19a), e sem chicanas e ausência de vortex, no caso da Eq. (3.19b).

De uma maneira geral, há um certo consenso de que a variação do hold-up com a velocidade de agitação apresenta um comportamento típico em forma de S, sendo a velocidade de agitação mínima determinada teoricamente no ponto de inflexão desta curva (Godfrey e Slater, 1994). Tal procedimento também é válido para sistemas pump-mixer.

No caso do projeto de unidades industriais a partir de dados piloto, Godfrey e Slater (1994) recomenda o uso da correlação empírica proposta por Ramsay e Skeland (1987) para a estimativa da velocidade de agitação mínima dada por:

$$N_{\min} = \frac{C_S \left( \frac{T}{D_R} \right)^\alpha g^{0,42} \Delta\rho^{0,42} \mu_m^{0,08} \gamma^{0,04} \phi^{0,05}}{D_R^{0,71} \rho_m^{0,54}} \quad (3.20)$$

em que os valores das constantes  $C_S$  e  $\alpha$  são fornecidos para cinco diferentes tipos de impelidores. Em seguida, o valor da velocidade de agitação na unidade industrial é obtido mediante a seguinte correlação:

$$\frac{N_1}{N_2} = \left( \frac{D_{R2}}{D_{R1}} \right)^{0,71} \quad (3.21)$$

Os índices 1 e 2 denotam as medidas conhecidas e aquelas que se deseja obter, respectivamente.

### 3.4.1.5 Estabilidade de fases e arraste

Outros fatores que afetam sensivelmente a operação no mixer estão associados à estabilidade de fases e o arraste de uma fase pela outra. Estes dois aspectos serão discutidos de maneira breve nesta dissertação. Maiores informações encontram-se disponíveis em Lo *et al.* (1983) e Godfrey e Slater (1994).

A estabilidade de fases está relacionada com a fase na qual se deseja permanecer sob a forma dispersa. Para tal, é fundamental que um procedimento adequado de inicialização da operação da unidade de mixer-settler, comumente denominado start-up, seja realizado. Contudo, em muitas situações, um start-up bem sucedido não garante que a fase preferencialmente dispersa se mantenha sob a forma de gotas durante a operação contínua. Assim, recomenda-se alimentar inicialmente a fase que se deseja ser contínua por toda a bateria. Em seguida, ligam-se os agitadores e

aumenta-se gradualmente a vazão de fase dispersa até o valor desejado. Caso o nível de agitação seja adequado, tem-se a estabilização do hold-up nos mixers no valor próximo ao indicado pelas vazões de alimentação ( $\phi \approx \phi_f$ ).

Com relação ao arraste de fases, entende-se como sendo o “seqüestro” de fase dispersa realizada pela fase contínua, e vice-versa, sob a forma de gotículas minúsculas, de difícil separação. O fenômeno é provocado principalmente pela agitação vigorosa das fases no mixer, e se reflete em perdas de solvente com conseqüente diminuição na eficiência da separação.

### 3.4.2 Settler

A dispersão líquido-líquido produzida no mixer, então carregada na espécie de interesse, é encaminhada para o settler, onde ocorre a separação física entre as fases aquosa e orgânica. De uma maneira geral, as dispersões líquido-líquido são normalmente classificadas em dois tipos, a depender do tamanho das gotas de fase dispersa (Hartland e Jeelani, 1994): (i) dispersões primárias, nas quais as gotas têm um diâmetro de cerca de 1 mm ou maior, que se desfazem rapidamente mediante processos de coalescência na ausência de agitação, e (ii) dispersões secundárias, nas quais as gotas têm um diâmetro de cerca de 1  $\mu$ m ou menos, necessitando maiores tempos de residência para coalescerem. É importante comentar que, na sua grande maioria, os settlers industriais trabalham preferencialmente com dispersões primárias. A presença de dispersões secundárias acarreta em problemas de arraste das fases, resultando em perdas de solvente, devendo, pois, ser evitadas.

Um desenho esquemático de um settler industrial é mostrado no compartimento B da Figura 3.2. Tais equipamentos consistem basicamente de caixas de repouso, operados de forma contínua, nos quais ocorre a coalescência das gotas da dispersão líquido-líquido proveniente do mixer, como decorrência da ausência de agitação.

A alimentação da dispersão no settler é um ponto importante a ser observado. No mixer, as fases são agitadas vigorosamente, logo, estas sofrem ação de uma

quantidade considerável de energia sob a forma de turbulência. No settler, ao contrário, deseja-se o mínimo de turbulência possível. Assim, a dispersão que sai do mixer deve, antes de ser alimentada ao settler, perder parte desta energia. Nos settlers horizontais como aquele mostrado na Figura 3.2, comumente empregados na indústria e fabricados a partir de tanques cilíndricos ou retangulares, é usual a colocação de um anteparo entre as câmaras de mistura e de sedimentação com o intuito de reduzir a turbulência da dispersão, favorecendo, pois, a coalescência das gotas no settler. Neste tipo de equipamento, a direção do fluxo da dispersão é essencialmente horizontal. Nos settlers verticais, geralmente cilíndricos e usados somente em escala piloto segundo Hartland e Jeelani (1994), a dispersão é alimentada pela lateral do equipamento, na parte mediana do mesmo, e as fases recolhidas no topo e na base do cilindro em função da diferença de densidade entre estas (vide Figura 3.16). Neste caso, pode haver uma tela de contenção da mistura localizada acima e abaixo da posição de alimentação da dispersão, com o objetivo de diminuir a turbulência das fases líquidas e aumentar a eficiência da separação.

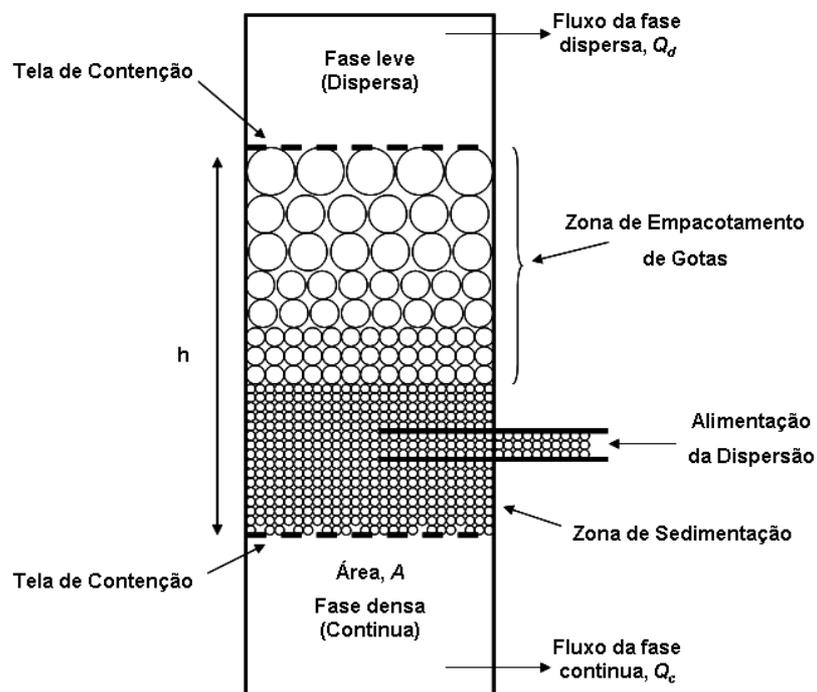


Figura 3.16. Desenho esquemático de um settler vertical.

A separação de fases que ocorre nas dispersões líquido-líquido envolve duas etapas distintas, sedimentação e coalescência das gotas, tratadas separadamente a seguir.

### 3.4.2.1 Sedimentação

A etapa de sedimentação compreende a movimentação das gotas em direção à uma interface na qual sofrerão o processo de coalescência. A sedimentação pode ser dividida em duas etapas, de acordo com o tamanho das gotas, o que determina a velocidade do processo de separação das fases: (1) sedimentação primária, quando as gotas maiores se aproximam, e a (2) sedimentação secundária, que ocorre com as gotas de diâmetro muito pequeno. A sedimentação secundária é um processo geralmente demorado já que quanto menor o diâmetro das gotas, maior a interação das forças viscosas da fase contínua sobre estas, o que impede a movimentação das mesmas no meio.

Segundo Kumar *et al.* (1986), a velocidade de sedimentação de gotas  $V_s$  pode ser estimada a partir do coeficiente de arraste  $C_d$  considerando um sistema com múltiplas gotas em um ambiente isento de agitação, dado pela seguinte expressão:

$$C_d = 4\Delta\rho gd(1 - \bar{\phi}_s) / 3\rho_c(1 + 4,56\bar{\phi}_s^{0,73})V_s^2 \quad (3.22)$$

em que  $d$  corresponde ao diâmetro de gota,  $\bar{\phi}_s$  é o hold-up na zona de sedimentação, em um sistema com densidade da fase contínua  $\rho_c$ , viscosidade da fase contínua  $\mu_c$  e densidade da fase dispersa  $\rho_d$ . Sendo o número de Reynolds dado por  $Re = \rho_c d V_s / \mu_c$ , tem-se:

$$C_d = 0,53 + \frac{24}{Re} \quad (3.23)$$

Segundo os autores, a Equação (3.22) prediz  $V_s$  com um erro de cerca de 8,8%, para a faixa de Reynolds entre  $0,16 < Re < 3169$  e  $0,01 < \bar{\phi}_s < 0,76$ . Esta equação é válida somente para dispersões que sedimentam com velocidade vertical, em sistemas não agitados e com baixa aceleração das gotas, não sendo, pois, adequada para dispersões horizontais como as verificadas em settlers horizontais.

### 3.4.2.2 Relações empíricas para altura de dispersão em estado estacionário

Quando a dispersão líquido-líquido formada no mixer é alimentada continuamente a um settler de área seccional  $A$ , com fluxo essencialmente vertical como mostrado na Figura 3.16, a altura da dispersão aumenta com o tempo até que um valor estacionário constante seja alcançado. A altura de dispersão  $H$  no estado estacionário aumenta com o aumento da vazão volumétrica de fase dispersa  $Q_d$  por unidade de área, que pode ser representada pela seguinte lei de potência:

$$H = K \left( \frac{Q_d}{A} \right)^w \quad (3.24)$$

em que  $K$  e  $w$  são constantes empíricas obtidas a partir do ajuste de dados experimentais. A Eq. (3.24) foi deduzida por Barnea *et al.* (1974) de maneira semi-teórica baseando-se no tempo de residência da gota na zona de sedimentação, confirmado, assim, sua validade experimental. A taxa volumétrica do fluxo da fase dispersa  $q_d = Q_d/A$  pode ser substituída pela taxa volumétrica específica do fluxo da dispersão  $q = Q/A$ , uma vez que  $q = q_d/\phi_F$ , em que  $\phi_F$  é o hold-up da fase dispersa na alimentação do settler.

Alternativamente, a variação de  $H$  com  $q_d$  também pode ser expressa pela seguinte equação:

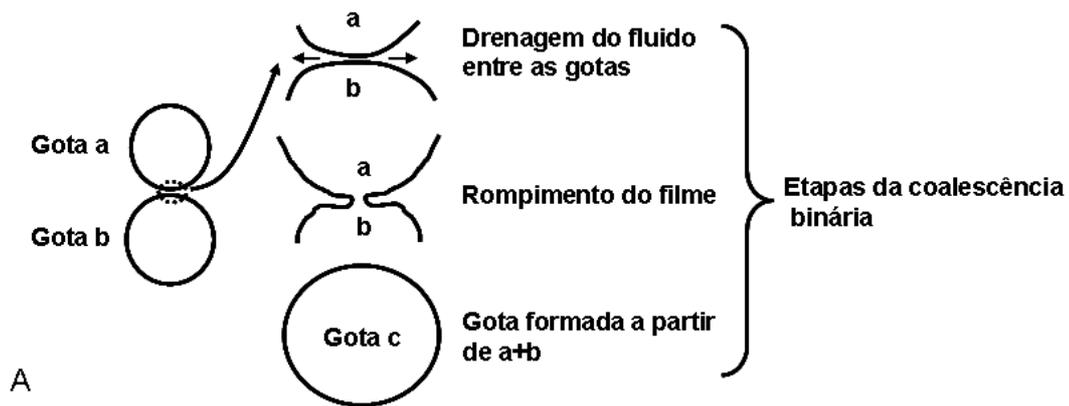
$$\frac{1}{H} = \frac{k_{1C}}{q_d} - \frac{k_{1C}}{k_{2C}} \quad (3.25)$$

em que  $k_{1C}$  e  $k_{2C}$  são constantes empíricas obtidas mediante ajuste de dados experimentais. Esta equação foi proposta por Stonner e Wohler (1975), tendo como base uma reação química em duas etapas sucessivas.

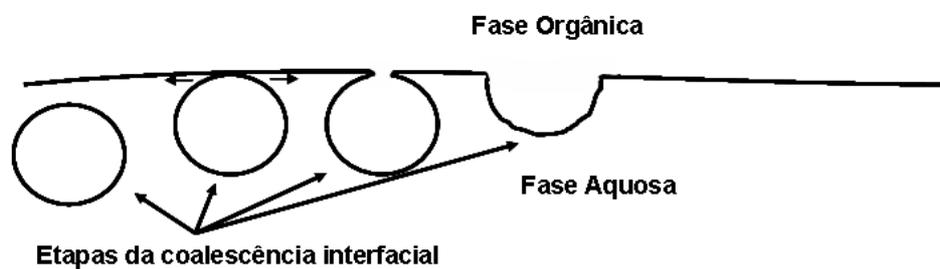
No projeto de um settler contínuo, deve-se escolher valores adequados de área transversal  $A$  e altura  $H$  para processar a separação das fases de maneira eficiente. Isto é possível através do desenvolvimento de equações que relacionem a altura da dispersão  $H$  com o processamento ou separação da fase dispersa específica, que por sua vez é governada por parâmetros e mecanismos de separação das fases. Estas equações também podem ser aplicadas diretamente na operação de um determinado settler com área transversal conhecida. Projetos de settlers industriais contínuos normalmente são baseados em dados obtidos de mixer-settlers em escala piloto, cuja operação envolve um custo elevado e uma grande quantidade de solvente que necessita de um elaborado sistema de limpeza para eliminar o risco de contaminação das fases líquidas. Na maioria das vezes os testes de bancada nem sempre são bem sucedidos quando são usados para projetar settlers com dimensões elevadas devido a complexidade dos mecanismos de separação das fases.

### **3.4.2.3 Coalescência**

A coalescência de uma gota está relacionada à etapa de incorporação do seu conteúdo por outra gota ou mesmo pela sua respectiva homo fase, ou seja, a interface líquido-líquido da fase dispersa já coalescida. O processo ocorre em duas etapas, ou seja, aproximação e ruptura. A etapa de aproximação pode ocorrer entre duas gotas (coalescência binária) ou entre uma gota e sua homo fase (coalescência interfacial). Um desenho esquemático é mostrado na Figura 3.17. Nos dois casos, verifica-se que, durante a aproximação, ocorre a drenagem da fase contínua ou filme líquido existente entre as duas gotas, ou entre uma gota e sua homo fase, até o momento em que o filme interfacial se rompe, que é quando ocorre a predominância das forças de atração de van der Waals. Desta forma, o tempo de coalescência de uma gota inclui o tempo necessário para a drenagem do filme e sua completa ruptura, caracterizada pela incorporação desta por outra gota ou por sua homo fase.



A



B

Figura 3.17. Drenagem da película durante (a) coalescência binária e (b) coalescência interfacial.

Quanto maior a velocidade de drenagem do filme de fase contínua durante a aproximação de uma gota com outra ou com a sua homo fase, menor será o tempo de coalescência da mesma. Este comportamento, contudo, depende de diversos parâmetros, como o ângulo e a velocidade de aproximação das gotas líquidas, a força de compressão na película, o diâmetro das gotas, propriedades físicas de ambas as fases líquidas, a concentração de gotas, gradientes de tensão interfacial, a presença de eletrólitos, agentes tensoativos e impurezas, a forma côncava ou convexa da homo fase, etc. Segundo Godfrey e Slater (1984) e Hartland e Jeelani (1994), a multiplicidade e a interdependência destes fatores, juntamente com o nível de vibração e pureza das fases líquidas, tornam difícil o estudo do sistema de maneira quantitativa em função da dificuldade de se obter tempos de coalescência experimentais que sejam reproduzíveis.

Uma importante observação experimental foi realizada por Pandit *et al.* (1990) com relação ao efeito do pH nas taxas de coalescência binária e interfacial. Verificou-se

que soluções ácidas aumentam ambas as taxas de coalescência. Soluções alcalinas, no entanto, não afetam a coalescência binária, mas desaceleram a coalescência interfacial.

Uma revisão mais detalhada deste tópico ainda não completamente compreendido para aplicações práticas em settlers industriais é apresentada por Ritcey e Ashbrook (1984) e Hatland e Jeenani (1994), incluindo expressões empíricas e teóricas propostas por diversos autores para prever o tempo de coalescência em dispersões líquido-líquido.

### 3.4.2.4 Coalescência e ruptura de gotas no settler (batelada)

Supondo que uma dispersão colocada em um recipiente encontra-se em completo repouso, verifica-se, com o passar do tempo, a formação de duas fases distintas constituídas anteriormente pelas fases dispersa e contínua, como mostrado esquematicamente em tempos distintos na Figura 3.18. Ao final do processo de separação de fases, tem-se a fase leve completamente separada da fase pesada, esta última ocupando a região inferior do recipiente.

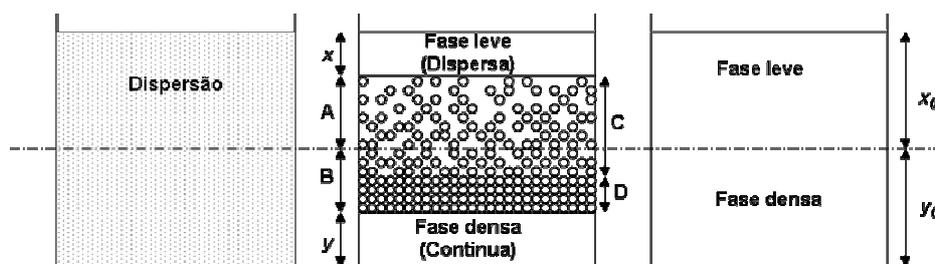


Figura 3.18: Etapas da separação das fases.

Na Figura 3.18, os valores de  $x$  e  $y$  representam as alturas das camadas de fase leve e densa que são formadas através da coalescência interfacial entre as gotas e a interface da fase leve no caso de  $x$ , e da drenagem e sedimentação no caso de  $y$ , logo  $C$  e  $D$  são respectivamente as alturas das zonas de baixa e alta densidade de gotas que também pode ser chamada de zona de empacotamento,  $x_0$  e  $y_0$  são as alturas das fases completamente separadas.

Inicialmente,  $x$  e  $y$  são iguais a zero pois existe uma dispersão homogênea em torno de todo o recipiente considerado. Com o decorrer do tempo, começa a se formar uma pequena camada das fases leve e densa no topo e no fundo do recipiente, respectivamente, em decorrência da sedimentação e coalescência interfacial das gotas. Os valores de  $x$  e  $y$  aumentam até atingirem os valores de  $x_0$  e  $y_0$  quando ambas as fases se encontram totalmente separadas entre si.

Os processos de sedimentação e coalescência ocorrem simultaneamente. Podem ocorrer duas situações limite:

- a velocidade de sedimentação é maior que a de coalescência interfacial: neste caso, há a formação de uma zona de empacotamento de gotas representada pela letra D na Figura 3.18;
- a velocidade de coalescência interfacial é elevada: neste caso, não há formação de uma zona de empacotamento, logo C ocupa toda a extensão de  $A + B$ .

#### **3.4.2.5 Settler horizontal contínuo**

A análise de settlers cujo fluxo de dispersão é essencialmente horizontal é mais complicada pois, neste caso, a altura da zona de gotas (ou banda de dispersão), o diâmetro de gota, a velocidade de sedimentação, dentre outros parâmetros, variam ao longo do comprimento do settler. Quando a dispersão formada no mixer é alimentada continuamente em um settler, um estado-estacionário é formado. Uma camada de fase leve e densa é formada no topo e no fundo do settler, respectivamente. Tem-se que a altura  $H$  da dispersão conforme mostrada na Figura 3.19 varia com  $l_s$  ao longo de toda a câmara de sedimentação.

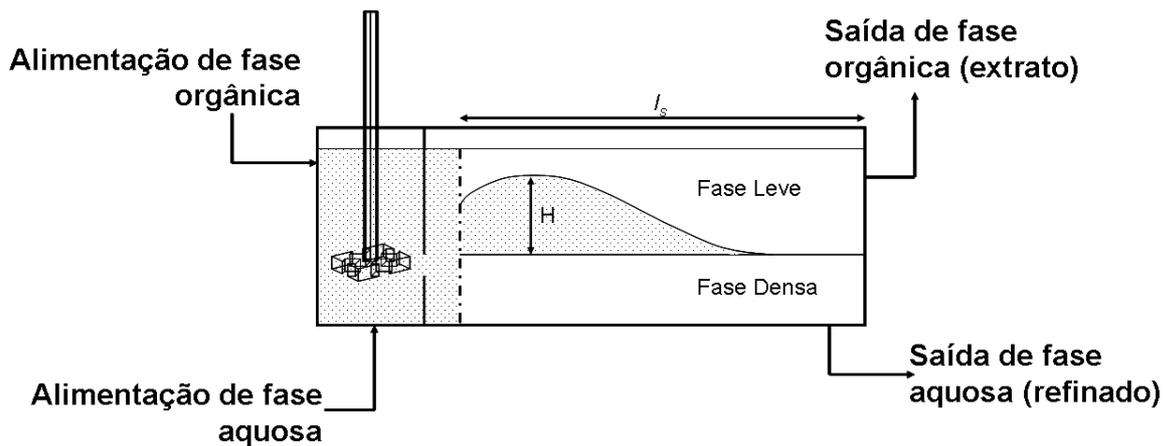


Figura 3.19: Esquema do comportamento da altura  $H$  da dispersão ao longo do settler.

O valor de  $H$  inicialmente aumenta devido à ação da turbulência causada no mixer, apesar da existência de uma placa perfurada (esquematisada pela linha pontilhada) para minimizar a turbulência. Após o aumento de  $H$ , este tende a diminuir com o decorrer de  $l_s$  em função da coalescência das gotas. No final do settler, as duas fases separadas são conduzidas para os próximos estágios. Para altas taxas de fluxo, o aumento da espessura da dispersão tende a ser maior, o que deve ser evitado, (Treybal, 1981).

Por fim, é importante comentar que, de acordo com Habashi (1993), somente soluções límpidas filtradas podem ser tratadas de maneira eficiente por extração líquido-líquido. Contudo, recentemente, é cada vez maior a aplicação da técnica no tratamento de soluções como efluentes líquidos, por exemplo. A presença de sólidos em suspensão, contudo, deve ser evitada uma vez que estes podem acumular-se na interface líquido-líquido da câmara de sedimentação, diminuindo drasticamente a eficiência da separação.

## 4 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

---

No presente trabalho, foram avaliados os principais parâmetros operacionais necessários para a implementação técnica de uma rota processual de extração líquido-líquido visando a recuperação de zinco contido em um efluente líquido industrial (seção 4.1) produzido pela VM-Zn-TM (Votorantim Metais Zinco), empresa do grupo Votorantim Metais, Unidade Três Marias, MG. Os ensaios foram divididos em duas etapas principais: ensaios de bancada (seção 4.2) e ensaios em escala contínua (seção 4.3), estes últimos utilizando-se uma bateria de misturadores-decantadores em escala micro-piloto, nas condições operacionais definidas no estudo em bancada.

### 4.1 Coleta do efluente empregado no estudo

O efluente líquido utilizado neste trabalho é de natureza sulfúrica e foi coletado diretamente da corrente de efluentes que alimenta a etapa de tratamento de efluentes da VM-Zn-TM. A coleta foi realizada em várias alíquotas de 1 litro, sendo o efluente armazenado em dois recipientes de plástico, com capacidade para 200 litros cada. A coleta se deu em um intervalo de algumas semanas, de maneira a se obter uma amostra representativa do efluente gerado na empresa. Em seguida, o efluente coletado foi deixado em repouso por vários dias para que os possíveis sólidos presentes em suspensão sedimentassem. O líquido sobrenadante foi, então, transferido para outros dois recipientes de 200 L, de modo a não transferir o sólido depositado no fundo. A seguir, estes líquidos foram homogeneizados, produzindo o efluente empregado em todo o estudo experimental realizado no presente trabalho de Mestrado. Alíquotas deste efluente foram coletadas e analisadas por espectrometria de absorção atômica, obtendo-se a seguinte caracterização química apresentada na Tabela 4.1.

Verifica-se pelos dados mostrados na Tabela 4.1 que o efluente considerado no estudo contém predominantemente zinco, com a presença de outros metais em concentrações acima daquela permitida pela legislação (ver Tabela 1.1). É

importante comentar que a concentração normal de zinco presente no efluente pode ser mais elevada tendo em vista a variabilidade inerente do processo. O efluente contém, ainda, concentrações elevadas das espécies ferro, cálcio, magnésio e manganês, e quantidades relativamente baixas de cádmio, cobalto, cobre, chumbo e níquel. O pH da solução é apropriado para a remoção seletiva de zinco com D2EHPA, contudo, de acordo com a Figura 3.4, tem-se que outros metais podem ser extraídos, em particular o ferro, o que pode levar à necessidade de etapas de lavagem do extrato, dependendo do nível de exigência de pureza do processo, ou de pequenos ajustes de pH de maneira a minimizar a extração conjunta de outras espécies metálicas.

