



Universidade Federal de Ouro Preto
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental
Mestrado em Engenharia Ambiental

Kriscila Pedrosa da Silva

**“ESTUDO DO REAPROVEITAMENTO DO RESÍDUO GERADO NO
PROCESSO HIDROMETALÚRGICO DE FABRICAÇÃO DE SULFATO
DE ZINCO HEPTAHIDRATADO”**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação
em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de
Ouro Preto, como parte dos requisitos necessários para a
obtenção do título: “Mestre em Engenharia Ambiental –
Área de Concentração: Recursos Hídricos”

Orientador: Prof. Dr. Mauricio Xavier Coutrim

Ouro Preto, MG

2008

S586e Silva, Kriscilla Pedrosa da.
Estudo do reaproveitamento do resíduo gerado no processo hidrometalúrgico de fabricação de sulfato de zinco heptahidratado [manuscrito] / Kriscilla Pedrosa da Silva – 2008.
xiv, 124 f. : il. color., graf., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Maurício Xavier Coutrim.


Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Ouro Preto. Instituto de Ciências Exatas e Biológicas. Programa de Mestrado em Engenharia Ambiental.

Área de concentração: Recursos hídricos.

1. Zinco - Teses. 2. Resíduos - Teses. 3. Lixiviação - Teses.
4. Hidrometalurgia - Teses. I. Universidade Federal de Ouro Preto.
II. Título.

CDU: 669.5

Catálogo: sisbin@sisbin.ufop.br

 UFOP <small>Universidade Federal de Ouro Preto</small>	Ministério da Educação Universidade Federal de Ouro Preto Programa de Mestrado em Engenharia Ambiental ICEB - Campus – Morro do Cruzeiro Ouro Preto – MG – CEP 35.400-000 Fone: (031)3559-1725 E-mail: proagua@iceb.ufop.br
---	--

***“Estudo do Reaproveitamento do Resíduo Gerado no Processo
Hidrometalúrgico de Fabricação de Sulfato de Zinco Heptahidratado”***

Autora: Kriscilla Pedrosa da Silva

Dissertação defendida e aprovada, em 17 de dezembro de 2008, pela banca examinadora constituída pelos professores:



Professor Dr. Mauricio Xavier Coutrim - Orientador
Universidade Federal de Ouro Preto



Professora Dr. Maria José Marques
Universidade Federal de Minas Gerais



Professor Dr. José Fernando de Paiva
Universidade Federal de Ouro Preto

AGRADECIMENTOS

À Pigminas - Pigmentos Minas Gerais Ltda, em especial ao Engenheiro José Márcio Colombarolli pela oportunidade e incentivo de ingresso ao mestrado, concessão da amostra do resíduo de zinco utilizada neste trabalho e pela confiança na minha vida profissional.

Ao professor Maurício Xavier Coutrim pela atenção, competência, amizade e incentivo.

A toda minha família, em especial a minha mãe, Maria Benvinda, por todo o apoio e carinho.

Ao meu amor Geraldo Magela Coradi, pela compreensão, amizade e carinho dedicado durante toda esta trajetória.

À Adarlene Moreira, Aniel Lima, Hiller e Frederico, pela excepcional colaboração. A nova colega Valdilene e Flávio pela boa vontade.

A equipe de trabalho do Laboratório Linus Pauling Ltda, pelas análises, também pela grande convivência, respeito e amizade cultivada entre nós. Em especial a Renata, Marcela e Carlos Gomes pela colaboração.

Aos amigos (as), Daniele, Ronilda, Débora e Daniel, Evelise e Sidney, Caio e Lud, pela compreensão nos meus momentos de ausência em dedicação deste trabalho, pela amizade e cumplicidade.

Ao Graciliano Francisco, pelas análises de área superficial e porosidade.

Ao Professor Antônio Gandini, Paola, pelas análises de MEV (Laboratório de Microscopia do DEGEO-UFOP).

Ao professor Geraldo Magela do DEQUI-UFOP, pelas análises de Difração de Raios-X.

Ao Departamento de Química e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da UFOP.