Tabela 4.1: Composição química do efluente da Votorantim Metais – Unidade Três Marias utilizado neste trabalho.

| <b>Elemento</b>               | <b>Teor</b>   |
|-------------------------------|---------------|
| Zn                            | 13.462,6 mg/L |
| Cd                            | 22,7 mg/L     |
| Co                            | 0,66 mg/L     |
| Cu                            | 4,6 mg/L      |
| Fe                            | 240,6 mg/L    |
| Pb                            | 5,38 mg/L     |
| Ca                            | 564,2 mg/L    |
| Mg                            | 2.375,2 mg/L  |
| Mn                            | 745,3 mg/L    |
| Ni                            | 0,84 mg/L     |
| pH                            | 3,1           |
| SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | 39.460,0 mg/L |

## 4.2 Ensaios de bancada de extração líquido-líquido

No estudo em escala de bancada foram realizados ensaios de extração e de reextração de zinco utilizando-se o reagente D2EHPA como agente extratante. O

foco do estudo foi avaliar a separação do zinco frente aos demais metais presentes no efluente. Para tal, as seguintes variáveis foram investigadas na etapa de extração: tempo, pH, concentração de extratante e relação aquoso/orgânico (A/O). Na etapa de reextração, apenas a relação aquoso/orgânico A/O foi estudada. A solução reextratante utilizada no estudo da etapa de reextração é proveniente da etapa de eletrólise e contém cerca de 100 mol/L  $H_2SO_4$ .

#### **4.2.1 Descrição do procedimento experimental**

Os ensaios de extração foram realizados mediante o contato de 100 mL de fase aquosa (efluente apresentado na seção 4.1) com uma solução orgânica constituída por D2EHPA e diluente comercial alifático Escaid 150, de volume variável, a depender da relação de fases A/O estudada, em um béquer de 250 ou 500 mL (vide Figura 4.1). As soluções foram submetidas à agitação constante utilizando-se um agitador magnético com 2,5 cm de comprimento. Todo o estudo foi realizado à temperatura ambiente. Durante a realização dos ensaios, o pH da fase aquosa foi monitorado com o auxílio de dois eletrodos, um para a leitura de pH e outro de temperatura, este último para a compensação do valor do pH com a temperatura de execução do experimento (20°C). Ao final da extração, o agitador foi desligado e sistema deixado em repouso até que as fases se separassem. Após a separação das fases, uma alíquota da fase aquosa foi coletada com o auxílio de uma micropipeta, sendo esta encaminhada para análise dos metais Zn, Cd, Co, Ni, Fe, Mg, Mn, Ca e Pb, por espectrofotometria de absorção atômica, além de íons  $SO_4^-$ , determinados por espectrofotometria de emissão atômica. A concentração dos metais na fase orgânica foi calculada por balanço de massa.

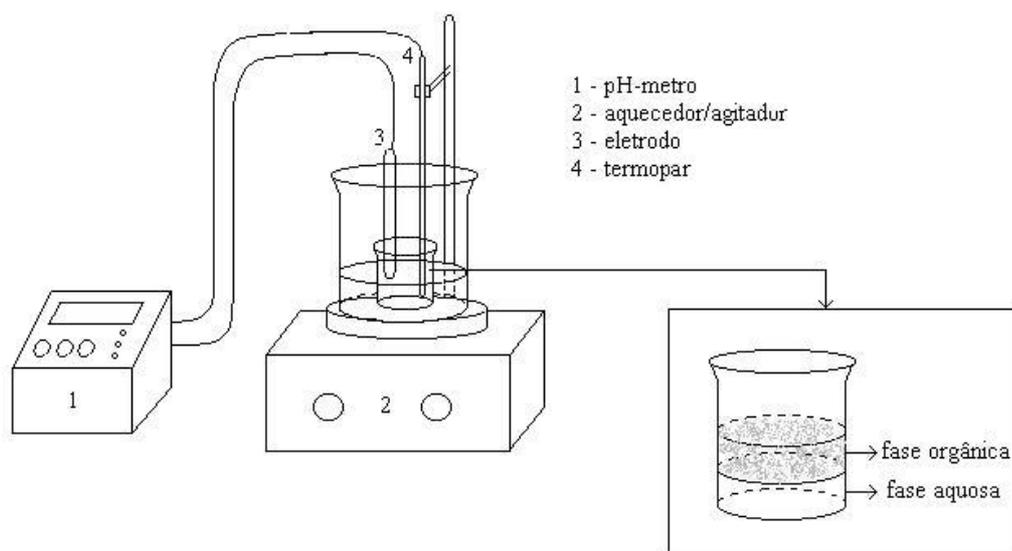


Figura 4.1: Esquema da montagem utilizada nos ensaios em batelada.

O seguinte procedimento foi adotado nos ensaios de extração. Inicialmente, foi realizada a medição dos volumes das fases líquidas mediante o auxílio de provetas. Em seguida, as duas fases foram adicionadas no béquer e os eletrodos posicionados de forma que o bulbo de medição de pH ficasse imerso na fase aquosa. O agitador magnético foi ligado e ajustado para um valor que fornecesse uma agitação satisfatória, a depender do volume das fases. Neste instante, foi marcado o tempo inicial do experimento. O pH foi ajustado através da adição de uma solução 50%p/p de hidróxido de sódio ou ácido sulfúrico concentrado com auxílio de micro-pipetas, de acordo com a necessidade. Após a estabilização do pH, a agitação foi desligada e os eletrodos retirados. A mistura foi deixada em repouso até a separação das fases, que foi rápida, sem a formação de terceira fase. A alíquota de fase aquosa foi coletada utilizando-se a ponteira de uma micro-pipeta, repetindo-se a operação até que se obtivesse o volume necessário para a análise química.

Para os ensaios de reextração, 100 mL da solução orgânica carregada (extrato) foi colocada em contato com um volume específico de solução aquosa reextratante, estabelecido pela relação A/O estudada. Empregou-se o mesmo aparato experimental usado nos ensaios de extração. Contudo, nos ensaios de reextração, não foi realizado o controle de pH da fase aquosa, tendo sido este medido somente antes e após a realização de cada ensaio.

#### **4.2.2 Influência do tempo de contacto entre as fases na etapa de extração**

Inicialmente foi avaliado o tempo necessário para a obtenção do equilíbrio líquido-líquido. O ensaio foi realizado com relação A/O unitária, tendo sido posto em contato 100 mL do efluente com 100 mL de uma solução orgânica contendo 30%p/p de D2EHPA. Esta concentração de extratante foi definida com base na concentração de zinco contida no efluente e, também, por ser este o valor utilizado industrialmente na planta Skorpion, na Namíbia (Sole *et al.*, 2005). O pH do efluente foi mantido constante no valor 2,5 e amostras da fase aquosa foram recolhidas com o auxílio de um pipetador automático nos tempos de 1, 5 e 10 minutos. Para tal, interrompeu-se rapidamente a agitação para que as fases se separassem, sendo, então, recolhida uma alíquota de 10 mL da fase aquosa (enviada para análise química) e outra de mesmo volume da fase orgânica (para manter a relação de fases). Nesta etapa do estudo, apenas análise de zinco foi realizada.

#### **4.2.3 Estudo do pH para a recuperação do zinco na etapa de extração**

A determinação do pH da fase aquosa foi realizada colocando-se em contato a fase aquosa (efluente) com uma fase orgânica contendo 30% p/p D2EHPA, na relação A/O = 1,0. Os ensaios foram realizados variando-se o pH na faixa entre 0,5 a 5,0 (em intervalos de 0,5) mediante adição de uma solução de hidróxido de sódio 50% p/p, seguindo-se o procedimento descrito no item 4.2.1. As fases foram agitadas por 10 minutos, no mínimo, tempo este estabelecido nos ensaios descritos na seção 4.2.2, sendo o pH mantido constante durante todo o ensaio. O pH mais adequado para a separação de zinco foi determinado avaliando-se o percentual de extração dos metais (Zn, Cd, Co, Fe, Ni, Mn e Pb). Não foram realizados ensaios com soluções sintéticas nas concentrações das espécies metálicas presentes no efluente.

#### **4.2.4 Estudo da concentração de D2HEPA na etapa de extração**

Os ensaios para se avaliar o efeito da concentração de extratante foram realizados mantendo-se a relação A/O unitária e em dois níveis de pH, a saber, 1,5 e 2,5, tendo sido estes observados experimentalmente como sendo adequados no tratamento do efluente considerado no estudo. Para tal, variou-se a concentração de D2HEPA entre 10 e 30%p/p para o pH 1,5, e entre 5 e 50%p/p para o pH 2,5, ambos com incremento de 5%p/p de extratante.

#### **4.2.5 Estudo da relação de fases A/O na etapa de extração**

Uma vez determinados o pH de equilíbrio e a concentração de D2HEPA, o próximo passo foi encontrar a melhor relação de volume de fases A/O que favorecesse a extração preferencial de zinco. Em outras palavras, determinaram-se as isotermas de extração dos diversos metais presentes no efluente utilizando-se o método das variações de fase. Assim, nestes ensaios, fixou-se o volume de fase aquosa em 100 mL, o pH em 2,5 e a concentração de extratante em 20%p/p, variando-se somente volume de fase orgânica de maneira a obter as seguintes relações de fase A/O: 0,20; 0,25; 0,33; 0,50; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 e 5,0.

#### **4.2.6 Estudo da relação de fases O/A na etapa de reextração**

A força motriz para a etapa de reextração é a concentração de H<sup>+</sup> e para o estudo desta etapa de reextração, foi utilizada uma solução de ácido de retorno proveniente da eletrólise, chamada de solução exaurida, de acidez conhecida. Esta solução possui composição conforme mostrada na Tabela 4.2. A solução exaurida, após passar pela etapa de reextração, torna-se enriquecida com zinco, devendo a mesma ser encaminhada ou para a etapa de eletrólise ou para a etapa de lixiviação, a depender dos teores dos metais obtidos na solução reextratante. Assim, para a definição desta etapa, apenas a relação de fases O/A foi estudada, empregando-se a mesma metodologia adotada nos ensaios de extração (seção 4.2.5). Os testes foram realizados em temperatura ambiente utilizando-se funis de separação,

variando-se a relação de fases O/A nos seguintes valores: 1, 2, 4, 6, 8 e 10, mantendo-se constante o volume de fase aquosa em 50 mL.

Tabela 4.2: Composição típica da solução exaurida da eletrólise (solução reextratante).

| <b>Elemento</b> | <b>Teor</b>  |
|-----------------|--------------|
| Zn              | 73.600 mg/L  |
| Cd              | 0,1 mg/L     |
| Co              | 0,39 mg/L    |
| Fe              | 1,03 mg/L    |
| Pb              | 0,87 mg/L    |
| H <sup>+</sup>  | 181.300 mg/L |
| Mn              | 3.200 mg/L   |
| Ca              | 344 mg/L     |
| Mg              | 18.400 mg/L  |
| Ni              | 0,54 mg/L    |
| Cu              | 0,09 mg/L    |
| SO <sub>4</sub> | 358,8 mg/L   |

Para a realização dos ensaios, utilizou-se uma fase orgânica carregada com zinco. O carregamento desta fase foi realizado colocando-se em contato 2 L de uma fase orgânica contendo 20%p/p de D2EHPA com 4 L do efluente aquoso (relação A/O = 2), em um único estágio. O pH foi controlado no valor 2,5 empregando-se uma solução de NaOH 50%p/p. Após o equilíbrio, fez-se a análise do aquoso residual, de onde se verificou que este continha 7,5 g/L de Zn (ou seja, 44,3% de extração). A composição do orgânico carregado é apresentada na Tabela 4.3.

Tabela 4.3: Composição da solução orgânica carregada empregada nos ensaios de reextração.

| Elemento | Teor        |
|----------|-------------|
| Zn       | 11.900 mg/L |
| Cd       | 0,12 mg/L   |
| Co       | 0,46 mg/L   |
| Fe       | 2,70 mg/L   |
| Pb       | 0,76 mg/L   |
| Mn       | 6,82 mg/L   |
| Ca       | 2,38 mg/L   |
| Mg       | 3,25 mg/L   |
| Ni       | 0,77 mg/L   |
| Cu       | 0,03 mg/L   |

### 4.3 Ensaios contínuos em mixer-settler

Ensaios contínuos foram realizados, em seguida, utilizando-se uma bateria de mixer-settler nas condições operacionais definidas no estudo em bancada. A unidade de mixer-settler em escala piloto utilizada neste trabalho foi montada, nas dependências da Votorantim Metais – Unidade Três Marias. A bateria contém, ao todo, 10 unidades de mixer-settlers, construídas em teflon, porém apenas 6 unidades foram utilizadas (3 unidades de extração e 3 unidades de reextração).

O desenho esquemático mostrado na Figura 4.2 ilustra a geometria interna de um estágio da bateria. O equipamento consiste de unidades de mixer-settler compactas para laboratório, construídas em blocos de teflon, sendo cada bloco específico para uma determinada função (extração, lavagem ou reextração). Cada bloco tem as seguintes dimensões: comprimento = 260 mm, largura = 60 mm e altura = 240 mm (incluindo o motor). O volume do mixer é de aproximadamente 120 mL, enquanto que o do settler é de 480 mL. A área da interface líquido-líquido no settler é de 603 cm<sup>2</sup>. A vazão máxima recomendada é de 10 L/h. A construção compacta da unidade apresenta como vantagem a não necessidade de linhas de fluxo intermediárias (conexões que ligam uma unidade a outra). A ligação entre as unidades de mistura e

sedimentação das fases é realizada por meio de um orifício central localizado na parede do mixer. Para diminuir a turbulência na câmara de sedimentação, uma placa vertical contendo sete rasgos verticais foi posicionada no interior da câmara de sedimentação, a 10 mm da parede da câmara de mistura. Em cada câmara de mistura há um agitador do tipo pump-mix, também construído em teflon, que tem como função tanto a mistura das fases quanto o bombeamento das mesmas. A unidade foi dividida em dois blocos, um para a etapa de extração e o outro para a de reextração, sendo que, cada um dos blocos é constituído por três unidades ou estágios.

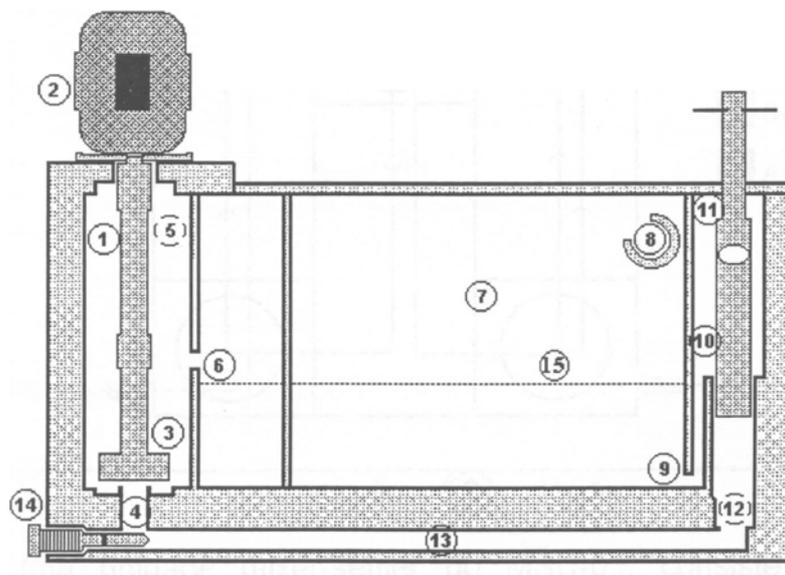


Figura 4.2: Seção transversal do mixer-settler utilizado no estudo.

O mixer-settler empregado no estudo é composto pelos seguintes elementos, conforme mostrados na Figura 4.2: (1) Câmara de mistura, (2) Agitador de velocidade variável, (3) Impelidor do tipo pump-mix, (4) Entrada da fase aquosa na câmara de mistura, (5) Entrada da fase orgânica na câmara de mistura, (6) Orifício que conduz a dispersão do misturador para o settler, (7) Câmara de sedimentação ou "settler", (8) Duto que conduz a fase orgânica do settler para a câmara de mistura do próximo estágio, (9) Abertura por onde passa a fase aquosa, (10) Cavity que abriga a fase aquosa e o controlador de nível, (11) Controlador de nível ou "jack-leg" da fase aquosa, (12) Tubo que conduz a fase aquosa para o mixer adjacente, (13) Reciclo da fase aquosa, (14) Válvula de reciclo, e (15) Interface entre as fases líquidas (orgânico/aquoso).

As condições operacionais empregadas no estudo em regime contínuo foram estabelecidas de maneira que o tempo de residência das fases no misturador fosse de 5 minutos, com base nos resultados obtidos no estudo em bancada. Assim, as vazões de alimentação das fases aquosa e orgânica na etapa de extração foram de 12 mL/min cada ( $A/O = 1$ ), ao passo que a vazão da solução ácida reextratante na etapa de reextração foi fixada em 3 mL/min ( $O/A = 4$ ). Os ensaios foram realizados em operação contracorrente e à temperatura ambiente, utilizando-se o efluente de estudo detalhado anteriormente. Em cada estágio da etapa de extração, fez-se o monitoramento do pH mediante eletrodo imerso na câmara de mistura (próximo ao orifício de saída que liga à câmara de sedimentação) e o ajuste deste foi realizado através da adição contínua de solução 50%p/p de NaOH.

O estudo foi realizado de acordo com o seguinte procedimento. Inicialmente, as câmaras do bloco de extração foram preenchidas com a fase aquosa (efluente). Em seguida, fez-se a alimentação de fase orgânica, ao mesmo tempo em que se iniciou a alimentação da solução reextratante (ácido exaurido) no bloco de reextração. As vazões de todas as bombas peristálticas foram calibradas utilizando-se uma proveta e um cronômetro. À medida que a fase orgânica era alimentada no bloco de extração, verificou-se uma diminuição no pH da fase aquosa nos estágios, sendo necessário, pois, a adição contínua de solução de NaOH para controle do pH. Após todos os ajustes necessários, tanto no pH quanto nos níveis das fases, bem como na rotação dos agitadores (fixado em valor que propiciasse a boa agitação em cada câmara de mistura, valor mínimo do rotor = 2.500 rpm), o bloco estabilizou após 4,5 horas de funcionamento (regime permanente), sendo os valores de pH em todos os estágios fixados em  $2,5 \pm 0,15$ . O bloco de reextração, por sua vez, levou mais 5,2 horas para estabilizar, em parte por ter uma vazão total menor que o bloco de extração, ou seja, 15 mL/min. Assim, tendo-se atingido o regime de operação contínua, em contracorrente, fez-se a coleta das amostras nas saídas de todas as correntes de fase aquosa com o auxílio de uma pipeta, cujas análises químicas foram realizadas por espectrometria de absorção atômica, seguindo os padrões da Votorantim listadas no Anexo A. A planta foi deixada em operação em regime permanente por 60 minutos.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.

---

A seguir, a discussão dos resultados experimentais obtidos neste trabalho é apresentada em dois tópicos principais: na seção 5.1, discute-se o efeito de variáveis operacionais como o pH, concentração de extratante e relação A/O no estudo das etapas de extração e reextração de zinco em escala de bancada, enquanto que, na seção 5.2, analisa-se o comportamento da operação contínua empregando-se uma bateria piloto de mixer-settlers operada em contracorrente, nas condições operacionais estabelecidas no estudo em bancada.

### 5.1 Ensaios de bancada para o sistema Zinco-D2EHPA

#### 5.1.1 Influência do tempo de contato das fases na etapa de extração

Através da Figura 5.1, pode-se observar que o equilíbrio líquido-líquido para a extração de zinco com D2EHPA é atingido rapidamente, em até 5 minutos de contato, na condição operacional estudada. Este resultado já era esperado com base na literatura (Ajawin *et al.*, 1983; Aparício e Muhammed, 1989, Mansur *et al.*, 2002). Sistemas que apresentam cinética de extração rápida, como é o caso do sistema zinco-D2EHPA, necessitam, geralmente, de tempos de residência relativamente curtos para a operação contínua em baterias de misturadores-decantadores. Além disso, uma modelagem satisfatória da operação contínua neste tipo de equipamento pode ser obtida considerando-se múltiplos estágios em equilíbrio, não sendo necessário, pois, incorporar a cinética de extração do metal, o que simplifica bastante a modelagem da operação. Verifica-se, ainda com base na Figura 5.1, que 98,5% do zinco foi extraído em um único contato, portanto um número relativamente pequeno de estágios de extração deve ser necessário na operação contínua, para a condição operacional avaliada.

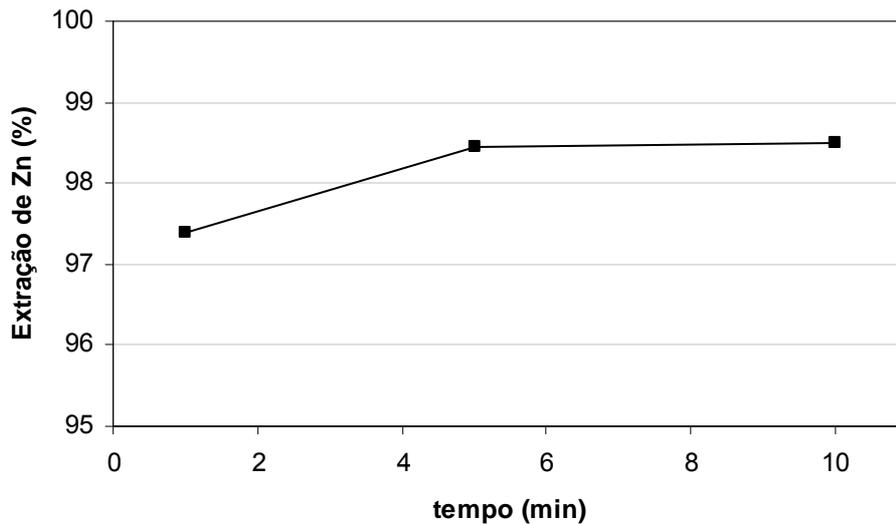


Figura 5.1: Efeito do tempo de contato entre as fases para a extração de zinco com 30% p/p D2EHPA (concentração inicial de zinco = 13,5 g/L, relação A/O = 1, pH 2,5 e temperatura ambiente).

Com base neste resultado, definiu-se para os ensaios de bancada que um tempo de 10 minutos seria empregado, de maneira a garantir a obtenção do equilíbrio líquido-líquido. No caso da operação contínua nos misturadores-decantadores, utilizou-se o tempo de residência de 5 minutos para a determinação das vazões de alimentação das fases líquidas (seção 5.2).

### 5.1.2 Estudo do pH para a recuperação do zinco na etapa de extração

Através da Figura 5.2, observa-se a influência do pH na extração dos metais presentes no efluente sob investigação. Verifica-se que a diminuição na concentração de prótons (ou seja, aumento do pH) acarreta no aumento da extração de todos os metais avaliados, como esperado, uma vez que a reação de extração é favorecida. De acordo com Ritcey e Ashbrock (1984), a reação de extração de metais com extratantes catiônicos, como é o caso do D2EHPA, obedece a seguinte estequiometria:



Logo, o aumento na concentração de íons hidrogênio favorece a reextração.

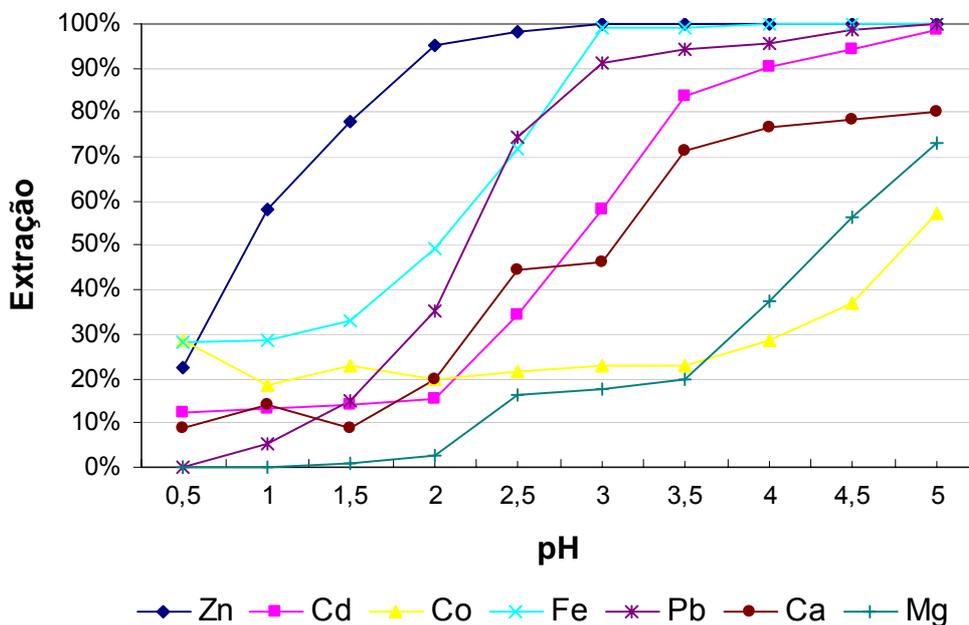


Figura 5.2: Percentagem de extração dos metais em função do pH da fase aquosa (relação A/O = 1,0 e concentração de D2EHPA 30% p/p).