SUMÁRIO

Agradecimentos	iii
Listas de Figuras	viii
Listas de Tabelas	xi
Listas de Símbolos	xii
Glossário	xiii
Resumo	xv
Abstract	xvi
1 - Introdução	1
2 - Objetivos	5
2.1 - Objetivo geral	5
2.2 - Objetivos específicos	4
3 - Relevâncias do Trabalho	6
4 - Revisões Bibliográficas	7
4.1- O Zinco – Origem	7
4.2 – Aplicações e consumidores de zinco	8
4.3 - Situação brasileira	11
4.4 - Produção, exportação e importação de zinco	13
4.5 - O preço do zinco	14
4.6 - Propriedades do zinco	14
4.7 - Principais minerais e minérios	16
4.8 - O processo hidrometalúrgico	17
4.8.1 - Lixiviação e o agente lixiviante	18
4.8.2 - Técnicas de lixiviação	20
4.8.3 - Lixiviação e porosidade do material	21
4.8.4 - Lixiviação em diferentes materiais	21
4.8.5 - Produção de sulfato de zinco heptahidratado	24
5 - Parte experimental	26
5.1 - Caracterização dos materiais	26
5.1.1 - Análise granulométrica	27

5.1.2 - Análise química quantitativa	27
5.1.3 - Análise mineralógica	28
5.1.4 - Microscopia eletrônica de varredura	28
5.1.5 – Porosidade	29
5.2 – Otimização de um processo de lixiviação de zinco a baixo custo	29
5.2.1 – Determinações preliminares das condições de lixiviação	32
5.2.2 - Influência da agitação	34
5.2.3 - Influência da concentração do agente lixivante	34
5.2.4 - Influência da concentração de polpa	34
5.2.5 - Influência da granulometria	34
5.2.6 - Influência da adição de agente oxidante	34
5.2.7 - Avaliação da extração em temperatura ambiente e à 80°C.....	35
5.2.8 - Influência do tempo de extração	35
5.3 - Lixiviação com condições otimizadas	35
6 - Resultados e Discussão	36
6.1 - Caracterização dos materiais	36
6.1.1 - Análise granulométrica	36
6.1.2 – Análise química quantitativa	37
6.1.3 – Análise mineralógica	39
6.1.4 – Microscopia eletrônica de varredura	43
6.1.5 – Teste de porosidade	51
6.2 – Otimização do processo de lixiviação de zinco a baixo custo	52
6.2.1 – Ensaios preliminares das condições de lixiviação	52
<i>Influência da adição de agente oxidante</i>	<i>53</i>
6.2.2 - Influência do tempo de lixiviação na remoção do zinco.....	54
6.2.3 - Influência da agitação	55
6.2.4 - Influência da concentração do agente lixivante	57
6.2.5 - Influência da concentração de sólidos	58
6.2.6 - Influência da granulometria	59
6.2.7 - Avaliação da extração em temperatura ambiente e à 80° C.....	60
6.3 - Lixiviação com condições otimizadas	63

7 - Conclusão	65
8 - Referências Bibliográficas	67

LISTA DE FIGURAS

Figura 4.1 - Maiores consumidores mundiais de zinco (mil t).

Figura 4.2 - Produção de zinco no Brasil de 1992 a 1997.

Figura 4.3 - Fluxograma das principais etapas de um processo hidrometalúrgico. Ciminelli (2006).

Figura 4.4 - Filtro prensa utilizado no processo de fabricação de sulfato de zinco.

Figura 5.1 - Fluxograma do processo de recuperação do resíduo de zinco no processo de fabricação de sulfato de zinco.

Figura 5.2 - Agitador mecânico utilizado para realização da otimização dos parâmetros de lixiviação.

Figura 6.1 - Difratoograma da amostra inicial.

Figura 6.2 - Difratoograma do composto de zinco após ensaio de lixiviação.

Figura 6.3 - Difratoograma da amostra antes da lixiviação em vermelho e após lixiviação com parâmetros otimizados em azul.

Figura 6.4 - Imagem da superfície do resíduo obtida por microscopia eletrônica de varredura, zinco antes da realização dos ensaios de lixiviação – aumento de 75 e 400 vezes.

Figura 6.5 - Imagem da superfície do resíduo obtida por microscopia eletrônica de varredura, antes da realização dos ensaios de lixiviação – aumento de 4000 vezes.

Figura 6.6 - A - Imagem da superfície do resíduo obtida por microscopia eletrônica de varredura, com aumento de 900X e espectros da distribuição dos elementos por energia dispersiva de raios-X (B- verde- oxigênio, C - azul - enxofre e D- rosa - zinco).

Figura 6.7 - Imagem da superfície do resíduo obtida por microscopia eletrônica de varredura, com aumento de 900 vezes e espectros da distribuição dos elementos por energia dispersiva de raios-X destacando-se a presença dos elementos zinco (amarelo) e enxofre (enxofre).

Figura 6.8 - Imagem da superfície do resíduo feita no microscópio eletrônica de varredura, com aumento de 400 vezes, antes dos ensaios de remoção do zinco. Pontos 1, 2, 3, 4 e 5. (Figura 7.13 a 7.17).