Especificamente para a condição operacional investigada, a seguinte seqüência de extração de metais com D2EHPA foi obtida: Zn >> Fe ~ Pb > Cd ~ Ca > Mg ~ Co. Considerando-se o  $pH_{1/2}$  obtido experimentalmente, tem-se que quatro grupos distintos podem ser estabelecidos, a saber, Zn ( $pH_{1/2} \sim 0,9$ ), Fe e Pb ( $pH_{1/2} \sim 2,0-2,2$ ), Cd e Ca ( $pH_{1/2} \sim 2,9-3,2$ ), e Mg e Co ( $pH_{1/2} \sim 4,3-4,8$ ).

Com base nos resultados mostrados na Figura 5.2, duas situações distintas podem ser analisadas, a depender do pH de operação. A primeira situação seria tratar o efluente com pH mais baixo, por exemplo, em valor 1,5. Neste caso, tem-se uma extração de zinco em torno de 80%, ferro sendo extraído em aproximadamente 33% e extrações abaixo de 20% para todos os demais metais, o que resulta em extrato mais puro em termos de zinco. A segunda situação seria tratar o efluente em pH 2,5. Neste caso, praticamente todo o zinco seria removido em um único estágio de extração, no entanto, com extrações significativamente maiores dos demais metais presentes no efluente, a saber: em torno de 75% de ferro e chumbo, 40% de cádmio e cálcio, e os demais metais abaixo de 20%. O motivo para se trabalhar com pH

mais elevado se justifica pela maior extração de zinco, metal este que se encontra em maior predominância no efluente, enquanto que os demais metais co-extraídos possuem concentrações relativamente mais baixas, com exceção do magnésio que não é extraído de maneira significativa, em torno de 20%. É importante comentar que, no tratamento convencional da VM-Zinco, Unidade Três Marias, o magnésio deve ser separado do zinco nesta etapa, de maneira que estes dois metais não sejam precipitados conjuntamente.

Assim, os resultados mostrados na Figura 5.2 não se mostraram conclusivos para o estabelecimento do nível de pH a ser adotado no tratamento do efluente. Por esta razão, o efeito da concentração de extratante (seção 5.3) foi avaliado em dois níveis distintos de pH, a saber, 1,5 e 2,5.

### **5.1.3 Estudo da concentração de D2EHPA na etapa de extração**

Nas Figuras 5.3 e 5.4 são mostrados os efeitos da concentração de D2EHPA na extração dos metais presentes no efluente sob investigação nos níveis de pH 1,5 e 2,5, respectivamente. Verifica-se que, independentemente do pH, o aumento na concentração de extratante acarreta no aumento da extração de todos os metais avaliados, como esperado, uma vez que uma maior quantidade de reagente encontra-se disponível para reagir (vide Equação 5.1).

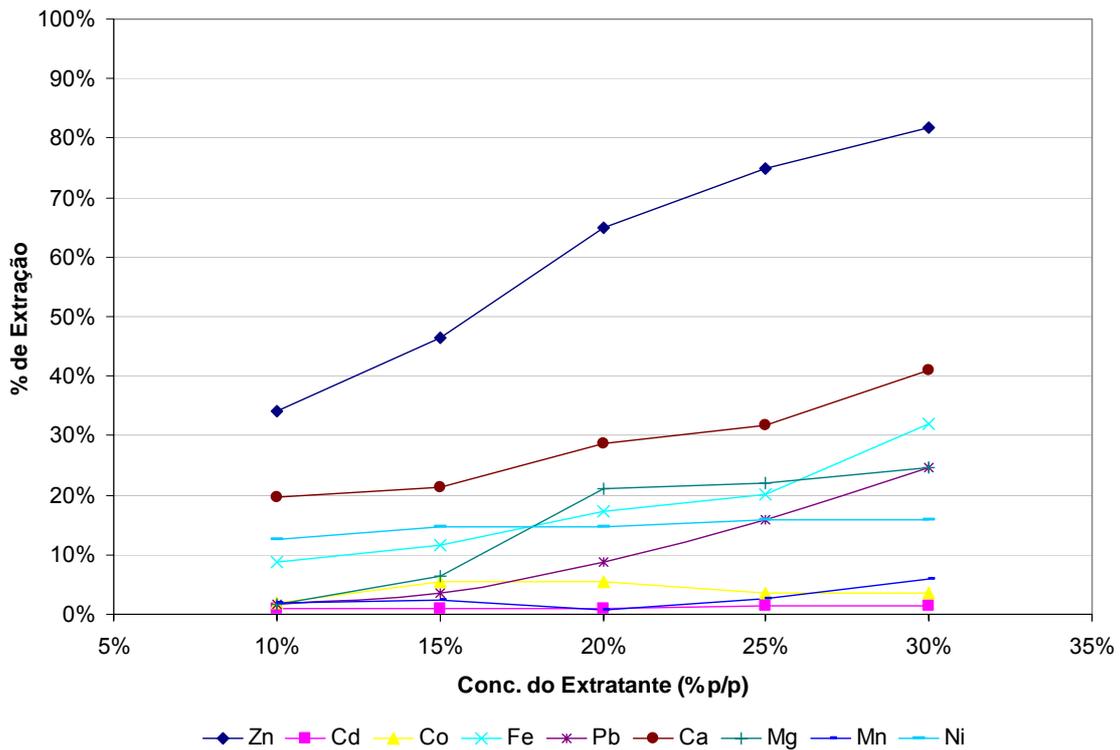


Figura 5.3: Efeito da concentração de D2EHPA na extração dos metais presentes no efluente (relação A/O = 1, pH 1,5 e temperatura ambiente).

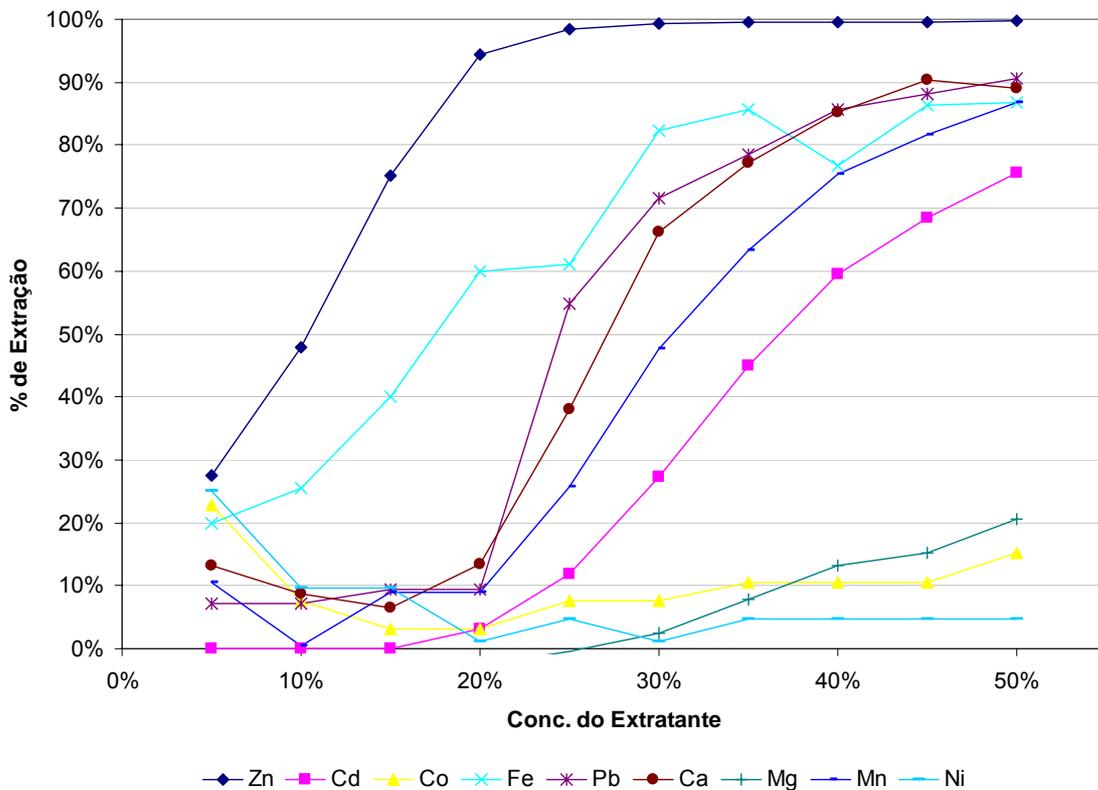


Figura 5.4: Efeito da concentração de D2EHPA na extração dos metais presentes no efluente (relação A/O = 1, pH 2,5 e temperatura ambiente).

Especificamente para as condições operacionais investigadas, as seguintes seqüências de extração com D2EHPA foram obtidas:

- para pH 1,5: Zn >> Ca > Fe ~ Mg ~ Ni ~ Pb > Cd ~ Co ~ Mn
- para pH 2,5: Zn >> Fe > Pb ~ Ca ~ Mn ~ Cd > Mg ~ Co ~ Ni

Zinco é extraído preferencialmente nas duas situações de pH estudadas, porém em diferentes níveis de extração. Em pH 1,5, seu percentual de extração é aumentado de 35 a 80% quando se eleva a concentração de D2EHPA de 10 a 30%p/p, enquanto que praticamente 100% do zinco é extraído em pH 2,5 para concentrações de extratante superiores a 25%p/p. Assim, a princípio, um menor número de estágios é necessário para extrair zinco em pH 2,5.

O efeito combinado das variáveis pH e concentração de D2EHPA interfere, porém, na seqüência de extração dos demais metais, em particular para o cálcio, ferro e magnésio. No caso do cálcio, fixando-se a concentração do extratante em 20%p/p, por exemplo, tem-se que sua extração cai de 30 para 13% quando o efluente é tratado em pH 1,5 e 2,5, respectivamente. O mesmo comportamento também é observado para o magnésio, tendo sua extração reduzida de 20% para praticamente nula com o aumento do pH. No entanto, comportamento contrário é observado para o ferro, cuja porcentagem de extração se eleva consideravelmente de 18 para 60%. A porcentagem de extração de zinco, contudo, aumenta de 65 para 98%. Este efeito é visualizado melhor na Figura 5.5, onde são mostrados os percentuais de extração de zinco, ferro e magnésio nos dois níveis de pH investigados, variando-se a concentração de extratante, para a curva do ferro houve um erro experimental nos valores de 25 e 40% de extratante. Não foi avaliado o cálcio nesta análise pois sua purga no circuito da VM-Zinco, Unidade Três Marias ocorre na etapa de decantação de gesso, localizada antes da eletrólise, etapa esta na qual a solução neutra concentrada sofre uma diminuição de temperatura que acarreta na diminuição da solubilidade do sulfato de cálcio, que precipita sob a forma de gesso, sendo removido nos decantadores de gesso. Em outras palavras, o cálcio, nesta etapa, não é uma espécie-chave para a tomada de decisão do tratamento do efluente, ao contrário do magnésio que deve ser purgado especificamente nesta etapa, via efluente.

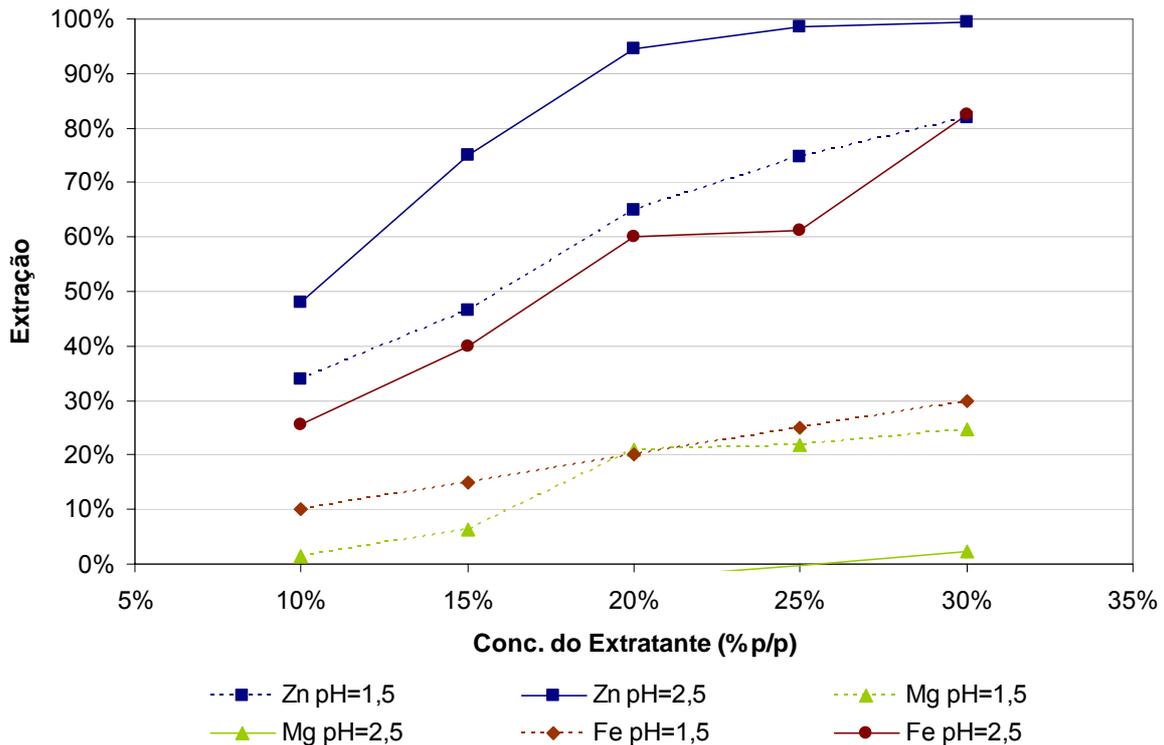


Figura 5.5: Efeito combinado do pH e da concentração de D2EHPA na extração de zinco, ferro e magnésio (relação A/O = 1, temperatura ambiente).

Observa-se, na Figura 5.5, que os percentuais de extração de ferro e magnésio apresentam comportamentos contrários com relação ao pH, sendo o magnésio praticamente não extraído em pH 2,5 para concentrações de D2EHPA inferiores a 25%p/p. A não extração de magnésio constitui-se em um importante fator de decisão no que se refere à definição da rota, uma vez que este metal, como comentado anteriormente, deve ser eliminado nesta etapa. O ferro, ao contrário, mesmo extraído em maior quantidade percentual, pode retornar para a etapa de lixiviação, sendo este eliminado através da elevação do pH, acarretando a sua precipitação sob a forma de hidróxido férrico. Além disso, tem-se que a quantidade de magnésio presente no licor é quase 10 vezes superior à de ferro (vide Tabela 4.1), logo 60% de extração de ferro em pH 2,5 equivale a 156,4 mg/L de Fe que passa para o extrato, enquanto que 21% de extração de magnésio em pH 1,5 equivale a 520 mg/L de Mg no extrato. Com base nos resultados obtidos, optou-se por tratar o efluente em pH = 2,5 e concentração de extratante em 20%p/p. Assim, nesta condição, um menor número de estágios é necessário para a total remoção do zinco, com maior

extração relativa do ferro e extração praticamente nula de magnésio, o que é mais interessante do ponto de vista operacional para a VM-Zinco, Unidade Três Marias.

#### 5.1.4 Isotermas de equilíbrio para a extração de zinco com D2EHPA.

A isoterma de equilíbrio para a extração de zinco com D2EHPA é mostrada na Figura 5.6, tendo sido esta curva determinada para pH 2,5 e 20%p/p de D2EHPA. Verifica-se, pelo formato da isoterma, que o sistema Zinco-D2EHPA, na condição operacional avaliada, apresenta comportamento do tipo I (vide Figura 3.5), logo um número reduzido de estágios deve ser necessário para a remoção de zinco contido no efluente. Para efeito de projeto, é importante o equacionamento da isoterma obtida experimentalmente e, para tal, utilizou-se o modelo de equilíbrio proposto por Mansur et al. (2002). Como se verifica pela Figura 5.6, este modelo mostrou-se adequado na previsão da isoterma experimental para a extração de zinco com D2EHPA a partir do efluente, uma vez que as quantidades das demais espécies extraídas são relativamente baixas com relação ao teor de zinco.

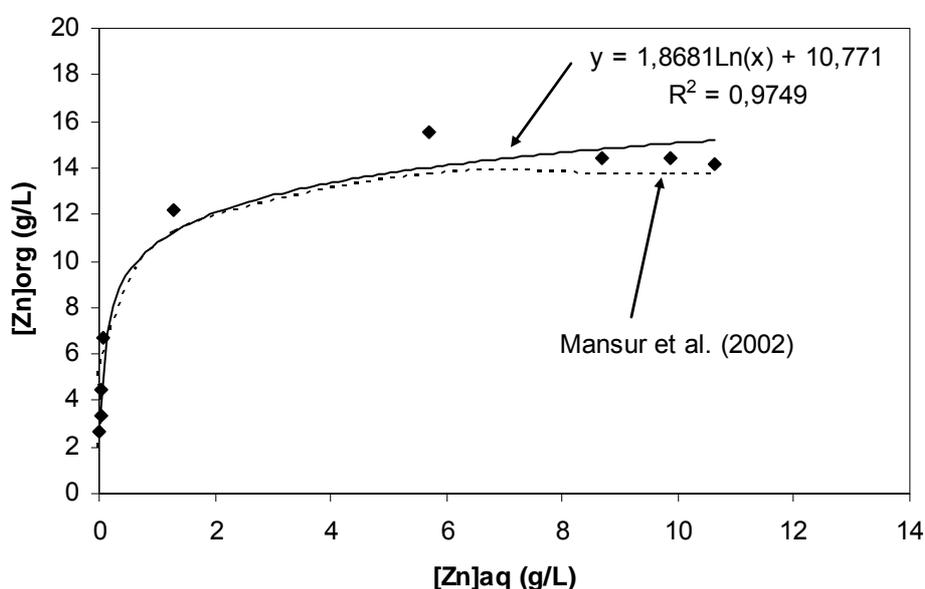


Figura 5.6: Isoterma de extração de zinco (pH 2,5, concentração de D2EHPA 20%p/p, Temperatura média 28°C).

A figura inclui também, uma curva de ajuste logarítmico que foi usada para a representação gráfica dos dados experimentais.

Para efeito de ilustração, considere as curvas de concentração de zinco e da soma das concentrações dos demais metais presentes no efluente (Cd, Cu, Co, Ni, Pb, Fe, Mn, Ca e Mg) mostradas na Figura 5.7, variando-se a relação de fases A/O. Verifica-se um aumento no percentual de extração de zinco com a diminuição na relação A/O. Este comportamento é esperado uma vez que menores relações de fase A/O implicam no aumento no volume relativo de fase orgânica, e, por conseguinte, na quantidade de D2EHPA disponível para reação. É importante lembrar que, nestes ensaios, o volume de fase aquosa foi mantido constante em 100 mL. De acordo com os resultados mostrados na Figura 5.7, o percentual de extração dos demais metais que é mostrado na figura através da soma das concentrações dos demais metais mantém-se aproximadamente constante em relações de fase A/O superiores a 1/1, caindo significativamente quando maiores volumes de orgânico são postos em contato. Assim, verifica-se que, para a condição operacional investigada (pH 2,5 e concentração de D2EHPA 20%p/p), a melhor relação de fases para tratar o efluente é A/O = 1.

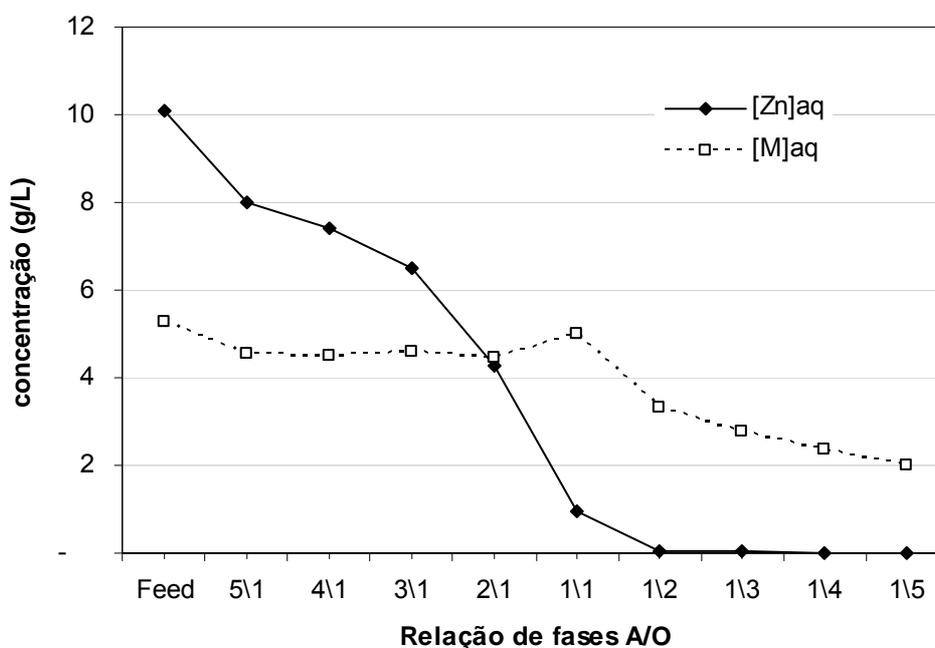


Figura 5.7: Variação na concentração de zinco e na soma da concentração dos demais metais no efluente com a relação de fases A/O (pH 2,5 e concentração de D2EHPA 20%p/p).

O uso da relação de fases  $A/O = 1$  também é vantajoso no que se refere à extração de magnésio. Verifica-se, com base nos dados de percentual de extração mostrados na Tabela 5.1, a existência de um mínimo na isoterma de extração de magnésio. Contudo, considerando-se apenas este critério, verifica-se na Figura 5.8 que a maior seletividade  $Zn/Mg$  é obtida para  $A/O = 1/3$  ( $\beta_{Zn/Mg} = 2195$ ), entretanto o aumento nos percentuais de extração dos demais metais verificados quando  $A/O$  passa de  $1/1$  para  $1/3$  é considerável. Como existe um consumo 3 vezes maior de orgânico quando  $A/O = 1/3$ , decidiu-se estabelecer a relação  $A/O = 1/1$  para o tratamento do efluente da VM-Zinco.

Tabela 5.1: Percentual de extração das diversas espécies contidas no efluente (em mg/L) variando-se a relação de fases  $A/O$  (pH 2,5 e concentração de D2EHPA 20%p/p).

| Metal | Relação de fases $A/O$ |      |      |      |      |      |       |      |      |
|-------|------------------------|------|------|------|------|------|-------|------|------|
|       | 5/1                    | 4/1  | 3/1  | 2/1  | 1/1  | 1/2  | 1/3   | 1/4  | 1/5  |
| Cd    | 6,7                    | 1,3  | 1,8  | 6,7  | 8,4  | 75,6 | 82,4  | 88,2 | 92,8 |
| Cu    | 11,6                   | 10,8 | 7,4  | 6,8  | 9,0  | 52,8 | 56,2  | 72,8 | 80,2 |
| Co    | 24,6                   | 21,7 | 13,0 | 13,0 | 13,0 | 13,0 | 8,7   | 13,0 | 18,8 |
| Ni    | 10,9                   | 10,9 | 10,9 | 5,4  | 2,2  | 1,1  | 1,1   | 1,1  | 1,1  |
| Pb    | 7,2                    | 6,9  | 3,4  | 1,7  | 25,9 | 86,6 | 91,9  | 93,4 | 92,5 |
| Fe    | 27,6                   | 24,3 | 32,9 | 35,5 | 68,4 | 93,6 | 100,0 | 99,9 | 99,9 |
| Zn    | 21,0                   | 26,8 | 35,6 | 57,7 | 90,5 | 99,4 | 99,7  | 99,8 | 99,9 |
| Mn    | 6,2                    | 3,9  | 2,5  | 1,3  | 6,2  | 64,3 | 84,0  | 93,7 | 96,5 |
| Ca    | 4,1                    | 2,0  | 2,0  | 2,0  | 2,0  | 71,8 | 91,6  | 95,7 | 97,8 |
| Mg    | 15,4                   | 17,9 | 15,4 | 17,9 | 2,6  | 25,6 | 33,3  | 40,8 | 49,5 |

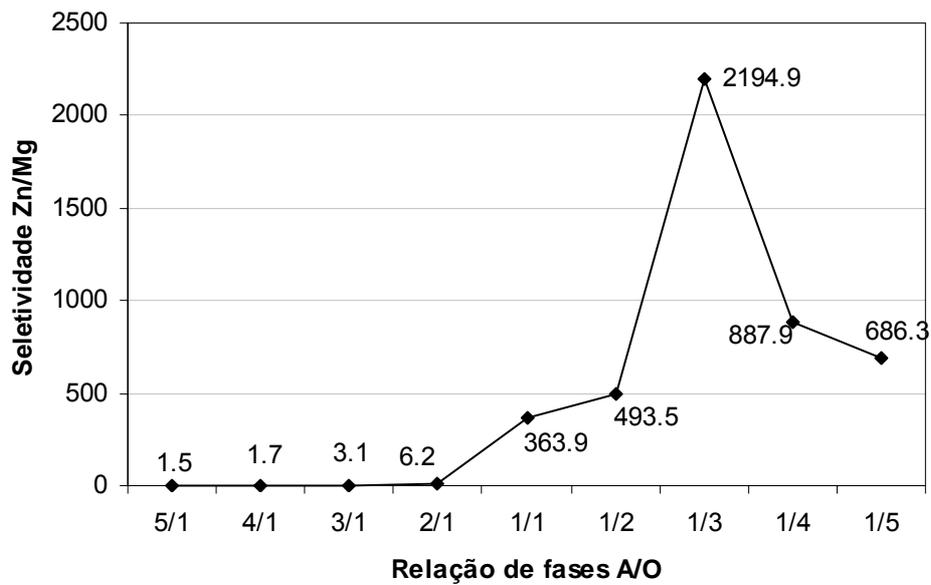


Figura 5.8: Seletividade Zn/Mg em função da relação de fases A/O (pH 2,5 e concentração de D2EHPA 20%p/p).

A Figura 5.9 ilustra a aplicação do método de McCabe-Thiele para a extração de zinco contido no efluente da VM-Zinco, nas condições operacionais definidas neste trabalho:  $A/O = 1$ , pH 2,5 e concentração de D2EHPA 20%p/p. Verifica-se que apenas dois estágios teóricos são necessários para a remoção praticamente total do metal. Contudo, levando-se em consideração que o cálculo do número de estágios é teórico e, para contemplar possíveis variações nas concentrações de zinco que possam ocorrer no efluente considerado, adotou-se uma bateria de misturadores-decantadores contendo três estágios de extração.

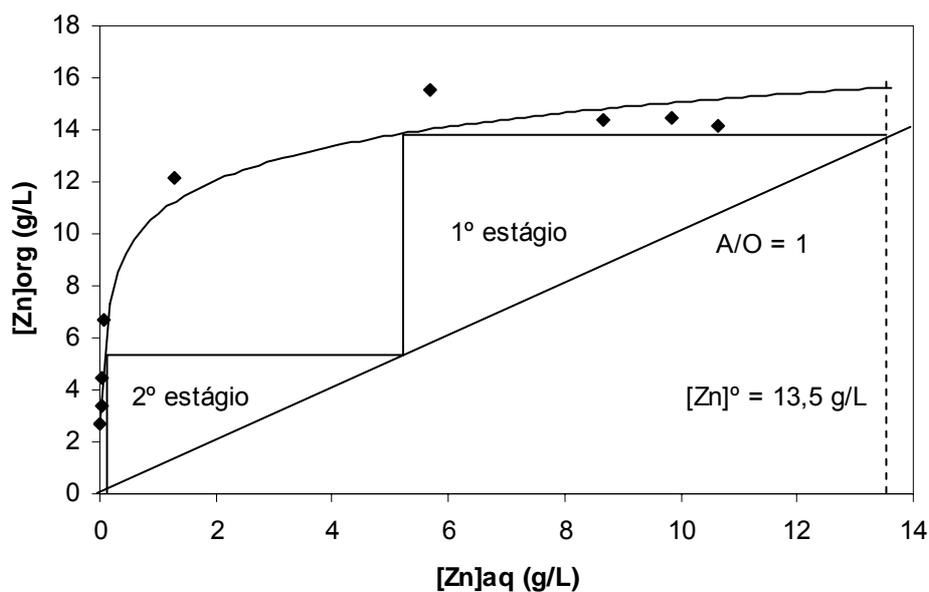


Figura 5.9: Aplicação do método de McCabe-Thiele na etapa de extração ( $A/O = 1$ , pH 2,5 e concentração de D2EHPA 20%p/p).

### 5.1.5 Estudo da relação de fases O/A na etapa de reextração

Apenas a relação de fases O/A foi avaliada no estudo da etapa de reextração, empregando-se soluções aquosa (solução exaurida) e orgânica carregada (extrato) com concentrações fixas e apresentadas nas Tabelas 4.2 e 4.3, respectivamente. Os resultados de reextração variando-se as relações de fase O/A são mostrados na Tabela 5.2 para diversos metais presentes na fase aquosa.

Tabela 5.2: Concentração no equilíbrio das diversas espécies contidas no extrato inicial, na solução exaurida (solução reextratante inicial) e nos reextratos (soluções aquosas após equilíbrio variando-se a relação O/A).

| <b>Amostra</b>  | <b>Zn</b><br>g/L | <b>Cd</b><br>mg/L | <b>Co</b><br>mg/L | <b>Ni</b><br>mg/L | <b>Ca</b><br>mg/L | <b>Mg</b><br>mg/L | <b>Mn</b><br>mg/L | <b>Fe</b><br>mg/L | <b>SO<sub>4</sub></b><br>mg/L | <b>Pb</b><br>mg/L | <b>Cu</b><br>mg/L |
|-----------------|------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------------------|-------------------|-------------------|
| <b>Extrato</b>  | 11.9             | 0.12              | 0.46              | 0.77              | 2.38              | 3.25              | 6.82              | 2.7               | -                             | 0.76              | 0.03              |
| <b>Exaurida</b> | 73.6             | 0.1               | 0.39              | 0.54              | 0.344             | 18.4              | 3.2               | 1.03              | 358.8                         | 0.87              | 0.09              |
| <b>O/A = 1</b>  | 83.9             | 0.11              | 0.39              | 0.53              | 0.346             | 17.4              | 3.08              | 1.03              | 297                           | 0.87              | 0.08              |
| <b>O/A = 2</b>  | 94.5             | 0.1               | 0.38              | 0.54              | 0.338             | 17.4              | 3.08              | 1.03              | 313.2                         | 0.87              | 0.08              |
| <b>O/A = 4</b>  | 104.6            | 0.12              | 0.36              | 0.5               | 0.33              | 17.6              | 3.1               | 1.03              | 304.8                         | 0.87              | 0.08              |
| <b>O/A = 6</b>  | 109.5            | 0.12              | 0.36              | 0.5               | 0.34              | 17.2              | 3.02              | 1.04              | 321                           | 0.87              | 0.08              |
| <b>O/A = 8</b>  | 129.6            | 0.13              | 0.36              | 0.52              | 0.335             | 17.4              | 3.08              | 1.05              | 306                           | 0.87              | 0.09              |
| <b>O/A = 10</b> | 126.5            | 0.1               | 0.34              | 0.48              | 0.32              | 15.8              | 2.82              | 1.03              | 279.6                         | 0.84              | 0.08              |

Comparando-se as concentrações dos diversos metais na solução exaurida com aquelas analisadas no reextrato, ou seja, na fase aquosa reextratante após os contatos variando-se as relações de fases O/A, verifica-se que nenhum dos metais é reextraído para o reextrato de maneira significativa, com exceção do zinco (vide Figura 5.10). De acordo com este resultado, é possível que o licor obtido no processo em estudo (solução reextratante) possa ser encaminhado diretamente para a etapa de eletrólise para a deposição do zinco, não somente em função da baixa concentração de possíveis contaminantes neste licor, como também pela elevada concentração de zinco que pode ser obtida.

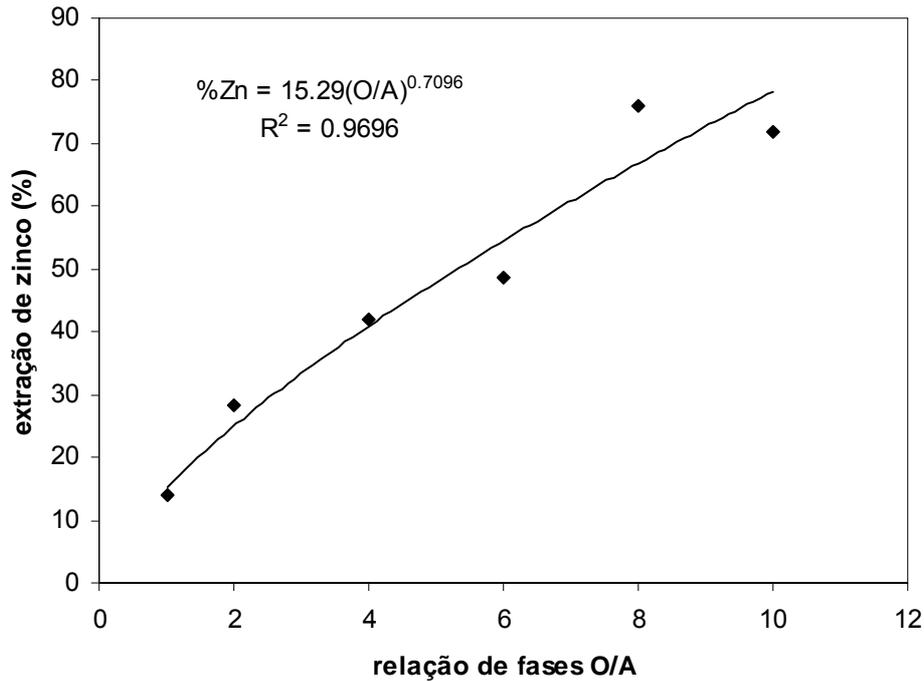


Figura 5.10: Reextração de zinco em função da relação de fases O/A.

A Figura 5.11 é mostrada a aplicação do método de McCabe-Thiele para a reextração de zinco contido no solvente carregado. O estudo foi realizado empregando-se uma relação de fases O/A = 4. Este valor foi definido com base no fato de que um valor próximo de 100 g/L de Zn resultante na solução aquosa seria vantajoso para o processo eletrolítico do zinco pois este é um valor próximo de uma solução já existente onde poderia ser realizada a integração da solução aquosa da reextração e observando os resultados mostrados na Tabela 5.2 (extração de 42,1% em um único estágio tendo uma solução aquosa com 104,6 g/L de Zn). Na prática, contudo, com base nos resultados obtidos, é possível operar a etapa de reextração empregando-se relações de fases O/A superiores a 4, o que deve resultar em soluções ainda mais concentradas em zinco. A título de ilustração, extrapolando-se a tendência mostrada na Figura 5.10, tem-se que 100% do zinco poderia ser extraído do extrato em um único contato caso relações de fases O/A superiores a 15 fossem empregadas. Entretanto, para efeitos do presente estudo, definiu-se trabalhar com O/A = 4.

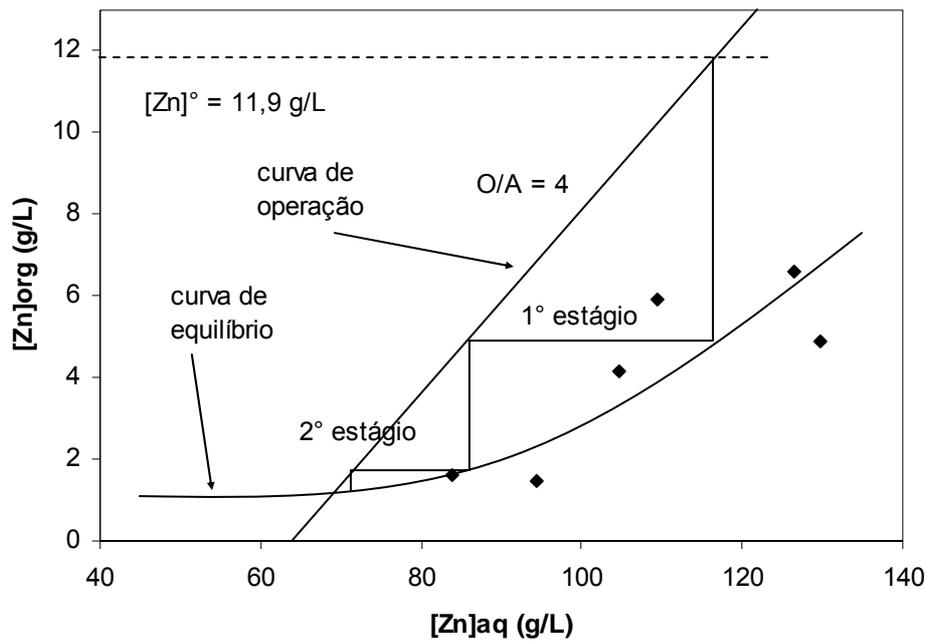


Figura 5.11: Aplicação do método de McCabe-Thiele na etapa de reextração.

De acordo com a Figura 5.11, verifica-se que apenas dois estágios teóricos são necessários para a máxima remoção de zinco contido no extrato, nas condições operacionais estudadas. Contudo, da mesma forma que realizado na definição do número de estágios de extração (seção 5.4), ou seja, levando-se em consideração que o cálculo do número de estágios é teórico e, para contemplar possíveis variações nas concentrações de zinco que possam ocorrer no efluente considerado, adotou-se uma bateria de misturadores-decantadores contendo três estágios de reextração. Desta forma, espera-se obter um licor contendo em torno de 120 g/L de zinco, cujo destino depende basicamente dos resultados obtidos nos ensaios contínuos realizados na bateria de misturadores-decantadores, mostrados a seguir.

## 5.2 Ensaios contínuos em mixer-settler

Com base nos resultados obtidos no estudo em escala de bancada, uma bateria de mixer-settlers foi empregada para avaliar a recuperação de zinco contido no efluente da Votorantim Metais. A bateria consistiu de dois blocos, cada um contendo três estágios: um de extração e outro de reextração. O estudo em bancada indicou a não necessidade de um bloco de lavagem já que a solução resultante não apresenta

contaminação que justifique uma lavagem, assim, esta etapa não foi incluída na rota, que é mostrada esquematicamente na Figura 5.12.

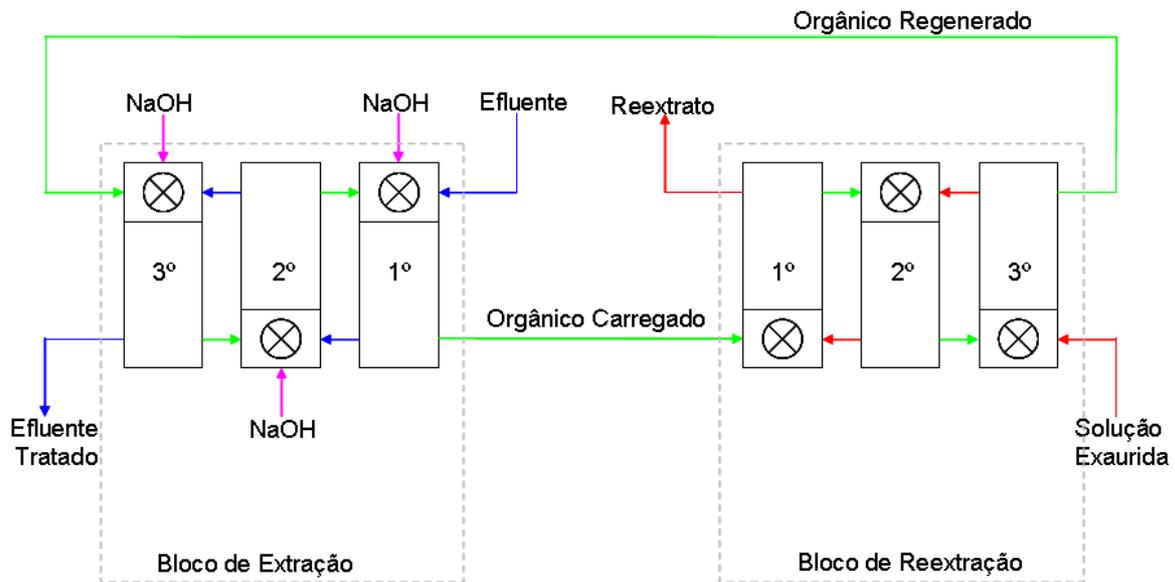


Figura 5.12: Esquema da bateria de mixer-settlers em escala piloto.

No bloco de extração, as seguintes vazões foram alimentadas: (1) alimentação ou efluente a ser tratado, (2) fase orgânica regenerada proveniente da etapa de reextração, e (3) solução para a correção do pH (50%p/p NaOH), que foi continuamente adicionado nas três câmaras de mistura. E, como correntes de saída: (1) extrato ou fase orgânica carregada de zinco, e (2) refinado ou efluente tratado. O extrato foi encaminhado continuamente através de um tubo flexível para o bloco de reextração, e o refinado, descartado em um tanque.

No bloco de reextração, além da corrente de extrato proveniente do bloco de extração, também foi alimentada a corrente de solução ácida reextratante ou solução exaurida produzida na etapa de eletrólise da Votorantim Metais, Unidade Três Marias. Como correntes de saída, (1) reextrato ou solução aquosa rica em zinco e (2) solvente ou orgânico regenerado, que foi continuamente submetida ao bloco de extração, fechando o circuito.

As concentrações das diversas espécies nas correntes de fase aquosa na saída dos estágios (ou seja, coletadas na câmara de controle de nível localizada na saída da

câmara de sedimentação, ver Figura 4.2) nos blocos de extração e reextração são apresentadas nas Tabelas 5.3 e 5.4, respectivamente.

Tabela 5.3: Concentrações nas correntes de fase aquosa na saída dos estágios de extração.

|           | <b>Alimentação<br/>(mg/L)</b> | <b>1º Estágio<br/>(mg/L)</b> | <b>2º Estágio<br/>(mg/L)</b> | <b>3º Estágio<br/>(mg/L)</b> |
|-----------|-------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| <b>Zn</b> | 13.462,6                      | 12080                        | 8690                         | 152                          |
| <b>Cd</b> | 22,7                          | 22,35                        | 22,39                        | 22,01                        |
| <b>Co</b> | 0,66                          | 0,63                         | 0,6                          | 0,61                         |
| <b>Ni</b> | 0,84                          | 0,82                         | 0,83                         | 0,81                         |
| <b>Ca</b> | 564,2                         | 546,2                        | 524,7                        | 440,07                       |
| <b>Mg</b> | 2.375,2                       | 2.242,18                     | 2.113,92                     | 2.107,16                     |
| <b>Mn</b> | 745,3                         | 730,4                        | 718,46                       | 683,44                       |
| <b>Fe</b> | 240,6                         | 187,62                       | 173,23                       | 115,48                       |
| <b>Pb</b> | 5,38                          | 5,27                         | 5,3                          | 5,02                         |

De acordo com a Tabela 5.3, verifica-se que a extração de zinco aumenta de 10,3% no primeiro estágio, para 35,5% no segundo e 98,9% no último, confirmando a remoção praticamente total do metal nas condições operacionais avaliadas. A concentração de zinco no refinado ainda é superior à estabelecida pela legislação do COPAM, como mostrada na Tabela 1.1. Este valor pode ser menor caso um maior número de estágios seja empregado. Mantida esta configuração, é necessária, pois, uma etapa de polimento para o tratamento do efluente, como já ocorre atualmente. É importante comentar que o efluente que é alimentado na bateria de mixer-settler é tratado atualmente na Votorantim em duas etapas. Na primeira, cal é adicionado para elevar o pH e precipitar os metais sob a forma de hidróxidos, resultando um efluente com teor residual de 200 ppm de zinco, sendo necessária, então, uma etapa adicional de polimento. No polimento, cal é novamente adicionado para elevar ainda mais o pH, sendo adicionado, também, sulfetos, resultando em um efluente com teor final de zinco abaixo do limite estabelecido pela COPAM.

Com relação aos demais metais, resalta-se comentar as extrações de ferro e magnésio. De acordo com os resultados mostrados na Tabela 5.3, foram extraídos, na saída do bloco de extração, 38,5% de ferro e 6,0% de magnésio. Comparando-se estes resultados com os obtidos em escala de bancada (vide Figura 5.5), esperava-se uma extração superior a 60% de ferro e praticamente nula de magnésio. Tem-se, apesar da maior extração de magnésio, que as condições avaliadas na operação contínua ainda são favoráveis à separação seletiva de zinco com relação a estes metais. Além disso, o percentual de extração dos demais metais é baixo. Assim, tomando-se como referência o zinco, tem-se que um rendimento de 98,8% de extração do metal foi obtido.

Tabela 5.4: Concentrações nas correntes de fase aquosa na saída dos estágios de reextração.

|           | <b>1º Estágio<br/>(mg/L)</b> | <b>2º Estágio<br/>(mg/L)</b> | <b>3º Estágio<br/>(mg/L)</b> | <b>Alimentação<br/>(mg/L)</b> |
|-----------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|-------------------------------|
| <b>Zn</b> | 125.700                      | 91.200                       | 75.400                       | 73.600                        |
| <b>Cd</b> | 0,11                         | 0,12                         | 0,11                         | 0,10                          |
| <b>Co</b> | 0,35                         | 0,36                         | 0,36                         | 0,39                          |
| <b>Ni</b> | 0,50                         | 0,53                         | 0,53                         | 0,54                          |
| <b>Ca</b> | 0,29                         | 0,33                         | 0,32                         | 0,34                          |
| <b>Mg</b> | 16.800                       | 17.200                       | 17.400                       | 18.400                        |
| <b>Mn</b> | 2.950                        | 3.100                        | 3.220                        | 3.200                         |
| <b>Fe</b> | 1,22                         | 1,15                         | 1,01                         | 1,03                          |
| <b>Pb</b> | 0,89                         | 0,86                         | 0,88                         | 0,87                          |

De acordo com os resultados de reextração, verifica-se que, na prática, zinco é extraído e concentrado na solução ácida exaurida, chegando a um teor de 125,7 g/L. Neste nível, esta solução pode ser submetida a eletrólise. Na planta Skorpion (Namíbia), o teor para eletrólise é de 100 g/L e na Votorantim Metais, é de 155 g/L. Caso uma maior relação de fases O/A fosse utilizada, maiores concentrações de zinco poderiam ser obtidas. Em termos do zinco, nas condições estudadas, uma recuperação de 99,1% do metal foi encontrada.

Menores concentrações de alguns metais foram obtidas no reextrato, como é o caso de cobalto, níquel, cálcio, magnésio e manganês, indicando a transferência destes metais para a fase orgânica. Como a unidade foi mantida em operação por apenas 60 minutos após o estabelecimento do regime permanente, tem-se que a fase orgânica não recirculou pela bateria de mixer-settler um número de vezes suficiente para atingir uma concentração tal destes metais que entre em equilíbrio com a concentração de zinco nesta fase, e esta, por sua vez, force com que a concentração dos metais atinja um patamar de estabilização.

Comparando-se a estimativa teórica das concentrações de zinco na saída de cada estágio com aquelas verificadas na prática, observou-se que o método de McCabe-Thiele se mostra interessante na estimação aproximada do número de estágios de extração e de reextração. No entanto, as concentrações teóricas e experimentais nas saídas de cada estágio não se mostraram muito coincidentes.

Para finalizar, tem-se que o equipamento piloto utilizado, apesar de pequeno, se mostrou adequado para fornecer informações confiáveis para o projeto deste tipo de equipamento em maior escala, com a vantagem do menor consumo de produtos químicos, manutenção mais fácil, etc.

## 6 CONCLUSÕES

---

A recuperação de zinco presente em um efluente industrial sulfúrico atualmente produzido pela Votorantim Metais, Unidade Três Marias, foi avaliada empregando-se a técnica de extração líquido-líquido. O estudo foi realizado em escala de bancada e piloto, utilizando-se D2EHPA como agente extratante, em temperatura ambiente. No estudo em escala piloto, utilizou-se uma bateria de mixer-settler operada em contracorrente. As principais conclusões são listadas a seguir:

- O extratante D2EHPA extrai zinco rapidamente, tendo o equilíbrio sido atingido em apenas 5 minutos. O estudo em escala de bancada foi realizado pondo em contato as fases por 10 minutos, de modo a garantir o equilíbrio das fases, enquanto que, nos ensaios contínuos, utilizou-se o tempo de residência de 5 minutos para a definição das vazões de alimentação dos líquidos nas câmaras de mistura.
- Zinco é extraído preferencialmente com D2EHPA em baixos níveis de pH, abaixo de 2,5. A seguinte seqüência de extração com pH foi obtida no estudo:  $Zn \gg Fe \sim Pb > Cd \sim Ca > Mg \sim Co$ .
- Praticamente todo zinco é extraído do efluente em detrimento do magnésio quando se opera a etapa de extração em pH 2,5 e concentrações de D2EHPA de 20%p/p. Nesta condição operacional, de acordo com o método de McCabe-Thiele, zinco é quantitativa e seletivamente extraído do efluente em 2 estágios teóricos na relação  $A/O = 1$ .
- De acordo com o método de McCabe-Thiele aplicado à etapa de reextração, a concentração de zinco no extrato pode ser reduzida de 11,9 g/L para aproximadamente 2,0 g/L utilizando-se dois estágios em contracorrente, operados na relação de fases  $O/A = 4$ . Neste caso, a concentração de zinco na solução aquosa é aumentada de 74 g/L para aproximadamente 120 g/L, podendo, pois, ser encaminhada para a etapa de eletrólise.
- A operação contínua em contracorrente empregando-se uma bateria de mixer-settler contendo 3 estágios de extração e 3 estágios de reextração demonstrou que zinco é extraído de maneira seletiva e com elevado rendimento (acima de 98%).

- O método de McCabe-Thiele mostrou-se útil na determinação aproximada do número total de estágios, não correspondendo em termos de concentração teórica e experimental na saída dos estágios, tanto para extração quanto para reextração.

De uma maneira geral, o presente trabalho demonstra a viabilidade técnica para o tratamento de um problema ambiental relacionado ao tratamento de efluentes líquidos industriais, ao mesmo tempo em que recupera metais, no caso, o zinco, que pode ser reaproveitado sendo obtido com elevada pureza e com valor agregado. O material resultante deste trabalho foi compilado e publicado na forma de artigo em uma revista de cobertura internacional e se encontra no Anexo B.