Figura 6.9 - Espectro de EDS da superfície da amostra antes dos ensaios de remoção do zinco. Representa o ponto 1 selecionado na Figura 6.8

Figura 6.10 - Espectro de EDS da superfície da amostra antes dos ensaios de remoção do zinco. Ponto 2 selecionado na Figura 6.8

Figura 6.11 - Espectro de EDS da superfície da amostra antes dos ensaios de remoção do zinco. Ponto 3 selecionado na Figura 6.8

Figura 6.12 - Espectro de EDS da superfície da amostra antes dos ensaios de remoção do zinco. Ponto 4 selecionado na Figura 6.8

Figura 6.13 - Espectro de EDS da superfície da amostra antes dos ensaios de remoção do zinco. Ponto 5 selecionado na Figura 6.8

Figura 6.14 - Variação da extração na presença de um agente oxidante realizada em solução ácida 1mol/L, 5% de sólidos (m/v), 100rpm e temperatura ambiente

Figura 6.15 - Influência do tempo de lixiviação na extração do zinco sob as condições: solução lixiviante (ácido sulfúrico) a 1 mol/L, 500mL de solução ácida, percentual de sólidos 10%, temperatura da solução 80°C , granulometria 212 - 180 μm e agitação 100 rpm

Figura. 6.16 - Influência da agitação sobre a extração, granulometria 212 - 180 μm , concentração do ácido sulfúrico 1 mol/L, volume da solução 500mL, percentual de sólidos: 10 % (P/V), temperatura 80°C

Figura 6.17 - Influência da concentração do ácido durante a lixiviação nas condições: granulometria 212 - 180 μm , temperatura 80°C, volume da solução 500mL, percentual de sólidos: 10% (P/V), 600 rpm

Figura 6.18 - Extração de zinco conforme variação percentual de sólidos sob agitação 600 rpm, granulometria 212 - 180 μm , volume da solução 500mL, concentração do agente lixiviante 1 mol/L e temperatura 80°C

Figura 6.19 - Gráfico da relação da extração do zinco com o tempo em temperatura ambiente e em 80°C. Condições do teste: faixa granulométrica 212 - 180 μm , volume de solução 500mL, solução lixiviante 1mol/L, agitação 600rpm, 10% em percentual de sólidos

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 - Faixa da composição das cinzas de zinco. Wolyneec (1976).

Tabela 4.1 - Relação da produção e importação de concentrado zinco durante os anos de 1992 a 1997.

Tabela 4.2 - Relação (produção e importação) x (exportação e consumo).

Tabela 4.3 - Algumas propriedades do elemento zinco.

Tabela 6.1 - Teor de zinco em diferentes granulometrias.

Tabela 6.2 - Faixa da composição do resíduo de zinco.

Tabela 6.3 - Análise da amostra bruta, sem separação de faixa granulométrica.

Tabela 6.4 - Análise dos parâmetros de porosidade em diferentes faixas granulométricas.

Tabela 6.5 - Comparativo de alguns parâmetros de porosidade em diferentes materiais

Tabela 6.6 - Variação da extração conforme granulometria sob tempo de residência 2hs, 600rpm, 1mol/L de solução lixiviante, temperatura 80°C e concentração de polpa 15%

Tabela 6.7 - Solubilidade de compostos de zinco (Solubilidade em 100 partes)

Tabela 6.8 - Composição química da amostra antes e após ensaio de lixiviação

LISTA DE SÍMBOLOS

g – grama

kg – quilograma

L – litro

mg – miligrama

mg/kg - miligrama por quilograma

mg/L - miligrama por litro

ton - toneladas

g/L – grama por litro

ppm – partes por milhão

rpm – rotações por minuto

lb – libras

K – temperatura medida na unidade Kevin

kg.m⁻³ – quilograma por metro cúbico

m/v – massa por volume

µm – micrometros

GLOSSÁRIO

HNO ₃	ÁCIDO NÍTRICO
HClO ₄	ÁCIDO PERCLÓRICO
H ₂ SO ₃	ÁCIDO SULFUROSO
Al	ALUMÍNIO
NH ₃	AMÔNIA
Cd	CÁDMIO
Ca	CÁLCIO
Pb	CHUMBO
Cl ⁻	CLORETO
ZnCl ₂	CLORETO DE ZINCO
FeCl ₆ H ₂ O	CLORETO FÉRICO HEXAHIDRATADO
Co	COBALTO
Cu	COBRE
Cr	CROMO
S	ENXOFRE
Sn	ESTANHO
ZnFe ₂ O ₄	FERRITA DE ZINCO
Fe	FERRO
P	FOSFORO
NH ₄ OH	HIDRÓXIDO DE AMÔNIO
NaOH	HIDRÓXIDO DE SÓDIO
Mg	MAGNÉSIO
Mn	MANGANÊS
Mo	MOLIBDÊNIO
Ni	NÍQUEL
Al ₂ O ₃	ÓXIDO DE ALUMÍNIO
PbO	ÓXIDO DE CHUMBO
ZnO	ÓXIDO DE ZINCO
K	POTÁSSIO