## 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

---

Com base nos resultados obtidos neste trabalho, as seguintes sugestões para trabalhos futuros são apresentadas:

- Operar a unidade piloto por um longo período de tempo, de maneira a avaliar de forma quantitativa o arraste de orgânico pela solução aquosa, uma vez que a decomposição do D2EHPA em M2EHPA é conhecida e relatada na literatura, sendo este último mais solúvel em água.
- Aumentar as vazões de alimentação das fases líquidas na planta piloto, para verificar a possibilidade de tratamento de maiores volumes de efluente.
- Avaliar o efeito da rotação dos impelidores na câmara de mistura.
- Determinar a distribuição do tempo de residência na bateria mediante injeção de traçadores (pulso ou degrau).
- Fazer a avaliação do arraste de orgânico no reextrato, de maneira a determinar seu efeito na eficiência da etapa de eletrólise do zinco, uma vez que a presença de orgânico nesta fase pode contaminar todo o circuito hidrometalúrgico, em especial, a eletrólise. Neste caso, o uso de filtro de carvões poderia ser avaliado como alternativa.
- Estudar a regeneração solução orgânica utilizada.

## 8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

- AJAWIN, L.A., PÉREZ DE ORTIZ, E.S., SAWISTOWSKI, H., 1983. "Extraction of zinc by di(2-ethylhexyl) phosphoric acid", Chem. Eng. Res. Des., v. 61, n. 1, p. 62-66.
- APARICIO, J., MUHAMMED, M., 1989. "Extraction kinetics of zinc from aqueous perchlorate solution by D2EHPA dissolved in Isopar-H", Hydrometallurgy, v. 21, n. 3, pp. 385-399.
- BARNEA, E., MIZRAHI, J., MEYER, D., 1974, "Development of efficient industrial mixer-settler", SAE Preprints, p. 141-168.
- BARNEA, E., MEYER, D., 1983, In T.C. Lo, M.H.I. Baird e C. Hanson (eds), "Handbook of solvent extraction", John Wiley, New York.
- BROOK HUNT, 2003. The long term outlook for zinc, Zinc metal service. October 2003, Mining & metal industry consultants.
- BUJALSKI, W., NIENOW, A.W., CHATWIN S., COOKE, M., 1987. "The dependency on scale of power numbers of Rushton disc turbines ", Chem. Eng. Sci., v. 42, n. 2, p. 317-326.
- COPAM., 1986. "Deliberação Normativa COPAM numero 10 de 1986".
- CRU, 2003. Zinc quarterly industry and market outlook. July 2003, CRU International Ltd.
- FÁBREGA, F.M., 2005. "Remoção de mercúrio presente na poeira fosforosa de lâmpadas fluorescentes: estudo da lixiviação e da extração líquido-líquido utilizando-se os extratantes comerciais CYANEX 302, ALIQUAT 336 e CYANEX 923", Dissertação de Mestrado. UFMG, Belo Horizonte, p. 194.
- GODFREY, J.C., OBI, F.I.N., REEVE, R.N., 1989. "Measuring drop size in continuous liquid-liquid mixers", Chem. Eng. Progress, v. 85, n. 12, p. 61-69.
- GODFREY, J.C., REEVE, R.N., GRILC, V., 1984. "Minimum conditions for the production of liquid-liquid dispersions in agitated tanks", Institution of Chemical Engineers Symposium Series, n. 89, p. 107-126.
- GODFREY, J.C., SLATER, M.J., 1994. "Liquid-liquid extraction equipment", John Wiley & Sons, England.

- GODFREY, J.C., SLATER, M.J., 1983. "Principles of mixer-settler design", In: Lo, T., Baird, M., Hanson, C. (eds.), Handbook of Solvent Extraction, 1 ed., chapter 9.1, pp. 275-278, Wiley & Sons, U.S.A.
- GORDON, J.J., ZIEGLER, J.H., 1939. US pat. 217899
- HABASHI, F., 1993. "Precipitation in hydrometallurgy", 18th International Mineral Processing Congress, p. 1323.
- HARTLAND, S., JEELANI, S.A.K., 1994. "Effect of interfacial mobility on thin film drainage", J. Colloid and Interface Sci., v. 164, n. 2, p. 296-308.
- HUANG, T.-C., JUANG, R.-S., 1986. "Kinetics and mechanism of zinc from sulphate medium with di(2-ethylhexyl) phosphoric acid", J. Chem. Eng. of Japan, v. 19, n. 5, pp. 379-386.
- ILZSG (International lead and zinc study group), 2003. "Metal Bulletin's 7th Zinc and its Markets Seminar".
- KOLARIK, Z., 1982. "Critical evaluation of some equilibrium constants involving acidic organophosphorous extractants", Pure and Appl. Chem., v. 54, n. 12, pp. 2593-2674.
- KUMAR, A., HARTLAND, S., DALINGAROS, W., 1986. "Effect of physical properties and dispersed-phase velocity on the size of drops produced at a multinozzle distributor", Chem. Eng. and Processing, v. 20, n. 2, p. 95-102.
- LO, T.C., BAIRD, M.H.I., HANSON, C., 1983. Handbook of Solvent Extraction. John Wiley & Sons, New York.
- MANSUR, M.B., SLATER, M.J., BISCAIA JÚNIOR, E.C., 2002. "Equilibrium analysis of the reactive liquid-liquid test system  $ZnSO_4/D2EHPA/n$ -heptane", Hydrometallurgy, 63(2), 117-126.
- OLIVEIRA, N.S., 2005. "Estudo da hidrodinâmica de uma coluna de extração Kühni". Dissertação de Mestrado. UFMG, Belo Horizonte, p. 113.
- PANDIT, A., JEELANI, S.A.K., GUNDE, R., HARTLAND, S., 1990, Colloids and Surfaces, 50, 87.
- PERRY, R.H., GREEN, D.W., 1998. "Perry's Chemical Engineers' Handbook", McGraw – Hill International Editions, Chemical Engineering Series, 7<sup>a</sup> ed., Nova York, EUA.
- RAMSAY, GEORGE G., SOLE, S., WOO, SALLY,. 1987. "Effects of surface-active agents on drop size, terminal velocity, and droplet oscillation in liquid-liquid systems", Ind. Eng. Chem. Res., v. 26, n. 5, p. 907-911.

- RITCEY, G.M., ASHBROOK, A.W., 1984. "Solvent Extraction: Principles and Applications to Process Metallurgy. Process Metallurgy 1, Part 1", Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo.
- RUITER, J.J., 2001. "European minerals programs - future developments", *Mineral Resources Engineering*, 10(2), 289-296.
- RYDBERG, J.; MUSIKAS, C.; CHOPIN, G.R., 1992. *Principles and Practices of Solvent Extraction*. 1. ed. New York: Marcell Dekker.
- SAINZ-DIAZ, C.I., KLOCKER, H., MARR, R., BART, H.-J., 1996. "New approach in the modelling of the extraction equilibrium of zinc with bis-(2-ethylhexyl) phosphoric acid", *Hydrometallurgy*, v. 42, n. 1, pp. 1-11.
- SLATER, M.J., RITCEY, G.M., PILGRIM, R.F., 1974. "Aspects of copper extraction in mixer-settlers". *SAE Preprints*, p. 107-140.
- SLATER, M.J., 1994. "Rate coefficients in liquid-liquid extraction systems", In: Godfrey, J.C., Slater, M.J. (eds), *Liquid-liquid extraction equipment*, 1 ed., chapter 4, John Wiley & Sons, UK, ISBN 0-471-94156-5.
- SOLE, P.M., KATHRYN C., FEATHER, A.M., 2005. "Solvent extraction in southern Africa: An update of some recent hydrometallurgical developments": *Hydrometallurgy*, v. 78, n. 1-2, p. 52-78.
- STONNER, H. M., WOHLER, F., 1975. *ICHEME Symp. Series*, n. 42, 14.1
- SVEDSEN, H., SCHEI, G., OSMAN, M., 1990. "Kinetics of extraction of zinc by di(2-ethylhexyl) phosphoric acid in cumene", *Hydrometallurgy*, v. 25, n. 2, pp. 197-212.
- TREYBAL, 1981. *Mass transfer operations*. McGraw-Hill.
- VANDERGRIFT, G., HORWITZ, E., 1982. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, v. 42, pp. 119-125, apud BART et al., 1994.
- WARWICK, G.C.I., SCUFFHAM, J.B., 1983. In T.C. Lo, M.H.I. Baird, C. Hanson (eds), "Handbook of solvent extraction", John Wiley, New York.

## **Anexo A: Padrões de Análise da Votorantim Metais - Três Marias.**

|  |   |                |            |
|--|---|----------------|------------|
|  | <b>VM-Zinco-TM</b>  | <b>Código</b>  |            |
|  | <b>Padrão Operacional</b>                                 | <b>Revisão</b> |            |
|  | Determinação de Cobalto em<br>solução de Sulfato de Zinco | <b>Área</b>    | <b>LAB</b> |
|  |   | <b>Páginas</b> |            |

| <b>CONDIÇÕES NECESSÁRIAS</b>  |  |
|---|--|
| <b>MATERIAIS E EQUIPAMENTOS</b>   |  |
| <b>Equipamentos</b>   | <b>Reagentes</b>   |
| Espectrofotômetro B380 ou B582;<br>Balão de 50 ml e 100 ml;<br>Pipeta graduada de 5 ml e 10 ml;<br>Proveta graduada de 50 ml.<br>Chapa aquecedora   | Acetato de Sódio 400 g/l;<br>Nitroso R 5,0 g/l;<br>Ácido Nítrico 1:1;<br>Solução padrão 2,5 mg/L de cobalto. |
| <b>SEGURANÇA</b>  |  |
| <ul style="list-style-type: none"> <li>Seguir as recomendações de segurança descritas no procedimento seguro para atividades de rotina do Laboratório PO-VM-Zinco-TM-LAB-173.</li> </ul>  |  |
| <b>OUTROS</b>   |  |
| <b>Princípio:</b> Medir por espectro-colorímetro a coloração amarelo/laranja do complexo Co + Sal Nitroso-R.  |  |
| <b>DESCRIÇÃO DAS ATIVIDADES</b>   |  |
| <b>É de responsabilidade dos Técnicos envolvidos o cumprimento e execução deste padrão.</b>   |  |
| <b>1 -Cuidados especiais:</b>   |  |
| <ul style="list-style-type: none"> <li>Nunca adicionar os reagentes (Nitroso R e acetato de Sódio) antes da amostra;</li> <li>Não retirar as amostras da chapa sem que as mesmas entrem em ebulição (início da fervura), pois a reação não ocorre completamente;</li> <li>Ao retirar as amostras da chapa, coloca –las sobre uma base segura da bancada (e</li> </ul> |  |

nunca sobre a piscina de resfriamento) e adicionar imediatamente (com cuidado) o Ácido Nítrico 1/1;

- O resfriamento deve ser natural e dentro da piscina (não forçar o resfriamento com agitação constante);
- Verificar o estado da cubeta, não pode apresentar embaçamento, fazer limpeza pelo menos uma vez na semana com solução sulfocrômica;
- Após utilização da cubeta enxaguar com água para evitar incrustações;
- Só fazer leitura das amostras após ter certeza de que estão na temperatura ambiente;
- Após aferir e homogeneizar, esperar que as bolhas desapareçam (ficar transparente);
- Para evitar leitura falsa, deve ser repetida 2 ou mais vezes ou até obter a mesma leitura durante as repetições;
- Branco e Padrão deve ser protegido da luz e calor.

## **2- Preparação da amostra:**

### **2.1 – Amostra com teor de cobalto 0,01mg/L a 1,0 mg/L:**

Em um balão de 100 ml adicionar:

- 50 ml da amostra (filtrar quando vier com resíduos);
- 5 ml de Acetato de Sódio 400 g/l;
- 10 ml de Nitroso R (5,0g/l)
- Levar à chapa até início de ebulição;
- Retirar da chapa;
- Adicionar 10 ml de Ácido Nítrico I:I;
- Esfriar;
- Avolumar e homogeneizar;

Obs.: Para preparação da amostra poderá usar balão de 50 ml, dividindo o volume da amostra e dos reagentes por 2.

### **2.2 – Amostra com teor de cobalto 1,0 mg/L a 10,0 mg/L:**

Em um balão de 100 ml adicionar:

- 50 ml de água destilada;
- 5 ml da amostra (filtrar quando vier com resíduos):
- 5 ml de Acetato de Sódio 400 g/l;
- 10 ml de Nitroso R (5,0 g/l)
- Levar à chapa até início de ebulição;
- Retirar da chapa;
- Adicionar 10 ml de Ácido Nítrico I:I;
- Esfriar;
- Avolumar e homogeneizar;

Obs.: Para preparação da amostra poderá usar balão de 50 ml, dividindo o volume da amostra e dos reagentes por 2.

### **3- Preparação do Branco:**

Em um balão de 100 ml adicionar:

- 50 ml de água destilada;
- 5 ml de Acetato de Sódio 400 g/l;
- 10ml de Nitroso R (5,0 g/l)
- Levar à chapa até início de ebulição;
- Retirar da chapa;
- Adicionar 10 ml de Ácido Nítrico I/I;
- Esfriar;
- Avolumar e homogeneizar.

### **4- Preparação do Padrão:**

Em um balão de 100 ml adicionar:

- 50 ml de água destilada;
- 5 ml do padrão de 2,5 mg/L;
- 5 ml de Acetato de Sódio 400 g/l;
- 10 ml de Nitroso R ( 5,0 g/l);
- Levar à chapa até início de ebulição;
- Retirar da chapa;
- Adicionar 10 ml de Ácido Nítrico I/I;
- Esfriar;
- Avolumar e homogeneizar.

### **5- Leitura Espectrofotométrica:**

A leitura pode ser em aparelho espectrofotômetro B 380 ou 582.

#### **5.1 - Leitura da amostra em Espectrofotômetro B380:**

Parâmetros de trabalho:

| Linha  | Leitura esperada do Padrão( em absorvância ) | Leitura máxima da amostra |             |
|--------|--|---------------------------|-------------|
| 540 nm | 0,046 a 0,052                                | Concentração              | Absorvância |
|        |  | 1,5                       | 0,300       |

### 5.2 – Modo Concentração:

- Ajustar o comprimento de onda para 540 nm;
- Colocar o branco;
- Com a tampa do compartimento de amostra aberto e com a chave em T(Transmitância) ajustar zero transmitância (chave zero Transmitância);
- Girar a chave para concentração;
- Ajustar para zero concentração;
- Colocar o padrão;
- Ajustar para 0,25, com chave de ajuste da concentração;
- Colocar a amostra;
- Fazer leitura.

### 5.3 – Modo Absorvância:

- Ajustar o comprimento de onda para 540 nm;
- Colocar o branco;
- Com a tampa do compartimento de amostra aberto e com a chave em T (Transmitância) ajustar zero transmitância (chave zero Transmitância);
- Girar a chave para absorvância;
- Ajustar para zero absorvância;
- Colocar o padrão;
- Colocar a amostra;
- Fazer Leitura.

## 6 – Expressão dos resultados

### 6.1 – Modo concentração:

Para balão de 50 ml :

Para 25 ml de amostra: mg/L de Co = leitura direta:

Para 2,5 ml de amostra: mg/L de Co = LA x 10.

Onde:

LA = leitura da amostra.

Para balão de 100 ml :

Para 50 ml de amostra: mg/L de Co = leitura direta:

Para 5 ml de amostra: mg/L de Co = LA x 10.

Onde:

LA = leitura da amostra

### 6.2 – Modo absorvância:

$$\text{Co} = \frac{\text{mg/L de } \text{CP} \times \text{LA} \times \text{diluição da amostra}}{\text{LP}}$$

Onde:

CP = Concentração do Padrão (0,125 mg/L);

LP = Leitura do Padrão em absorvância;

Leitura da amostra.

$$\text{amostra} = \text{Diluição da amostra} = \frac{\text{Volume do balão}}{\text{Volume da amostra}}$$

## 7- Leitura da amostra em Espectrofotômetro B582

### 7.1 - Modo CONCENTRAÇÃO:

- Apertar a tecla **6 (GOTO)** e digitar o valor do comprimento de onda 540 nm;
- Colocar o Branco, apertar a tecla **2 (ABS)** e caso seja necessário apertar a tecla **4 (ZERO)**;
- Colocar o Padrão e fazer a leitura no modo Absorvância – tecla **2 (ABS)** - e calcular o Fator:

Fator \_\_\_\_\_ 0,25

$$= \frac{\text{Absorv\^ancia do Padr\^ao}}{\text{Padr\^ao}}$$

- Onde:  
 $0,25 = \text{Concentra\~ao absoluta do padr\~ao (0,125 mg/L)} \times \text{Dilui\~ao da amostra (2x)}$
- Apertar a tecla • **(FACTOR)**, digitar o fator encontrado e apertar tecla **ENTER**
- Apertar a tecla **3 (CONC)** e o equipamento estar\~a pronto para ler as amostras em Concentra\~ao (mg/l)
- **IMPORTANTE:** Sempre que mudar o comprimento de onda e trabalhar com o equipamento em Concentra\~ao \~e necess\~ario passar novamente o padr\~ao e atualizar o Fator.

## 7.2 – Modo Absorv\~ancia

- Apertar a tecla **6 (GOTO)** e digitar o valor do comprimento de onda 540 nm;
- Colocar a solu\~ao **Branco** na cubeta e inserir no equipamento;
- Pressionar a tecla **4 (ZERO)**. o display deve indicar 0,000 Abs.;
- Colocar a solu\~ao Padr\~ao na cubeta e inserir no equipamento. O display deve mostrar a leitura do Padr\~ao em absorv\~ancia ( LP);
- Colocar a Amostra na cubeta e inserir no equipamento. O display deve mostrar a leitura da Amostra em absorv\~ancia (LA);

## 8 - Express\~ao dos resultados:

### 8.1 – Modo concentra\~ao:

#### Para bal\~ao de 50 ml :

Para 25 ml de amostra: mg/L de Co = leitura direta:

Para 2,5 ml de amostra: mg/L de Co = LA x 10.

Onde:

LA = leitura da amostra.

**Para balão de 100 ml :**

Para 50 ml de amostra: mg/L de Co = leitura direta:

Para 5 ml de amostra: mg/L de Co = LA x 10.

Onde:

LA = leitura da amostra

**8.2 – Modo absorvância:**

$$\text{Co} = \frac{\text{mg/L de Co} \times \text{CP} \times \text{LA} \times \text{diluição da amostra}}{\text{LP}}$$

Onde:

CP = Concentração do Padrão (0,125 mg/L);

LP = Leitura do Padrão em absorvância;

Leitura da amostra.

$$\text{amostra} = \frac{\text{Diluição da amostra} \times \text{Volume do balão}}{\text{Volume da amostra}}$$

**9 – Registrar** no Boletim de Controle da Purificação Contínua;  
Arquivo Eletrônico: “Resultado de Análise”

**RESULTADOS ESPERADOS**

1. Zero ocorrência de incidentes de segurança, saúde, meio ambiente, durante a execução da tarefa.
2. Resultados de análises dentro das tendências de processo e ou das especificações pré-definidas e no prazo acordado.

**AÇÃO IMEDIATA PARA CORREÇÃO**

| ANOMALIAS   | POSSÍVEIS CAUSAS   | SOLUÇÕES   |
|---|--|--|
| Resultados fora das especificações ou tendências de processos                       | Falha no procedimento operacional;<br>Produto não conforme e ou problemas de amostragem. | Rever a atividades do PO e se necessário repetir a análise para confirmação do resultado;<br>Comunicar o resultado ao responsável pela amostra.  |
| Ocorrência de incidente de segurança, saúde ocupacional, meio ambiente e qualidade. | Não cumprimento de padrões/procedimentos.  | Verificar se todos os itens do procedimento operacional foram seguidos corretamente e comunicar a Supervisão.<br>Identificar as causas para o não cumprimento. Bloqueá-las e em seguida fazer planejamento para eliminá-las. |

|                                 |  |                |            |
|---------------------------------|--|----------------|------------|
|                                 | <b>VM</b>  | <b>Código</b>  |            |
|                                 | <b>Padrão Operacional</b>                                | <b>Revisão</b> |            |
|                                 | <b>Título:</b>   | <b>Área</b>    | <b>LAB</b> |
|                                 | Cádmio, Cobre e Manganês em Soluções de Sulfato de Zinco | <b>Páginas</b> |            |
| <b>CONDIÇÕES NECESSÁRIAS</b>    |  |                |            |
| MATERIAIS E EQUIPAMENTOS        |  |                |            |
| SEGURANÇA                       |  |                |            |
| OUTROS                          |  |                |            |
| <b>DESCRIÇÃO DAS ATIVIDADES</b> |  |                |            |
| PROCEDIMENTO EM ANEXO.          |  |                |            |
|                                 |  |                |            |
|                                 |  |                |            |
|                                 |  |                |            |
| <b>RESULTADOS ESPERADOS</b>     |  |                |            |
|                                 |  |                |            |

| <b>AÇÃO IMEDIATA PARA CORREÇÃO</b> |                         |                 |
|------------------------------------|-------------------------|-----------------|
| <b>ANOMALIAS</b>                   | <b>POSSÍVEIS CAUSAS</b> | <b>SOLUÇÕES</b> |
|                                    |                         |                 |
|                                    |                         |                 |
|                                    |                         |                 |

**Responsáveis:** Técnico Químico e Operador.

### **1. Objetivo e Aplicação:**

Este método estabelece o procedimento para determinação de Cádmiu, Cobre e manganês em soluções na espectrofotometria de absorção atômica.

### **2. Princípio:**

Diluição da amostra seguido de leitura por absorção atômica.

### **3. Reagentes:**

- Ácido sulfúrico 1:1;
- Solução Cobre 2 mg/l;
- Solução Padrão Manganês 20,0 mg/l;
- Solução Padrão Cádmiu 2 mg/l e Zinco 70 aproximadamente 70 g/l;
- Solução branco Zinco aproximadamente 70 g/l.

### **4. Instrumentação:**

- Espectrofotômetro de absorção atômica;
- Lâmpadas de cátodo oco: Cobre, Cádmiu e manganês;
- Balão de 100 ml;
- Pipeta graduada de 5 ml e 10 ml;
- Proveta graduada de 50 ml.

### **5- Cuidados Especiais de Segurança**

- Usar os óculos de segurança,
- Manusear os reagentes seguindo as recomendações de segurança descritas nas etiquetas de segurança dos reagentes;
- Usar përa de borracha para pipetar os reagentes;
- Verificar a data para validade da calibração do instrumento.
- Somente utilizar as soluções preparadas caso estejam dentro do período de validade.
- Não usar vidrarias trincadas ou com bordas cortantes.
- Descartar a solução analisada na pia de drenagem.

- Não use a pressão interna do cilindro de acetileno abaixo de 5 kgf/cm<sup>2</sup>.

## 6. Procedimento:

### 6.1- Preparação da amostra:

| Elemento     | Cádmio               | Cobre              | Manganês             |                       |                        |
|--------------|----------------------|--------------------|----------------------|-----------------------|------------------------|
| Concentração | 0,01mg/l a 8.00 mg/l | 20 mg/l a 500 mg/l | 1000mg/l a 8000 mg/l | 8000mg/l a 16000 mg/l | 16000mg/l a 80000 mg/l |
| Diluição     | 2 vezes              | 100 vezes          | 200 vezes            | 400 vezes             | 2000 vezes             |

Diluição:

Amostra  $\xrightarrow{50 \text{ ml}}$  Balão de 100 ml = 2 vezes

Amostra  $\xrightarrow{1 \text{ ml}}$  Balão de 100ml = 100 vezes

Amostra  $\xrightarrow{10 \text{ ml}}$  Balão-1 de 100ml  $\xrightarrow{10 \text{ ml}}$  Balão-2 de 100 ml = 100 vezes

Amostra  $\xrightarrow{10 \text{ ml}}$  Balão-1 de 100ml  $\xrightarrow{5 \text{ ml}}$  Balão-2 de 100 ml = 200 vezes

Amostra  $\xrightarrow{5 \text{ ml}}$  Balão-1 de 100ml  $\xrightarrow{5 \text{ ml}}$  Balão-2 de 100 ml = 400 vezes

Amostra 10 ml  $\xrightarrow{\quad}$  Balão-1 de 100ml  $\xrightarrow{10 \text{ ml}}$  Balão-2 de 100 ml  $\xrightarrow{5 \text{ ml}}$  Balão-3 de 100 ml = 2000 vezes

Nota: - Adicionar gotas de Ácido sulfúrico 1/1 no primeiro balão;

- Depois de adicionado a alíquota correspondente, os balões devem ser completados com água destilada e homogeneizados.

## 6.2- Leitura Espectrofotométrica:

Fazer leitura da amostra obtida no item anterior conforme parâmetros de trabalho abaixo e zerar o aparelho usando os seguintes brancos:

Água destilada para análise de Cobre e Manganês;

Solução branco zinco 70 g/l para análise de Cádmiio.

### Parâmetros de trabalho:

| Elemento | Linha | Fenda | Chama/ tipo         | Padrão                      | Faixa esperada de absorvância do padrão |
|----------|-------|-------|---------------------|-----------------------------|---|
| Manganês | 403,2 | 0,2   | Ar/ Acet./<br>Oxid. | Willemita                   | 0,130 a 0,0170                          |
| Cobre    | 324,8 | 0,7   | Ar/ Acet./<br>Oxid. | Willemita                   | 0.090 a 0.120                           |
| Cádmiio  | 228,8 | 0,2   | Ar/ Acet./<br>Oxid. | Cd - 2,0mg/l<br>Zn – 70 g/l | 0.100 a 0.150                           |

### 6.3-Expressões dos resultados:

#### 6.3.1 – Leitura em Absorvância:

$$\text{mg/l de Cd, Cu ou Mn} = \frac{\text{CP} \times \text{LA} \times \text{diluição}}{\text{LP}}$$

Onde:

CP = Concentração do padrão em mg/l

LP = Leitura do Padrão em Absorvância

LA = Leitura da amostra em Absorvância

#### 6.3.2 – Leitura em Concentração:

- Registrar o valor da concentração do Padrão no aparelho;
- Fazer leitura da solução Padrão em Absorvância/Concentração;
- Fazer leitura da amostra e multiplicar pela diluição da amostra para obter o resultado .

### **6.3.3 – Leitura direta em concentração:**

- Multiplicar o valor da concentração do Padrão pelo valor da diluição da amostra e registrar no aparelho;
- Fazer leitura da solução Padrão em Absorvância/Concentração;
- Fazer leitura da amostra.

### **7 - Registro:**

Boletim de Controle da Purificação Contínua;

Boletim de Controle da Lixiviação Neutra.

|  |  |  |            |
|--|--|--|------------|
|  | <b>VM-Zinco-TM</b>   | <b>Código</b>  |            |
|  | <b>Padrão Operacional</b>  | <b>Revisão</b>   |            |
|  | Análise de Chumbo, Cobre, Ferro e Alumínio via<br>Espectrofotometria de Absorção Atômica | <b>Área</b>  | <b>LAB</b> |
|  |  | <b>Páginas</b>   |            |
| <b>CONDIÇÕES NECESSÁRIAS</b>   |  |  |            |
| <b>MATERIAIS E EQUIPAMENTOS</b>  |  |  |            |
| <b>Equipamentos</b>  |  | <b>Reagentes</b>   |            |
| Balança analítica;<br>Espectrofotômetro de absorção atômica;<br>Perkin Elmer.<br>Material corrente de laboratório.   |  | Ácido clorídrico p.a;<br>Ácido nítrico p.a;<br>Solução padrão Willemita.<br>Solução padrão Ferro 5 ppm .<br>Solução padrão Liga Mãe.<br>Solução padrão Zinco-1000. |            |
| <b>SEGURANÇA</b>   |  |  |            |
| <ul style="list-style-type: none"> <li>Seguir as recomendações de segurança descritas no procedimento para atividades de rotina do Laboratório PD-VM-ZINCO-TM-LAB-001.</li> </ul>  |  |  |            |
| <b>OUTROS</b>  |  |  |            |
| <p style="text-align: center;"><b>Princípio:</b> Dissolução em ácido clorídrico e ácido nítrico, seguida de leitura via espectrofotometria de absorção atômica.</p>  |  |  |            |
| <b>DESCRIÇÃO DAS ATIVIDADES</b>  |  |  |            |
| <p><b>É de responsabilidade dos Técnicos envolvidos o cumprimento e execução deste padrão.</b></p> <ol style="list-style-type: none"> <li>Para amostras em pedaços maiores, furar com furadeira ou quebrar em partes menores.</li> <li>Pesar <math>5,0000 \pm 0,0050</math> g da amostra para becker de 400 ml.</li> <li>Adicionar 50 ml de ácido clorídrico, controlando a reação;</li> <li>Adicionar 10 ml de ácido nítrico, controlando a reação;</li> <li>Aquecer até completa dissolução;</li> <li>Esfriar a solução e transferir para um balão volumétrico de 250 ml;</li> </ol> |  |  |            |

7. Avolumar e homogeneizar (diluição de 50 x);
8. Transferir 5 ml para um balão volumétrico de 100 ml;
9. Avolumar e homogeneizar (diluição 1000 x );
10. Transferir 10 ml da diluição de 1000 x para um balão volumétrico de 100 ml;
11. Avolumar e homogeneizar (diluição 10.000 x).
12. Fazer Leitura via absorção atômica utilizando água destilada para zerar o aparelho.
13. Seguir a tabela abaixo como parâmetros de trabalho no aparelho de absorção atômica:

| Elemento | Linha | Fenda | Tipo/Chama                  | Solução Padrão |
|----------|-------|-------|-----------------------------|----------------|
| Cobre    | 324,7 | 0,7   | Ar/Acet./Oxid.              | Willemita      |
| Cádmio   | 228,8 | 0,7   | Ar/Acet./Oxid.              | Willemita      |
| Ferro    | 248,3 | 0,2   | Ar/Acet./Oxid.              | Ferro 5 Ppm    |
| Chumbo   | 283,0 | 0,7   | Ar/Acet./Oxid.              | Liga Mãe       |
| Alumínio | 309,0 | 0,7   | N <sub>2</sub> O/Acet./Oxid | Zinco - 1000   |

14. Calcular os resultados seguindo a formula abaixo:

Modo concentração: Leitura direta.

Modo absorvância:

$$E = \frac{C_p \times L_a \times \text{diluição}}{L_p} \div 10.000$$

Onde: % E = Elemento em questão

Lp= Leitura do padrão

Cp= Concentração do padrão

La = Leitura da amostra

$$\% \text{ de Zinco} = 100 - (\text{Cd} + \text{Cu} + \text{Fe} + \text{Pb} + \text{Al})$$

**Nota:** Escolher a diluição da amostra em que a leitura seja mais próxima à leitura do padrão, se necessário fazer mais diluições.

15. Registrar no terminal eletrônico/ arquivo-07. ANAL.MATÉRIA PRIMA

| <b>RESULTADOS ESPERADOS</b>   |  |   |
|---|--|---|
| <p>3. Zero ocorrência de incidentes de segurança, saúde, meio ambiente, durante a execução da tarefa.</p> <p>4. Resultados de análises dentro das tendências de processo e ou das especificações pré-definidas e no prazo acordado.</p> |  |   |
| <b>AÇÃO IMEDIATA PARA CORREÇÃO</b>  |  |   |
| <b>ANOMALIAS</b>  | <b>POSSÍVEIS CAUSAS</b>  | <b>SOLUÇÕES</b>   |
| Resultados fora das especificações ou tendências de processos   | Falha no procedimento operacional;<br>Produto não conforme e ou problemas de amostragem. | Rever a atividades do PO e se necessário repetir a análise para confirmação do resultado;<br>Comunicar o resultado ao responsável pela amostra.   |
| Ocorrência de incidente de segurança, saúde ocupacional, meio ambiente e qualidade.   | Não cumprimento de padrões/procedimentos.  | Verificar se todos os itens do procedimento operacional foram seguidos corretamente e comunicar a Supervisão.<br>Identificar as causas para o não cumprimento.<br>Bloqueá-las e em seguida fazer planejamento para eliminá-las. |

|   |                                   |  |            |
|---|-----------------------------------|--|------------|
|   | <b>VM-Zinco-TM</b>                | <b>Código</b>  |            |
|   | <b>Padrão Operacional</b>         | <b>Revisão</b>   |            |
|   | Determinação de Zinco em soluções | <b>Área</b>  | <b>LAB</b> |
|   |                                   | <b>Páginas</b>   |            |
| <b>CONDIÇÕES NECESSÁRIAS</b>  |                                   |  |            |
| <b>MATERIAIS E EQUIPAMENTOS</b>   |                                   |  |            |
| Equipamentos  |                                   | Reagentes  |            |
| Erlenmeyer de 500ml;<br>Pipeta de 2 ml<br>Pipeta de 10 ml graduada;<br>Balão volumétrico de 100ml;<br>Bureta de Vidro;<br>Bureta automática;<br>Agitador magnético.<br>Pêra insufladora |                                   | Alaranjado de Xilenol 1g/l;<br>Ácido Sulfúrico 1/1;<br>Acetato de Sódio 125g/l;<br>EDTA 0,1 Molar. |            |
| <b>SEGURANÇA</b>  |                                   |  |            |
| <ul style="list-style-type: none"> <li>Seguir as recomendações de segurança descritas no procedimento para atividades de rotina do Laboratório PD-VM-ZINCO-TM-LAB-001.</li> </ul>       |                                   |  |            |
| <b>OUTROS</b>   |                                   |  |            |
| <b>Princípio:</b> O método baseia-se na formação de um complexo Zn - EDTA em solução tamponada com acetato de sódio com uso de indicador alaranjado de xilenol.                         |                                   |  |            |
| <b>DESCRIÇÃO DAS ATIVIDADES</b>   |                                   |  |            |
| É de responsabilidade dos Técnicos envolvidos o cumprimento e execução deste padrão.  |                                   |  |            |
| 1– Titulação da amostra   |                                   |  |            |
| 1.1– Soluções Neutras   |                                   |  |            |
| <b>Procedimento I</b>   |                                   |  |            |

**Para amostras com teor de zinco acima de 100 g/l:**

Pipetar 10 ml da amostra para balão de 100 ml;

Completar o volume;

Homogeneizar;

Transferir 10 ml para um erlenmeyer contendo 200 ml a 300 ml de água;

Adicionar gotas de alaranjado xilenol até a solução ficar vermelho violáceo;

Adicionar gotas de ácido sulfúrico 1/1 até a solução ficar amarela;

Adicionar 30 ml de solução de acetato de sódio até coloração vermelha violáceo;

Sob agitação adicionar com uma bureta solução de EDTA 0,1 M até mudança da cor vermelha; violáceo para amarelo e anotar o volume gasto da solução de EDTA.

**1.2- Procedimento II**

**Para amostras com teor de zinco abaixo de 100 g/l :**

Transferir 2 mL para um erlenmeyer contendo 200 ml a 300 ml de água;

Adicionar gotas de alaranjado xilenol até a solução ficar vermelho violáceo;

Adicionar gotas de ácido sulfúrico 1/1 até a solução ficar amarela;

Adicionar 30 mL de solução de acetato de sódio até coloração vermelho violáceo;

Sob agitação adicionar com uma bureta solução de EDTA 0,1 M até mudança da cor vermelho violáceo para amarelo e anotar o volume gasto da solução de EDTA.

Para amostras que na titulação, a “viragem” para amarelo não apresentar nitidez (existe interferentes), proceda da seguinte maneira:

3 gotas de ácido sulfúrico 1/1 - (ácido sulfúrico)

30 ml de acetato de sódio 125 g/L.

3 gotas de alaranjado de xilenol e prosseguir a titulação normalmente.

**2 - Expressão dos resultados:**

Para 1 ml de amostra:  $Zn (g/l) = 6.54 \times V_a$

Para 2 ml de amostra:  $Zn (g/l) = 3.27 \times Va$

Onde:

Va = Volume de EDTA gasto na titulação da amostra.

Tabela para indicação de valores para que seja descontado o interferente contido na solução:

| Tipo de Solução  | Concentração (g/L)  |
|--|---|
| Filtrado Secundário  | 3,5   |
| Filtrado TM  | 3,5   |
| Solução Neutra<br>Solução exaurida<br>Soluções da Purificação, Lixiviação<br>Neutra e Lixiviação Àcida | Se Mn entre 3 a 5,0 g/L descontar 5.<br>Se Mn maior que 5, descontar 7. |

### 3. 1.2- Procedimento III

**Para amostras com teor de zinco abaixo de 1,0 g/l ( FILTRADO pH 7,0).**

- 1 - Transferir 10 mL para um erlenmeyer contendo 200 ml a 300 ml de água;
- 2 - Adicionar gotas de alaranjado xilenol até a solução ficar vermelho violáceo;
- 3 - Adicionar 2 a 3 gotas de ácido sulfúrico 1/1,
- 4 - Adicionar 30 mL de solução de acetato de sódio até coloração vermelho violáceo;
- 5- Sob agitação adicionar com uma bureta solução de EDTA 0,1 M até mudança da cor vermelho violáceo para amarelo e anotar o volume gasto da solução de EDTA.

#### **3.1.3 - Expressão dos resultados:**

Zinco g/L = volume de EDTA x 0,188

**4- Registrar em Arquivo Eletrônico : “Resultado de Análise”;** Boletim de Controle da

Lixiviação Neutra; Boletim de Controle da Lixiviação Ácida / Precipitação de Fé ; Boletim de Controle de controle Espessamento e Pré-neutralização do silicato Boletim de Controle da Filtração à vácuo de silicato e precipitado de Ferro Boletim de Controle da Purificação Contínua; Boletim de Controle do Tratamento de Magnésio; Boletim Diário do TR/ RZ. Boletim de controle da Filtração prensa de silicato Boletim de controle da filtração e lixiviação de silicato.

### RESULTADOS ESPERADOS

Zero ocorrência de incidentes de segurança, saúde, meio ambiente, durante a execução da tarefa.

Resultados de análises dentro das tendências de processo e ou das especificações pré-definidas e no prazo acordado.

### AÇÃO IMEDIATA PARA CORREÇÃO

| ANOMALIAS   | POSSÍVEIS CAUSAS   | SOLUÇÕES   |
|---|--|--|
| Resultados fora das especificações ou tendências de processos                       | Falha no procedimento operacional;<br>Produto não conforme e ou problemas de amostragem. | Rever a atividades do PO e se necessário repetir a análise para confirmação do resultado;<br>Comunicar o resultado ao responsável pela amostra.  |
| Ocorrência de incidente de segurança, saúde ocupacional, meio ambiente e qualidade. | Não cumprimento de padrões/ procedimentos.   | Verificar se todos os itens do procedimento operacional foram seguidos corretamente e comunicar a Supervisão.<br>Identificar as causas para o não cumprimento. Bloqueá-las e em seguida fazer planejamento para eliminá-las. |

|   |  |  |            |
|---|--|--|------------|
|   | <b>VM-Zinco-TM</b>   | <b>Código</b>  |            |
|   | <b>Padrão Operacional</b>  | <b>Revisão</b>   |            |
|   | Determinação de Cobre, cádmio, ferro e chumbo em Índio metálico via espectrofotometria de Absorção Atômica | <b>Área</b>  | <b>LAB</b> |
|   |  | <b>Páginas</b>   |            |
| <b>CONDIÇÕES NECESSÁRIAS</b>  |  |  |            |
| <b>MATERIAIS E EQUIPAMENTOS</b>   |  |  |            |
| <b>Equipamentos</b>   |  | <b>Reagentes</b>   |            |
| Balança analítica;<br>Espectrofotômetro de absorção atômica;<br>Lâmpadas de cátodo oco (Cd, Cu, Fe e Pb).   |  | Ácido clorídrico p.a;<br>Ácido nítrico p.a;<br>Solução padrão willemita;<br>Solução padrão ferro 5 mg/l;<br>Solução padrão liga mãe. |            |
| <b>SEGURANÇA</b>  |  |  |            |
| <ul style="list-style-type: none"> <li>Seguir as recomendações de segurança descritas no procedimento para atividades de rotina do Laboratório PD-VM-ZINCO-TM-LAB-001.</li> </ul> |  |  |            |
| <b>OUTROS</b>   |  |  |            |
| <b>Princípio:</b> Dissolução em ácido clorídrico e ácido nítrico e posterior leitura em absorção atômica.   |  |  |            |
| <b>DESCRIÇÃO DAS ATIVIDADES</b>   |  |  |            |
| <b>É de responsabilidade dos Técnicos envolvidos o cumprimento e execução deste padrão.</b>   |  |  |            |
| <b>1- Procedimentos para Ensaio:</b>  |  |  |            |
| <b>1.1- Preparação da Amostra:</b>  |  |  |            |
| 1. Para amostras em forma de limalhas, retirar para ensaio quantidade   |  |  |            |

representativa de todo.  
material recebido;

2. Para amostras que vierem na forma de lingote, fazer perfuração mecanicamente, retirando limalhas finas para ensaio;
3. Guardar o restante da amostra na caixa matéria prima.

### 1.2 Dissolução da Amostra:

4. Pesar  $2,0000 \pm 0,0020$  g da amostra para becker de 400 ml;
5. Adicionar 30 ml de ácido clorídrico;
6. Adicionar 10 ml de ácido nítrico;
7. Aquecer até total dissolução;
8. Esfriar e transferir para um balão volumétrico de 100 ml;
9. Avolumar e homogeneizar; (diluição 50 x)

### 1.3- Medidas espectrofotométricas.

1. Leitura via espectrofotometria de atômica utilizando água destilada para zerar o aparelho.

| ELEMEN<br>TO | LINHA | FEN<br>DA | TIPO/CHAMA     | PADRÃO    | FAIXA<br>ESPERADA DE<br>ABSORVÂNCIA<br>DO PADRÃO | DILUIÇÃO |
|--------------|-------|-----------|----------------|-----------|--|----------|
| Cádmio       | 228,8 | 0,7       | AR/ACET./OXID. | willemita | 0,182 - 0,222                                    | 50 X     |
| Ferro        | 248,3 | 0,2       | AR/ACET./OXID. | 5 mg/l    | 0,158 - 0,192                                    | 50 X     |
| Chumbo       | 283,0 | 0,7       | AR/ACET./OXID. | liga mãe  | 0,036 - 0,044                                    | 50 X     |
| Cobre        | 324,7 | 0,7       | AR/ACET./OXID. | willemita | 0,081 - 0,099                                    | 50 X     |

### 1.4 - Expressões dos resultados:

$$\text{Cálculos: } \% E = \frac{C_p}{L_p} \times L_a \times \text{diluição} \div 10.000$$

Onde: % E = Elemento em questão  
 Cp= Concentração do padrão  
 Lp = Leitura do padrão  
 La = Leitura da amostra  
 % de Índio =  $100 - (Cu + Cd + Fe + Pb)$

2- Registrar no terminal eletrônico/ arquivo-07. ANAL.MATÉRIA PRIMA

### RESULTADOS ESPERADOS

5. Zero ocorrência de incidentes de segurança, saúde, meio ambiente, durante a execução da tarefa.
6. Resultados de análises dentro das tendências de processo e ou das especificações pré-definidas e no prazo acordado.

### AÇÃO IMEDIATA PARA CORREÇÃO

| ANOMALIAS   | POSSÍVEIS CAUSAS   | SOLUÇÕES  |
|---|--|---|
| Resultados fora das especificações ou tendências de processos                       | Falha no procedimento operacional;<br>Produto não conforme e ou problemas de amostragem. | Rever a atividades do PO e se necessário repetir a análise para confirmação do resultado;<br>Comunicar o resultado ao responsável pela amostra.   |
| Ocorrência de incidente de segurança, saúde ocupacional, meio ambiente e qualidade. | Não cumprimento de padrões/ procedimentos.   | Verificar se todos os itens do procedimento operacional foram seguidos corretamente e comunicar a Supervisão.<br>Identificar as causas para o não cumprimento.<br>Bloqueá-las e em seguida fazer planejamento para eliminá-las. |

|   |   |   |                |            |
|---|---|---|----------------|------------|
|   | <b>VM-Zinco-TM</b>                                  |   | <b>Código</b>  |            |
|   | <b>Padrão Operacional</b>                           |   | <b>Revisão</b> |            |
|   | DETERMINAÇÃO DO TEOR DE ZINCO EM<br>ÁGUAS RESIDUAIS |   | <b>Área</b>    | <b>LAB</b> |
|   |   |   | <b>Páginas</b> |            |
| <b>CONDIÇÕES NECESSÁRIAS</b>  |   |   |                |            |
| <b>MATERIAIS E EQUIPAMENTOS</b>   |   |   |                |            |
| Equipamentos  |   | Reagentes                               |                |            |
| Absorção Atômica<br>Béquer de 150ml;<br>Papel filtro faixa preta  |   | Ácido Clorídrico<br>Padrão de Zn 1mg/l. |                |            |
| <b>SEGURANÇA</b>  |   |   |                |            |
| <ul style="list-style-type: none"> <li>Seguir as recomendações de segurança descritas no procedimento para atividades de rotina do Laboratório PD-VM-ZINCO-TM-LAB-001.</li> </ul>   |   |   |                |            |
| <b>OUTROS</b>   |   |   |                |            |
| <b>Princípio:</b> A amostra é filtrada e o zinco dosado em absorção atômica ou plasma.  |   |   |                |            |
| <b>DESCRIÇÃO DAS ATIVIDADES</b>   |   |   |                |            |
| <b>É de responsabilidade dos Técnicos envolvidos o cumprimento e execução deste padrão.</b>   |   |   |                |            |
| <b>1. Procedimento para Ensaio:</b>   |   |   |                |            |
| <ol style="list-style-type: none"> <li>Transferir 100 ml da amostra para um becker de 150 ml</li> <li>Adicionar 5 ml de HCl,</li> <li>Deixar sobre a chapa até que o volume atinja valores menor que 100 ml,</li> <li>Transferir para um balão volumétrico de 100 ml,</li> <li>Deixar na piscina até esfriar,</li> <li>Completar o volume e homogeneizar;</li> <li>Filtrar em papel filtro faixa preta para béquer de 150ml;</li> </ol> |   |   |                |            |

8. Fazer leitura em absorção atômica ou plasma utilizando água destilada para zerar o aparelho.

Obs.: Conforme a concentração, esta amostra deverá ser diluída.

### 8.1.1.1 Parâmetros para Trabalho

Para Absorção Atômica

| Elemento | Linha | Fenda | Tipo de Chama | Padrão   |
|----------|-------|-------|---------------|----------|
| Zn       | 213,9 | 0,7   | AR/ACET.      | Zn 1mg/l |

Para Plasma

| Elemento | Linha   | Padrão   |
|----------|---------|----------|
| Zn       | 213,856 | Zn 1mg/l |

### 1.2- Expressão dos resultados:

Para Absorção Atômica

$$\text{mg/l de Zn} = \frac{\text{Abs.A} \times 1 \times \text{diluição}}{\text{Abs.P}}$$

Onde:

Abs.A = Leitura de absorbância da amostra

Abs.P = Leitura de absorbância do padrão

1 = Concentração do padrão

Para Plasma

$$\text{mg/l de Zn} = \frac{(\text{Int.A} - \text{Int.H}_2\text{O}) \times 1 \times \text{diluição}}{(\text{Int.P} - \text{Int. H}_2\text{O})}$$

Onde:

Int. A = Leitura de intensidade da amostra

Int.P = Leitura de intensidade do padrão

Int. H2O = Leitura de intensidade da água.

2 – Registrar em ÁGUAS

### RESULTADOS ESPERADOS

7. Zero ocorrência de incidentes de segurança, saúde, meio ambiente, durante a execução da tarefa.
8. Resultados de análises dentro das tendências de processo e ou das especificações pré-definidas e no prazo acordado.

### AÇÃO IMEDIATA PARA CORREÇÃO

| ANOMALIAS   | POSSÍVEIS CAUSAS   | SOLUÇÕES   |
|---|--|--|
| Resultados fora das especificações ou tendências de processos                       | Falha no procedimento operacional;<br>Produto não conforme e ou problemas de amostragem. | Rever a atividades do PO e se necessário repetir a análise para confirmação do resultado;<br>Comunicar o resultado ao responsável pela amostra.  |
| Ocorrência de incidente de segurança, saúde ocupacional, meio ambiente e qualidade. | Não cumprimento de padrões/procedimentos.  | Verificar se todos os itens do procedimento operacional foram seguidos corretamente e comunicar a Supervisão.<br>Identificar as causas para o não cumprimento. Bloqueá-las e em seguida fazer planejamento para eliminá-las. |

|  |   |  |            |
|--|---|--|------------|
|  | <b>VM-Zinco-TM</b>  | <b>Código</b>  |            |
|  | <b>Padrão Operacional</b>   | <b>Revisão</b>   |            |
|  | Determinação do teor de Acidez livre em solução<br>com baixo teor de Fe e Cu. | <b>Área</b>  | <b>LAB</b> |
|  |   | <b>Páginas</b>   |            |
| <b>CONDIÇÕES NECESSÁRIAS</b>   |   |  |            |
| <b>MATERIAIS E EQUIPAMENTOS</b>  |   | <b>REAGENTES</b>   |            |
| Béquer de 400ml ou erlenmeyer de 500ml;<br>Pipeta de 5ml e 10 ml;<br>Agitador Magnético;<br>Bureta manual de 25 ml ou 50 ml  |   | Carbonato de Sódio 1 Normal;<br>Verde Bromo Cresol 2g/l; |            |
| <b>SEGURANÇA</b>   |   |  |            |
| <ul style="list-style-type: none"> <li>Seguir as recomendações de segurança descritas no procedimento para atividades de rotina do Laboratório PD-VM-ZINCO-TM-LAB-001.</li> </ul>  |   |  |            |
| <b>OUTROS</b>  |   |  |            |
| <b>Princípio:</b> A acidez livre contida na amostra é determinada por volumetria de neutralização, usando o carbonato de sódio 1Normal como agente titulante e o verde bromo cresol como indicador.  |   |  |            |
| <b>DESCRIÇÃO DAS ATIVIDADES</b>  |   |  |            |
| <b>É de responsabilidade dos Técnicos envolvidos o cumprimento e execução deste padrão.</b>  |   |  |            |
| <b>1. Titulação</b>  |   |  |            |
| <ul style="list-style-type: none"> <li>- Colocar 150 a 200ml de água em um béquer de 400ml ou erlenmeyer de 500ml;</li> <li>- Adicionar 5ml da amostra e colocar em agitação;</li> <li>- Adicionar gotas de verde Bromo Cresol até a solução ficar amarela;</li> </ul> |   |  |            |

- Titular com Carbonato de Sódio 1 normal até viragem para verde.

Nota: - Filtrar a amostra se esta contiver resíduos utilizando papel filtro qualitativo.

- Para amostras com baixo teor de acidez(abaixo de 10 g/l ) deve ser medido 10 ml para a análise da mesma.

## 2. Expressão dos Resultados

**8.1.1.1.1 Para 5 ml de amostra:  $H^+ (g/l) = 9.8 \times Va$**

**Para 10 ml de amostra:  $H^+ (g/l) = 4.9 \times Va$**

Onde:

Va = Volume de Carbonato de Sódio gasto na titulação da amostra.

H+ = Acidez Livre.

## 3. Registrar em Boletim de Controle da Lixiviação Neutra;

- Boletim de Controle da Filtração de Zinco do Precipitado de Ferro
- Boletim de Controle do Tratamento de Magnésio;
- Boletim de Controle dos Espessadores S026;
- Arquivo Eletrônico: “ Resultado de Análises” .

### RESULTADOS ESPERADOS

9. Zero ocorrência de incidentes de segurança, saúde, meio ambiente, durante a execução da tarefa.

10. Resultados de análises dentro das tendências de processo e ou das especificações pré-definidas e no prazo acordado.

### AÇÃO IMEDIATA PARA CORREÇÃO

| ANOMALIAS   | POSSÍVEIS CAUSAS   | SOLUÇÕES   |
|---|--|--|
| Resultados fora das especificações ou tendências de processos | Falha no procedimento operacional;<br>Produto não conforme e ou problemas de amostragem. | Rever a atividades do PO e se necessário repetir a análise para confirmação do |

|  |  |   |
|--|--|---|
|  |  | <p>resultado;</p> <p>Comunicar o resultado ao responsável pela amostra.</p>   |
| <p>Ocorrência de incidente de segurança, saúde ocupacional, meio ambiente e qualidade.</p> | <p>Não cumprimento de padrões/procedimentos.</p> | <p>Verificar se todos os itens do procedimento operacional foram seguidos corretamente e comunicar a Supervisão.</p> <p>Identificar as causas para o não cumprimento. Bloqueá-las e em seguida fazer planejamento para eliminá-las.</p> |

|  |   |                |            |
|--|---|----------------|------------|
|  | <b>VM-Zinco-TM</b>  | <b>Código</b>  |            |
|  | <b>Padrão Operacional</b>   | <b>Revisão</b> |            |
|  | Operação do Espectrofotômetro de Absorção<br>Atômica – Analyst 100. | <b>Área</b>    | <b>LAB</b> |
|  |   | <b>Páginas</b> |            |
| <b>CONDIÇÕES NECESSÁRIAS</b>   |   |                |            |
| MATERIAIS E EQUIPAMENTOS   |   |                |            |
| SEGURANÇA  |   |                |            |
| <ul style="list-style-type: none"> <li>Seguir as recomendações de segurança descritas no procedimento para atividades de rotina do Laboratório PD-VM-ZINCO-TM-LAB-001.</li> </ul>  |   |                |            |
| OUTROS   |   |                |            |
| <p>Teclas de funções do aparelho:</p> <p><b>A/Z</b> - Zera a leitura no modo absorbância.</p> <p><b>Param/Entry</b> - Alterna entre os parâmetros: Lâmpadas, condições da lâmpada com corrente, Fenda e comp. Onda, tempo de integração, nº de leituras, tipo de calibração, Padrões.</p> <p><b>Cont</b> - Coloca o equipamento no modo de leitura em Abs. Modo Continuo.</p> <p><b>Flame On/Of</b> - Acende e apaga a chama.</p> <p><b>N<sub>2</sub>O</b> - Muda a chama de Ar-Acetileno para N<sub>2</sub>O-Acetileno.</p>   |   |                |            |
| <b>DESCRIÇÃO DAS ATIVIDADES</b>  |   |                |            |
| <p><b>É de responsabilidade dos Técnicos envolvidos o cumprimento e execução deste padrão.</b></p> <p>8.1.1.1.1.1.1</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>Acionar a tecla "<b>Param Entry</b>" até aparecer no visor a seqüência de lâmpadas conectadas na torre.</li> <li>Digitar o numero da lâmpada a ser utilizada e acionar a tecla "<b>Enter</b>", se a lâmpada for multi-elementos digitar o numero do elemento para analise e acionar a tecla "<b>Enter</b>";</li> <li>Acionar a tecla "<b>yes</b>" e aguardar o ajuste automático da lâmpada para verificar os parâmetros ajustados, acionar sucessivamente a tecla "<b>Param</b></li> </ol> |   |                |            |

| <p><b>Entry”</b> até o parâmetro desejado;</p> <p>4. Acionar a tecla “<b>Cont.</b>” utilizar no modo de Absorvância;</p> <p>5. Acender a chama e acionar a tecla “<b>A/Z</b>” para zero de absorvância e fazer leitura solução padrão e amostras;</p> <p>6. Para apagar a lâmpada digitar 0 para o valor da energia da lâmpada.</p> |  |  |
|---|--|--|
| <b>RESULTADOS ESPERADOS</b>   |  |  |
| <p>11. Zero ocorrência de incidentes de segurança, saúde, meio ambiente, durante a execução da tarefa.</p>  |  |  |
| <b>AÇÃO IMEDIATA PARA CORREÇÃO</b>  |  |  |
| ANOMALIAS   | POSSÍVEIS CAUSAS                                 | SOLUÇÕES   |
| <p>Ocorrência de incidente de segurança, saúde ocupacional, meio ambiente e qualidade.</p>  | <p>Não cumprimento de padrões/procedimentos.</p> | <p>Verificar se todos os itens do procedimento operacional foram seguidos corretamente e comunicar a Supervisão.</p> <p>Identificar as causas para o não cumprimento.</p> <p>Bloqueá-las e em seguida fazer planejamento para eliminá-las.</p> |

|  |  |                |            |
|--|--|----------------|------------|
|  | <b>VM-Zinco-TM</b>                       | <b>Código</b>  |            |
|  | <b>Padrão Operacional</b>                | <b>Revisão</b> |            |
|  | Calibração Espectrofotômetro de Absorção | <b>Área</b>    | <b>LAB</b> |
|  | Atômica Analyst 100                      | <b>Páginas</b> |            |

| <b>CONDIÇÕES NECESSÁRIAS</b>  |
|---|
| MATERIAIS E EQUIPAMENTOS  |
| SEGURANÇA <ul style="list-style-type: none"> <li>• Seguir as recomendações de segurança descritas no procedimento para atividades de rotina do Laboratório PD-VM-ZINCO-TM-LAB-001.</li> </ul>   |
| OUTROS  |
| <b>DESCRIÇÃO DAS ATIVIDADES</b>   |
| <p>É de responsabilidade dos Técnicos envolvidos o cumprimento e execução deste padrão.</p> <p><b>1.Descrição das atividades:</b></p> <p><b>1.1- Preparação de Soluções Padrões para Calibração:</b></p> <p>Preparar os padrões para calibração diluindo a solução padrão Cu – 1000 mg/l;<br/>           Identificação e concentração das soluções:<br/>           Solução padrão Cu1= 1mg/l<br/>           Solução padrão Cu2= 2mg/l<br/>           Solução padrão Cu4= 4mg/l<br/>           Solução padrão Cu8= 8mg/l<br/>           Entrar no programa WinLab;</p> |

Selecionar o método Calibra-Cu para iniciar a calibração;

Acender a chama Ar-Acetileno;

Aspirar a água destilada como solução branco;

Aspirar soluções Cu1, Cu2, Cu4 e Cu8;

Imprimir resultados e gráfico da curva de calibração;

Registrar resultados na ficha de calibração.

### **1.2-Critério de aceitação:**

O coeficiente de correlação ( Correlation Coeficiente ) que verifica se a uma relação linear entre as variáveis, concentração das soluções e leitura do equipamento deve ser no mínimo 0,995 para aprovação de uso do equipamento;

A leitura de absorvância (signal) da solução Cu2 deve ser igual ou maior que 0,090.

### **1.3- Ação imediata**

Quando o aparelho sair fora do critério de aceitação, interromper as análises no aparelho e providenciar manutenção;

Quando o aparelho estiver em manutenção ou fora de uso por quaisquer motivo, isto deve ser registrado na ficha de calibração, Anexo I.

### **2.Registro da Qualidade:**

Ficha de calibração Analyst 100.

### **3. Anexos:**

-Anexo I - Ficha de Calibração Analyst 100.

## **ANEXO I**

| Ficha de Calibração Analyst 100 _____  |                                       |                                  |                            |
|--|---------------------------------------|----------------------------------|----------------------------|
| Equipamento: _____   |                                       |                                  |                            |
| Código: _____  |                                       |                                  |                            |
| Fabricante: _____  |                                       |                                  |                            |
| Modelo: _____  |                                       |                                  |                            |
| Data da Calibração: _____  |                                       |                                  |                            |
| Resultados   |                                       |                                  |                            |
| Sol. Padrão  | Concentração<br>Sol. Padrão ( $x_1$ ) | Leitura<br>Sol. Padrão ( $y_1$ ) | Coefficiente<br>Correlação |
|  |                                       |                                  |                            |
|  |                                       |                                  |                            |
|  |                                       |                                  |                            |
|  |                                       |                                  |                            |
| Situação: _____  |                                       |                                  |                            |
| Responsável: _____   |                                       |                                  |                            |
| Observações: _____   |                                       |                                  |                            |
| <b>RESULTADOS ESPERADOS</b>  |                                       |                                  |                            |
| 12. Zero ocorrência de incidentes de segurança, saúde, meio ambiente, durante a execução da tarefa.                    |                                       |                                  |                            |
| 2. Resultados de análises dentro das tendências de processo e ou das especificações pré-definidas e no prazo acordado. |                                       |                                  |                            |
| <b>AÇÃO IMEDIATA PARA CORREÇÃO</b>   |                                       |                                  |                            |
| ANOMALIAS  | POSSÍVEIS CAUSAS                      | SOLUÇÕES                         |                            |

|   |  |   |
|---|--|---|
| Resultados fora das especificações ou tendências de processos                       | Falha no procedimento operacional;<br>Produto não conforme e ou problemas de amostragem. | Rever as atividades do PO e se necessário repetir a análise para confirmação do resultado;<br>Comunicar o resultado ao responsável pela amostra.  |
| Ocorrência de incidente de segurança, saúde ocupacional, meio ambiente e qualidade. | Não cumprimento de padrões/procedimentos.  | Verificar se todos os itens do procedimento operacional foram seguidos corretamente e comunicar a Supervisão.<br>Identificar as causas para o não cumprimento.<br>Bloqueá-las e em seguida fazer planejamento para eliminá-las. |

**Anexo B:** Recovery of Zinc Sulphate From Industrial Effluents by Liquid-Liquid Extraction Using D2EHPA (di-2-ethylhexyl phosphoric acid).



ELSEVIER

Available online at [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)

SCIENCE @ DIRECT®

Separation and Purification Technology xxx (2006) xxx–xxx

**Separation  
Purification  
Technology**
[www.elsevier.com/locate/seppur](http://www.elsevier.com/locate/seppur)

## Recovery of zinc sulphate from industrial effluents by liquid–liquid extraction using D2EHPA (di-2-ethylhexyl phosphoric acid)

 Daniel Dayrell Pereira<sup>a,1</sup>, Sônia Denise Ferreira Rocha<sup>b</sup>, Marcelo Borges Mansur<sup>b,\*</sup>
<sup>a</sup> *Votorantim Metais, Zinco, Unidade Três Marias, Rodovia BH-Brasília BR 040, Km 284, 39205-000 Três Marias, MG, Brazil*
<sup>b</sup> *Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Rua Espírito Santo, 35, 6º Andar, 30160-030 Belo Horizonte, MG, Brazil*

Received 18 May 2006; received in revised form 19 June 2006; accepted 20 June 2006

### Abstract

The liquid–liquid extraction of zinc using D2EHPA as extractant has been investigated in this paper in order to recover zinc sulphate from an industrial effluent produced by Votorantim Co. (Brazil) which contains several metallic species such as cadmium, cobalt, iron, lead, calcium, magnesium, manganese and nickel. The study was carried out in two main steps: (1) extraction and stripping laboratory scale tests in order to assess adequate operational conditions for the favourable recovery of zinc from the effluent and (2) continuous pilot scale tests using a mixer–settler battery aiming to reproduce the bench results. In the laboratory scale experiments, operating variables such as the pH of the aqueous effluent (0.5–5.0), concentration of D2EHPA (5–50%, w/w) and aqueous/organic volumetric phase ratio (1/5–5/1) were investigated for the zinc extraction process; for the zinc stripping process, the organic/aqueous volumetric phase ratio (1/1–10/1) was studied by contacting a metal loaded organic phase with an industrial acid solution produced by the company in the electrolysis of zinc. The continuous mixer–settler tests have shown that zinc can be selectively and quantitatively removed from the effluent (around 98%) using 3 extraction stages (pH 2.5, [D2EHPA] = 20% (w/w) and A/O = 1), and other 3 stripping stages (O/A = 4). A final solution containing 125.7 g/L of zinc was obtained that could be sent directly to electrowinning. © 2006 Elsevier B.V. All rights reserved.

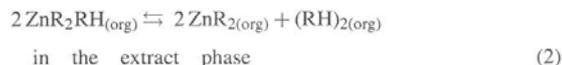
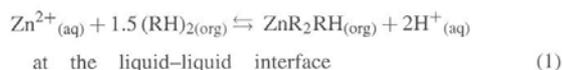
**Keywords:** Liquid–liquid extraction; Zinc; D2EHPA; Mixer–settler; Effluent treatment

### 1. Introduction

Liquid–liquid extraction is an important separation process with several applications in industries such as petrochemical, pharmaceutical and hydrometallurgical ones. On the regard of hydrometallurgical applications in commercial scale, it is commonly used for concentrating metals like zinc or copper for electrowinning [1–3], and also for separating complex metallic systems such as nickel/cobalt [4–6], uranium [7], mercury [8], rare earths [9,10] and many other metal ions. In the recent years, increasing attention has been given to the use of liquid–liquid extraction as an alternative method for the removal of metallic species from aqueous liquors or effluents that result from industrial activities.

The separation of solute(s) by liquid–liquid extraction may occur by solubility difference or by interfacial chemical reaction

as is the case of metal extraction processes where an extractant is dissolved into the solvent phase to react selectively with the metal(s) of interest. The chemistry of extraction–stripping processes for metallic systems frequently involves non-linear equilibria between the species present in the raffinate and extract phases. For example, in the case of zinc extraction with D2EHPA (di-2-ethylhexyl phosphoric acid) as extractant dissolved in aliphatic diluents, the equilibrium is given by the following scheme reactions [11]:



where RH represents the extractant species D2EHPA that acts like a liquid cationic ion exchanger, and subscripts (aq) and (org) refer to aqueous and organic species, respectively. According to the reaction scheme shown by Eqs. (1) and (2), zinc extraction involves heterogeneous and homogeneous complex

\* Corresponding author. Tel.: +55 31 3238 1778; fax: +55 31 3238 1789.

E-mail addresses: [daniellydayrell@vmetais.com.br](mailto:daniellydayrell@vmetais.com.br) (D.D. Pereira), [mansur@deq.ufmg.br](mailto:mansur@deq.ufmg.br) (M.B. Mansur).

<sup>1</sup> Tel.: +55 38 3754 9143, fax: +55 38 3754 1397.

reactions that occur simultaneously in both liquids resulting in two metal-complex species in the extract phase. The heterogeneous reaction predominates at low loading levels of zinc in the extract while both complexes  $ZnR_2RH$  and  $ZnR_2$  co-exist at intermediate and high loading conditions as verified on statistical analysis of zinc-D2EHPA equilibrium data [11]. While the heterogeneous reaction is frequently accepted by several researchers [12–15], the homogeneous one as shown in Eq. (2) still requires further investigation. Recently, the zinc-complex species  $(ZnR_2)_2$  has been proposed instead of  $ZnR_2$  as shown in Eq. (2) based on the experimental evidence that the viscosity of the extract phase increases significantly (as much as 20 times) with the increase of the loading level of zinc (and cobalt) in diluents such as dodecane and benzene (aggregation theory) [16]. However, apart from the molecular structure of zinc-complexes with D2EHPA at high loading conditions, it seems that both models may describe equilibrium data well for engineering calculations as verified on the modelling of a pilot-scale packed column used to extract zinc with D2EHPA [17]. It is important to comment that the zinc-D2EHPA system has been recently adopted by the European Federation of Chemical Engineering as a test system for validating equipment design procedures when both mass transfer and chemical reaction rates have to be taken into account [18]. In addition, this reactive system is also used in industrial scale for recovering zinc as verified, for example, at the Anglo America's Skorpion Zinc refinery located in southern Namibia [5]. In an electrolytic zinc refinery process, the zinc sulphate solution is subjected to a series of purification steps to remove unwanted species such as iron, calcium, lead, manganese, magnesium, copper, etc. Some metals are rejected from the stream through the conventional zinc dust cementation process. Depending on the efficiency of the purification process, some streams containing predominantly zinc and several other metals in relatively low concentrations are produced. Such streams could be treated by liquid–liquid extraction process using D2EHPA as extractant in order to recover their zinc content instead of being considered as industrial effluents. Therefore, the zinc-D2EHPA system is relevant both from the academic and the commercial point of view.

Liquid–liquid extraction can be accomplished either in differential contactors or in staged extractors [19,20]. In the case of hydrometallurgical applications, staged mixer-settlers batteries are commonly used to separate and/or concentrate metal solutions. One mixer-settler unit consists of a mixing compartment where liquids are brought into contact by intense stirring, followed by a settling compartment where liquids are separated according to their density difference. Mixer-settlers are characterised by high capacity (flow rate higher than 250 m<sup>3</sup>/h), flexibility (any number of stages can be used and controlled individually) and they can handle high viscous solutions with density difference higher than 0.10 g/cm<sup>3</sup> [21].

In this context, the main operating variables for the extraction of zinc sulphate by liquid–liquid extraction using D2EHPA as extractant has been investigated in this paper aiming to recover sulphate of zinc from an industrial effluent containing several other metals. The study has been carried out in two main steps: (1) laboratory or bench scale tests in order to assess adequate

conditions for the favourable recovery of zinc from the effluent and (2) continuous pilot scale tests using a mixer-settler battery aiming to reproduce the bench scale results.

## 2. Experimental

### 2.1. Industrial effluent used in this study

The industrial effluent used in this study consisted of sulphuric acid liquor produced by the Votorantim Metais Co. (Zinco-Unidade Três Marias, located in the state of Minas Gerais, Brazil). The Votorantim group ([www.votorantim-metals.com.br](http://www.votorantim-metals.com.br)) is the fifth largest producer of zinc in the world, with total capacity of 400 thousand tons of zinc per year (Zinc SHG type with 99.995% purity). The effluent was collected directly from the stream pipe that feeds the effluent treatment sector of the company which is ISO 14001 certified. In order to obtain a representative solution, the effluent was periodically collected in samples of 1 L each during several weeks and stored in a tank of 400 L. After sedimentation of suspension matter for several days, the clean solution was transferred to another 400 L tank. A sample of this liquid hereafter named effluent was withdrawn for metal concentration analysis by atomic absorption (Perkin-Elmer, model AAnalyst 100). Its chemical composition is shown in Table 1 which also shows the concentration limits for several species for adequate disposal of industrial effluents into river waters, as determined by the environmental legislation of Minas Gerais state, in Brazil [22].

As shown in Table 1, the concentration of various metals encountered in the effluent has surpassed the superior limit determined by legislation, so it must be adequately treated. The concentration of zinc and sulphate ions in the effluent is relatively high. In addition, the concentration of cadmium, iron, lead, calcium and magnesium are also high while nickel, cobalt and copper are quite low. It has been observed that the pH of effluent is favourable for zinc extraction with D2EHPA [23].

### 2.2. Equilibrium laboratory scale investigation

Equilibrium bench scale experiments were carried out at  $28 \pm 1$  °C in order to assess favourable operating conditions for

Table 1  
Chemical composition of the industrial effluent used in the study

| Species                       | Concentration in the effluent (mg/L) | Superior limit by legislation (mg/L) [22] |
|-------------------------------|--------------------------------------|---|
| Zn                            | 13462.6                              | 5.0                                       |
| Cd                            | 22.7                                 | 0.1                                       |
| Co                            | 0.66                                 | –   |
| Cu                            | 4.6                                  | 0.5                                       |
| Total Fe                      | 240.6                                | 10.0                                      |
| Pb                            | 5.38                                 | 0.1                                       |
| Ca                            | 564.2                                | –   |
| Mg                            | 2375.2                               | –   |
| Mn                            | 745.3                                | 1.0                                       |
| Ni                            | 0.84                                 | 1.0                                       |
| SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | 39460                                | –   |
| pH                            | 3.1                                  | 6.5–8.5 (±0.5)                            |

the extraction and stripping of zinc sulphate using D2EHPA as extractant. The solvent phase consisted of commercial di-2-ethylhexyl phosphoric acid (D2EHPA, 97% purity, Rhodia) dissolved in commercial kerosene Exxsol D-80 (Exxon Mobil, mostly aliphatic, aromatic max. of 0.5 wt%). Tests were carried out by contacting specific volumes of aqueous and organic solutions in a beaker for 10 min (as determined in preliminary tests). In the extraction tests, 100 mL of the aqueous phase (effluent) was kept constant at changing volumes of the organic phase while 50 mL of the stripping acid solution was used at changing volumes of the loaded organic phase (extract) in the stripping tests. Both phases were brought together by mechanical stirring using a glass impeller marine-type. The pH of the aqueous phase was monitored using a pH-meter (model D-20 Micronal) attached to a temperature electrode for pH control. In the extraction tests, the pH was kept constant by adding NaOH or H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions (analytical grade reagents). The equilibrium concentration of metals Zn, Cd, Co, Ni, Fe, Mg, Mn, Ca and Pb in the aqueous phase (raffinate) was determined by atomic absorption spectrophotometry while that in the organic phase (extract) was calculated by mass balance difference. The concentration of ions SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> was determined by atomic emission spectrophotometry (ICP plasma Spectro, model Spectroflame). No third phase formation was observed for the experimental conditions studied.

The following variables were investigated in the extraction tests: pH of the aqueous phase (0.5–5.0), concentration of extractant (5–50%, w/w) and aqueous/organic volumetric phase ratio (1/5–5/1). In the stripping tests, the organic/aqueous volumetric phase ratio (1/1–10/1) was investigated by contacting a loaded organic phase (extract) with a typical industrial acid solution produced in the zinc electrolysis step by Votorantim Co. (Brazil). The loaded organic phase was obtained by contacting an organic solution containing 20% (w/w) D2EHPA with the effluent at A/O ratio equal to 1.0 at constant pH 2.5 and room temperature (28 ± 1 °C). The chemical composition of the loaded organic phase and the industrial acidic solution used as stripping liquor are shown in Table 2.

Table 2  
Chemical composition of the extract and the industrial acidic solutions used in the stripping experiments

| Species                        | Concentration of the extract (mg/L) | Concentration of the stripping solution (mg/L) |
|--------------------------------|-------------------------------------|--|
| Zn                             | 11900                               | 73600  |
| Cd                             | 0.12                                | 0.10   |
| Co                             | 0.46                                | 0.39   |
| Fe                             | 2.70                                | 1.03   |
| Pb                             | 0.76                                | 0.87   |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | –                                   | 181300   |
| Mn                             | 6.82                                | 3200   |
| Ca                             | 2.38                                | 344  |
| Mg                             | 3.25                                | 18400  |
| Ni                             | 0.77                                | 0.54   |
| Cu                             | 0.03                                | 0.09   |
| SO <sub>4</sub>                | –                                   | 358.80   |

### 2.3. Continuous mixer-settler pilot scale tests

The mixer-settler cascade used in this work was composed of box-type mixer-settlers made of Teflon with similar internal arrangement and dimension (width = 260 mm, depth = 60 mm and height = 240 mm including the motor head). The active volume of one mixer-settler or stage was 600 mL while the ratio of the mixer and settler volumes was 1:4 (120 and 480 mL, respectively). The stirring speed used was 1800 rpm. The horizontal area of each settler was 603 cm<sup>2</sup>. The connection between mixer and settler units was made by means of a central hole; a vertical wall containing seven small vertical slots was placed 10 mm apart from the mixer in order to diminish any turbulence in the settler. Each mixer unit was provided with a pump-mixer impeller also made of Teflon, which ensured the flow of both phases between the stages. The mixer-settlers were tightly connected into 2 sections of 3 stages each, one for extraction and other for stripping of zinc. The operating conditions were chosen such that the residence time of each phase in the mixer was 5 min, so the flow rate for the feed and solvent streams was 12 mL/min in the extraction section, and 3 mL/min for the stripping solution stream in the stripping section. The equipment was used for the extraction of zinc sulphate from the effluent using a solution containing 20% (w/w) D2EHPA dissolved in Exxsol D-80 (A/O = 1) followed by the zinc stripping from the extract using 1.85 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> industrial solution (O/A = 4). In the extraction section, the pH of the aqueous phase in the mixers was kept constant at pH 2.5 by the continuous addition of a solution NaOH 50% (w/w). All runs were carried out at 28 ± 1 °C.

## 3. Results and discussion

### 3.1. Equilibrium laboratory scale investigation

The extraction-stripping process of zinc sulphate with D2EHPA was studied at laboratory scale according to the following operating variables ( $T = 28$  °C): pH of the aqueous phase, concentration of D2EHPA and A/O volumetric ratio. The results are discussed as follows. Preliminary experiments have shown that zinc is rapidly and quantitatively extracted from the effluent. Equilibrium was reached within 5 min for the range of operating conditions investigated, so all laboratory scale tests were carried out within 10 min in order to ensure the liquid–liquid equilibrium was reached. Fast kinetics for the zinc-D2EHPA system has been also found elsewhere [11–13,24].

Fig. 1 shows the effect of the equilibrium pH of the aqueous phase on the extraction of various metals from the effluent. As expected, the increase on pH (lower proton concentration) results in higher metal extraction. Such behaviour is typical for the extraction of metal cations by cationic extractants as is the case of D2EHPA as shown by the following reaction:



where M represents metals Zn, Cd, Co, Fe, Pb, Ca and Mg, RH is the molecule of D2EHPA,  $m$  metal valence,  $n$  the stoichiometric

metric coefficient and subscripts (aq) and (org) refer to aqueous and organic species, respectively. The distribution of the metal ions between the organic and the aqueous phases depends on a number of variables such as solution composition, equilibrium pH, type of diluent, etc. According to Eq. (3), the increase in the concentration of protons favours the stripping reaction.

The following metal extraction sequence with D2EHPA was obtained as shown in Fig. 1:  $Zn \gg Fe \sim Pb > Cd \sim Ca > Mg \sim Co$ . Based on the experimental  $pH_{1/2}$  values, four separating metal groups can be distinguished, e.g., Zn ( $pH_{1/2} \sim 0.9$ ), Fe and Pb ( $pH_{1/2} \sim 2.0$ – $2.2$ ), Cd and Ca ( $pH_{1/2} \sim 2.9$ – $3.2$ ) and Mg and Co ( $pH_{1/2} \sim 4.3$ – $4.8$ ). Therefore, zinc can be selectively separated from the effluent ahead all other metals analysed at low pH values.

Based on the previous results, the effect of the concentration of D2EHPA on the extraction of metals present in the effluent was evaluated at distinct pH levels (1.5 and 2.5), as respectively shown in Fig. 2(a) and (b). As expected, the increase in the concentration of D2EHPA resulted in higher metal extractions, independently of the pH level investigated. It occurs due to the higher amount of free D2EHPA for reaction as evidenced by Eq. (3). According to Fig. 2, the following metal extraction sequences were obtained depending on the pH level of the aqueous phase:

- for pH 1.5:  $Zn \gg Ca > Fe \sim Mg \sim Ni \sim Pb > Cd \sim Co \sim Mn$
- for pH 2.5:  $Zn \gg Fe > Pb \sim Ca \sim Mn \sim Cd > Mg > Co \sim Ni$

In both cases, zinc was preferentially extracted but distinct zinc extraction levels were obtained. For pH 1.5, the extraction of zinc increased from 35 to 80% when the concentration of D2EHPA was raised from 10 to 30% (w/w). For pH 2.5, practically 100% of zinc was extracted at D2EHPA concentration levels higher than 25% (w/w). In addition, a relatively less contaminated extract was obtained at pH 1.5, so it seems more advantageous to treat the effluent at the lower pH level. However, the shift in the metal extraction sequence (mainly calcium, magnesium and iron) verified at distinct levels of the equilibrium pH and concentration of D2EHPA seems interesting from the operational point of view in the company because signifi-

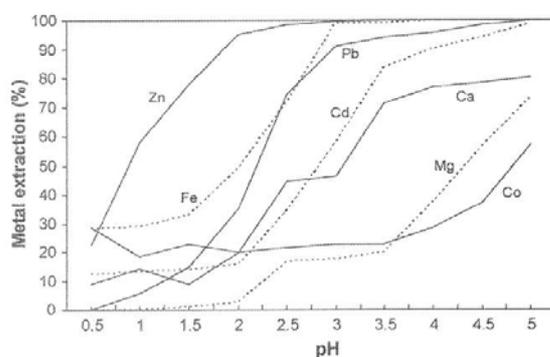


Fig. 1. Effect of pH on the extraction of metals ([D2EHPA] = 30% (w/w) and A/O = 1).

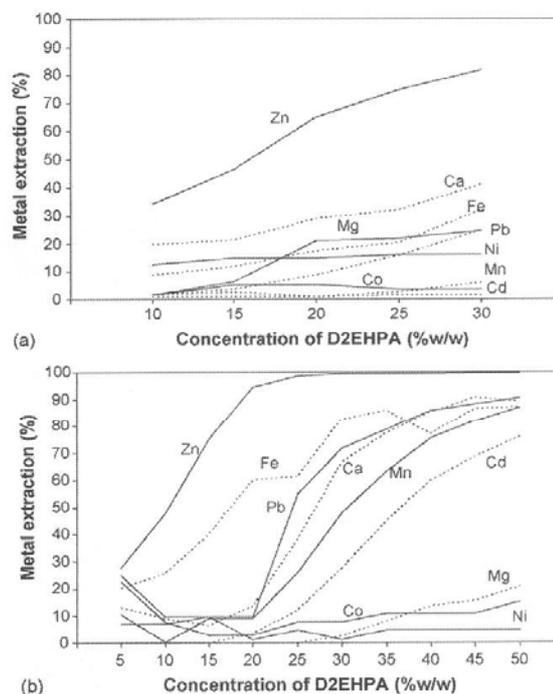


Fig. 2. Effect of the concentration of D2EHPA on the extraction of metals at distinct pH levels (A/O = 1): (a) pH 1.5 and (b) pH 2.5.

cantly less calcium and magnesium were extracted at pH 2.5. At 20% (w/w) of D2EHPA, for instance, the extraction of calcium drops from 30 to 14% while the extraction of magnesium drops from around 20% to null, respectively. On the other hand, iron extraction increases from 18 to 60% while zinc goes from 65 to 95%. This result points out that zinc and iron are preferably extracted by D2EHPA than calcium and magnesium at higher pH values. In this context, the considerable reduction on the magnesium extraction at the expense of the increase of iron extraction seems more convenient because (1) the concentration of magnesium in the feed is comparatively higher so 60% of iron extracted at pH 2.5 corresponds to 156.4 mg/L Fe in the extract while 21% of magnesium extracted at pH 1.5 corresponds to 520 mg/L Mg in this phase (the same can be drawn for calcium as well), (2) for Votorantim Co., zinc and magnesium must be preferentially separated in this step in order to reduce the amount of magnesium in the industrial circuit and (3) around 98% of zinc is extracted at pH 2.5 so a lesser number of mixer-settlers will be required. Therefore, the following operating variables were defined in order to treat the effluent under investigation: pH 2.5 and [D2EHPA] = 20% (w/w).

Fig. 3 shows the experimental isotherm of zinc with D2EHPA. It has been obtained by contacting the effluent at pH 2.5 and the solvent containing 20% (w/w) of D2EHPA at changing A/O volumetric ratios. The total zinc concentration in the extract phase was predicted well by the model of Mansur et al. [11] (10.0% deviation). As shown in Fig. 4, the concentra-

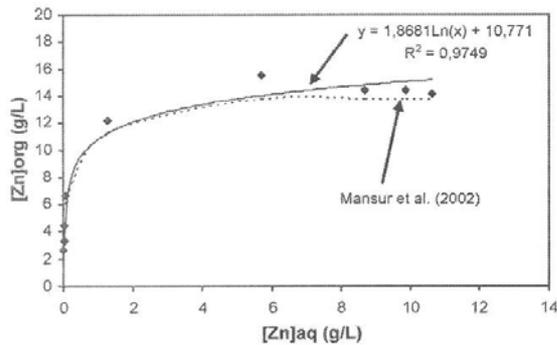


Fig. 3. Isotherm of zinc (pH 2.5, [D2EHPA]=20% (w/w),  $T=28^{\circ}\text{C}$ ).

tion of zinc and the total concentration of the remaining metals (Cd, Cu, Co, Ni, Pb, Fe, Mn, Ca and Mg) in the aqueous phase decreases as the A/O volumetric ratio reduce because a relatively smaller quantity of D2EHPA is contacted with a relatively larger volume of effluent. It is interesting to notice that the zinc concentration decreases monotonically with A/O ratio for the whole range investigated, reaching a very low concentration (high zinc extraction level) when A/O ratio  $\geq 1/2$ . On the other hand, the curve of total concentration of the remaining metals exhibits a quite constant concentration which is similar to those of feed (low extraction level of remaining metals) at A/O ratios  $\geq 1$ , having a significant drop at A/O ratios  $< 1$  thus indicating that the remaining metals have quantitatively reacted with D2EHPA. Therefore, it seems more economical to extract zinc from the studied effluent at A/O ratio of unity.

The graphical method of McCabe-Thiele was used to calculate the number of theoretical equilibrium stages for the extraction of zinc with D2EHPA from the industrial effluent. As shown in Fig. 5, all zinc was practically extracted from the effluent in two stages operated at pH 2.5, [D2EHPA]=20% (w/w) and A/O=1.

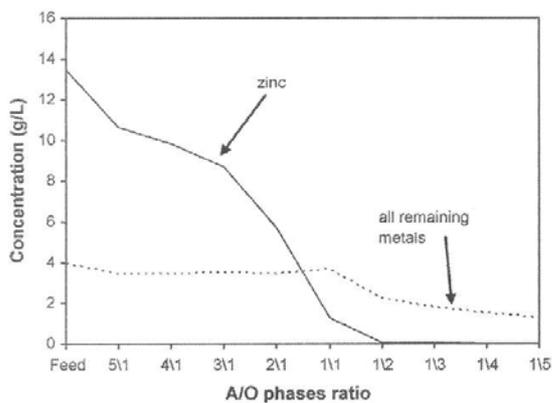


Fig. 4. Concentration of zinc and total concentration of the remaining metals in the aqueous phase at changing A/O ratios (pH 2.5 and [D2EHPA]=20%,w/w).

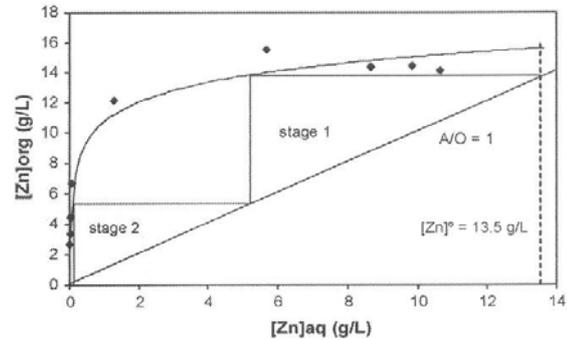


Fig. 5. Calculation of the number of theoretical stages of extraction by the method of McCabe-Thiele (pH 2.5, [D2EHPA]=20% (w/w) A/O=1).

The stripping results at changing O/A volumetric ratios are shown in Table 3. In these tests, the initial zinc concentration in the extract is quite similar to that predicted by the McCabe-Thiele method. According to Table 3, the concentration of zinc in the aqueous phase has increased considerably when higher O/A ratios were contacted. The percentage of zinc extracted with O/A ratio is shown in Fig. 6. In addition, the concentration of all remaining metals in the stripping solution did not change significantly, so a highly concentrated zinc solution can be obtained and submitted directly to eletrowinning. Ali et al. [25] have found that stripping percent of zinc from a loaded organic phase using bis(2,4,4-trimethylpentyl) phosphinic acid (trade name of Cyanex 272) as extractant takes the order  $\text{HNO}_3 > \text{HCl} > \text{H}_2\text{SO}_4$  but sulphuric acid was chosen for their further studies due to the ease of eletrowinning of zinc from non-oxidising acids.

The number of theoretical stages of zinc stripping was calculated using the McCabe-Thiele method as shown in Fig. 7. The analysis has been done at O/A = 4 based on the percentage of zinc stripping (around 42% in one single stage). According to theoretical calculations, the concentration of zinc in the extract could be reduced from 11.9 g/L to around 2.0 g/L while

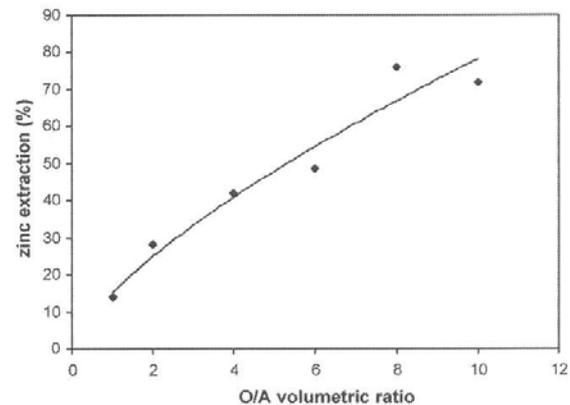


Fig. 6. Percentage of zinc stripping at changing O/A volumetric ratios.

Table 3  
Stripping results at changing O/A ratios

| Test                       | Zn (g/L) | Cd (mg/L) | Co (mg/L) | Ni (mg/L) | Ca (mg/L) | Mg (mg/L) | Mn (mg/L) | Fe (mg/L) | SO <sub>4</sub> (mg/L) | Pb (mg/L) | Cu (mg/L) |
|----------------------------|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|------------------------|-----------|-----------|
| Initial extract            | 11.9     | 0.12      | 0.46      | 0.77      | 2.380     | 3.25      | 6.82      | 2.70      | –                      | 0.76      | 0.03      |
| Initial stripping solution | 73.6     | 0.10      | 0.39      | 0.54      | 0.344     | 18.4      | 3.20      | 1.03      | 358.8                  | 0.87      | 0.09      |
| O/A = 1                    | 83.9     | 0.11      | 0.39      | 0.53      | 0.346     | 17.4      | 3.08      | 1.03      | 297.0                  | 0.87      | 0.08      |
| O/A = 2                    | 94.5     | 0.10      | 0.38      | 0.54      | 0.338     | 17.4      | 3.08      | 1.03      | 313.2                  | 0.87      | 0.08      |
| O/A = 4                    | 104.6    | 0.12      | 0.36      | 0.50      | 0.330     | 17.6      | 3.10      | 1.03      | 304.8                  | 0.87      | 0.08      |
| O/A = 6                    | 109.5    | 0.12      | 0.36      | 0.50      | 0.340     | 17.2      | 3.02      | 1.04      | 321.0                  | 0.87      | 0.08      |
| O/A = 8                    | 129.6    | 0.13      | 0.36      | 0.52      | 0.335     | 17.4      | 3.08      | 1.05      | 306.0                  | 0.87      | 0.09      |
| O/A = 10                   | 126.5    | 0.10      | 0.34      | 0.48      | 0.320     | 15.8      | 2.82      | 1.03      | 279.6                  | 0.84      | 0.08      |

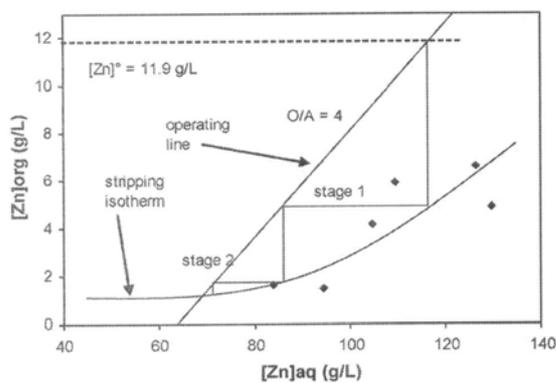


Fig. 7. Calculation of the number of theoretical stages of stripping by the method of McCabe-Thiele ( $O/A = 4$ ).

the zinc concentration in the aqueous phase could be increased from 74 g/L to almost 120 g/L in two counter-current stages.

### 3.2. Continuous mixer-settler pilot scale tests

Based on the bench scale equilibrium results, a continuous counter-current extraction pilot scale plant using a cascade of

six mixer-settlers containing 3 extraction stages and 3 stripping stages was designed for the recovery of zinc from the industrial effluent depicted in Section 2.1. The operating flow rates were determined such as the residence time of each phase in the mixer (volume of mixer = 120 mL) was 5 min in order to reach equilibrium as previously verified experimentally. So, in the extraction section, both streams were fed to the unit at 12 mL/min ( $A/O = 1$ ) and, in the stripping section, the stream of industrial sulphuric acid solution was fed to the unit at 3 mL/min ( $O/A = 4$ ). A scheme of the mixer-settler cascade used in this study is shown in Fig. 8.

Table 4 shows the concentration of all metals analysed in the aqueous streams. Almost 99% of zinc was extracted from the effluent using three extraction stages. In the raffinate, the concentration of zinc is still higher than those allowed by environmental legislation, so it could be treated by precipitation in order to remove all remaining metals and allow the safe disposition of the liquid stream as treated effluent. In addition, the extraction of iron and magnesium was low, around 38.5 and 6.0%, respectively. In the stripping unit, around 98% of zinc was recovered from the extract phase thus resulting in a zinc concentrated solution containing 125.7 g/L that can be sent directly to electrowinning. In addition, the concentration of the remaining metals in the acid solution was quite unchanged, so it could be reused in the process.

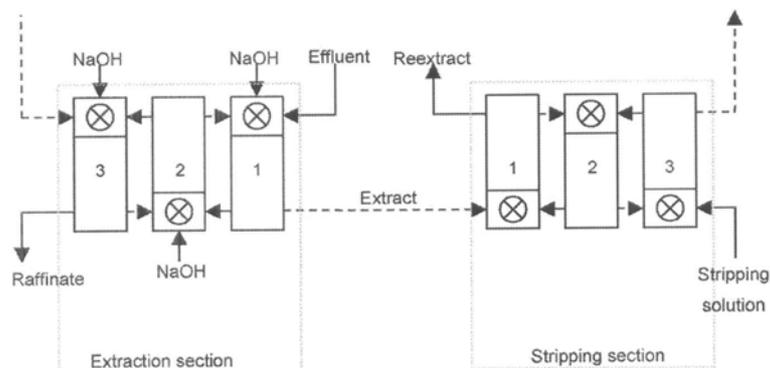


Fig. 8. Scheme of the mixer-settler cascade for the recovery of zinc sulphate (continuous lines = aqueous streams, dashed lines = organic streams).

Table 4  
Concentration of metals in the aqueous phases in the mixer-settler battery

|    | Extraction section |                |                |                | Stripping section |                |                |                |
|----|--------------------|----------------|----------------|----------------|-------------------|----------------|----------------|----------------|
|    | Feed (mg/L)        | Stage 1 (mg/L) | Stage 2 (mg/L) | Stage 3 (mg/L) | Feed (mg/L)       | Stage 1 (mg/L) | Stage 2 (mg/L) | Stage 3 (mg/L) |
| Zn | 13462.6            | 12080          | 8690           | 152            | 73600             | 75400          | 91200          | 125700         |
| Cd | 22.70              | 22.35          | 22.39          | 22.01          | 0.10              | 0.11           | 0.12           | 0.11           |
| Co | 0.66               | 0.63           | 0.60           | 0.61           | 0.39              | 0.36           | 0.36           | 0.35           |
| Ni | 0.84               | 0.82           | 0.83           | 0.81           | 0.54              | 0.53           | 0.53           | 0.50           |
| Ca | 564.2              | 546.2          | 524.7          | 440.1          | 0.34              | 0.32           | 0.33           | 0.29           |
| Mg | 2375.2             | 2242.2         | 2113.9         | 2107.2         | 18400             | 17400          | 17200          | 16800          |
| Mn | 745.3              | 730.4          | 718.5          | 683.4          | 3.200             | 3220           | 3100           | 2950           |
| Fe | 240.6              | 187.6          | 173.2          | 115.5          | 1.03              | 1.01           | 1.15           | 1.22           |
| Pb | 5.38               | 5.27           | 5.30           | 5.02           | 0.87              | 0.88           | 0.86           | 0.89           |

#### 4. Conclusions

The recovery of zinc from an industrial sulphate effluent has been investigated by liquid–liquid extraction using D2EHPA as extractant. The main conclusions are summarised as follows:

- D2EHPA extracts zinc very rapidly. Equilibrium was reached within 5 min.
- Zinc was preferentially extracted with D2EHPA at low pH levels (below 2.5). The following metal extraction sequence was obtained at pH 2.5:  $Zn \gg Fe \sim Pb > Cd \sim Ca > Mg \sim Co$ .
- Practically all zinc was extracted from the effluent ahead of magnesium at pH 2.5 and  $[D2EHPA] = 20\%$  (w/w). At this operational condition, zinc could be quantitatively and selectively extracted by two theoretical stages at A/O ratio = 1, as calculated by the McCabe-Thiele method.
- According to the method of McCabe-Thiele, the concentration of zinc in the extract could be reduced from 11.9 g/L to around 2.0 g/L while the zinc concentration in the aqueous phase could be increased from 74 g/L to almost 120 g/L in two counter-current stages operated at O/A ratio = 4.
- The continuous operation of a mixer-settler cascade containing 3 extraction stages and 3 stripping stages operated in counter-current manner have demonstrated that zinc can be removed quantitatively and selectively from the effluent (overall efficiency higher than 98%).

Finally, the present approach demonstrates the treatment of generated effluents and the recovery of zinc of high purity and value.

#### Acknowledgement

Sincere thanks to Votorantim Metals Co. (Brazil) for technical and analytical support.

#### References

- [1] C. Forrest, M.A. Hughes, The separation of Zn from Cu by D2EHPA—an equilibrium study, *Hydrometallurgy* 3 (1978) 327–342.
- [2] G. Owusu, Selective extractions of Zn and Cd from Zn–Cd–Co–Ni sulphate solution using di-2-ethylhexyl phosphoric acid extractant, *Hydrometallurgy* 47 (1998) 205–215.
- [3] K. Kongolo, M.D. Mwema, A.N. Banza, E. Gock, Cobalt and zinc recovery from copper sulphate solution by solvent extraction, *Miner. Eng.* 16 (2003) 1371–1374.
- [4] C.Y. Cheng, Purification of synthetic laterite leach solution by solvent extraction using D2EHPA, *Hydrometallurgy* 56 (2000) 369–386.
- [5] K.C. Sole, A.M. Feather, P.M. Cole, Solvent extraction in southern Africa: an update of some recent hydrometallurgical developments, *Hydrometallurgy* 78 (2005) 52–78.
- [6] D. Darvishi, D.F. Haghshenas, E. Keshavarz Alamdari, S.K. Sadrnezhad, M. Halali, Synergistic effect of Cyanex 272 and Cyanex 302 on separation of cobalt and nickel by D2EHPA, *Hydrometallurgy* 77 (2005) 227–238.
- [7] H. Singh, S.L. Mishra, R. Vijayalakshmi, Uranium recovery from phosphoric acid by solvent extraction using a synergistic mixture of di-nonyl phenyl phosphoric acid and tri-*n*-butyl phosphate, *Hydrometallurgy* 73 (2004) 63–70.
- [8] T. Francis, T.P. Rao, M.L.P. Reddy, Cyanex 471X as extractant for the recovery of Hg(II) from industrial wastes, *Hydrometallurgy* 57 (2000) 263–268.
- [9] J.S. Preston, A.C. du Preez, P.M. Cole, M.H. Fox, The recovery of rare earth oxides from a phosphoric acid by-product. Part 3. The separation of the middle and light rare earth fractions and the preparation of pure europium oxide, *Hydrometallurgy* 42 (1996) 131–149.
- [10] C.A. Morais, V.S.T. Ciminelli, Process development for the recovery of high-grade lanthanum by solvent extraction, *Hydrometallurgy* 73 (2004) 237–244.
- [11] M.B. Mansur, M.J. Slater, E.C. Biscaia Jr., Equilibrium analysis of the reactive liquid–liquid test system  $ZnSO_4/D2EHPA/n$ -heptane, *Hydrometallurgy* 63 (2002) 117–126.
- [12] L.A. Ajawin, E.S. Pérez de Ortiz, H. Sawistowski, Extraction of zinc by di(2-ethylhexyl) phosphoric acid, *Chem. Eng. Res. Des.* 61 (1983) 62–66.
- [13] T.-C. Huang, R.-S. Juang, Kinetics and mechanism of zinc extraction from sulfate medium with di(2-ethylhexyl) phosphoric acid, *J. Chem. Eng. Jpn.* 19 (1986) 379–386.
- [14] C.I. Sainz-Diaz, H. Klocker, R. Marr, H.-J. Bart, New approach in the modelling of the extraction equilibrium of zinc with bis-(2-ethylhexyl) phosphoric acid, *Hydrometallurgy* 42 (1996) 1–11.
- [15] M. Mörters, H.-J. Bart, Extraction equilibria of zinc with bis-(2-ethylhexyl) phosphoric acid, *J. Chem. Eng. Data* 45 (2000) 82–85.
- [16] S. Kumar, G.L. Tulasi, Aggregation vs. breakup of the organic phase complex, *Hydrometallurgy* 78 (2005) 79–91.
- [17] J. Ji, K.H. Mensforth, J.M. Perera, G.W. Stevens, The role of kinetics in the extraction of zinc with D2EHPA in a packed column, *Hydrometallurgy*, in press.
- [18] B.S. Morais, M.B. Mansur, Characterisation of the reactive test system  $ZnSO_4/D2EHPA$  in *n*-heptane, *Hydrometallurgy* 74 (2004) 11–18.

- [19] G.M. Ritcey, Development of industrial solvent extraction processes, in: J. Rydberg, C. Musikas, G.R. Choppin (Eds.), *Principles and Practices of Solvent Extraction*, Marcel Dekker, USA, 1992, pp. 449–510.
- [20] J.C. Godfrey, M.J. Slater (Eds.), *Liquid–Liquid Extraction Equipment*, John Wiley & Sons, 1994.
- [21] T.C. Lo, M.H.I. Baird, C. Hanson (Eds.), *Handbook of Solvent Extraction*, John Wiley & Sons, 1983.
- [22] COPAM, no. 10, Minas Gerais state normative legislation by 16/12/1986, Brazil.
- [23] G.M. Ritcey, A.W. Ashbrook, Solvent extraction: principles and applications to process metallurgy, in: *Process Metallurgy, Part 1*, Elsevier, 1984.
- [24] J. Aparicio, M. Muhammed, Extraction kinetics of zinc from aqueous perchlorate solution by D2EHPA dissolved in Isopar-H, *Hydrometallurgy* 21 (1989) 385–399.
- [25] A.M.I. Ali, I.M. Ahmad, J.A. Daoud, CYANEX 272 for the extraction and recovery of zinc from aqueous waste solution using a mixer-settler unit, *Sep. Purif. Technol.* 47 (2006) 135–140.