Ag	PRATA
RI	RESÍDUO INSOLUVEL
ZnSiO ₄	SILICATO DE ZINCO
Si	SILÍCIO
SiS ₃	SULFITO DE SILICIO
Al ₂ (SO ₄)OH ₅ H ₂ O	SULFATO DE ALUMÍNIO BÁSICO HIDRATADO
CaSO ₄ 2H ₂ O	SULFATO DE CÁLCIO DIHIDRATADO
PbSO ₄	SULFATO DE CHUMBO
ZnSO ₄ 6H ₂ O	SULFATO DE ZINCO HEXAHIDRATADO
(Fe ₂ (SO ₄) ₃ .5H ₂ O)	SULFATO FÉRRICO
Al ₂ S ₃	SULFETO DE ALUMÍNIO
ZnS	SULFETO DE ZINCO
Ti	TITANIO
Zn ₄ Al ₂ O ₃₇	ÓXIDO DE ZINCO E ALUMÍNIO
Zn ⁺²	ZINCO METÁLICO
Zn	ZINCO

RESUMO

O processo hidrometalúrgico de fabricação de sulfato de zinco heptahidratado gera resíduo com teor de zinco o qual demanda aplicação de Processo de Produção Mais Limpa, onde uma estratégia econômica, ambiental e tecnológica integrada deve ser utilizada, a fim de aumentar a eficiência no uso de matérias-primas, água e energia, minimizando o resíduo gerado e trazendo benefícios ambientais e econômicos para o processo produtivo. O valor econômico do elemento zinco nesse processo é elevado se comparado aos demais metais que constituem o resíduo, justificando a sua recuperação. O objetivo deste trabalho de pesquisa foi otimizar as condições operacionais para a recuperação a baixo custo do zinco presente no resíduo, de forma a reutilizá-lo no processo, colocando-o no balanço metalúrgico, substituindo a água. Antes da utilização do resíduo na lixiviação, o mesmo foi caracterizado por microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios-X, espectrometria de absorção atômica e medidas de superfície específica e porosidade. Os resultados indicaram a presença de óxido e sulfato na composição do material. Para otimizar as variáveis da lixiviação química foi avaliada a influência do tempo de reação, velocidade de agitação, granulometria do material e concentração de ácido. Testes preliminares mostraram ser baixo o percentual de extração de zinco à temperatura ambiente e com agitação lenta. Foi observado que o percentual de extração de zinco aumentou com o aumento da velocidade de agitação e com a diminuição da densidade da polpa. Observou-se também que o percentual de extração de zinco decresceu acentuadamente quando o teor de sólidos passou de 10 para 20%, p/v. Assim, os parâmetros otimizados na lixiviação foram: solução 1,0mol/L de H₂SO₄, granulometria 212-180µm, agitação mecânica em 600rpm, concentração de polpa de 10% (p/v), temperatura a 80°C e tempo mínimo 10 minutos. Nestas condições, foi possível obter 96% de extração, além do que, o processo ficou com um custo extremamente reduzido.

ABSTRACT

The hydrometallurgical process for production of zinc sulphate heptahydrate generates waste containing zinc. Thus, a Cleaner Production Process should be applied to increase the efficiency of utilization of raw materials, water and energy, and also to minimize the waste generated. The productive process gain environmental and economic benefits using an economic, environmental and technological strategy. The recovery of zinc element in this process must be carried out because their economic value is high compared to other metals that are the residue. The objective of this research work was to optimize the operational conditions to recover, to low cost, the zinc present in the waste, to reuse it in the process, using it in the metallurgic balance instead of water. The residue of the process was characterized by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction, atomic absorption spectrometry (AAS) and measures of specific surface and porosity before being used in leaching. The results indicated the presence of oxide and sulfate in the composition of the material. The following parameters were optimized in the process: the reaction time, speed of agitation, the material particle size and concentration of acid solution. Preliminary tests showed that less zinc is extracted from the process at room temperature with slow agitation. It was observed that the percentage of zinc extraction increased with increasing agitation speed and with decreasing density of the pulp. It was also observed that the rate of extraction decreased sharply when the solid content increased from 10 to 20% w / v. Thus, the following parameters were optimized in the leaching: solution 1.0 mol / L H₂SO₄, size between 212µm and 180µm, mechanical agitation at 600rpm, pulp concentration of 10% (w / v), temperature at 80 ° C and at least reaction for 10 minutes. Thus, the following parameters were optimized in the leaching: sulfuric acid solution 1.0 mol/L, particles with diameters greater than 180µm and less than 212µm, mechanical agitation at 600rpm, pulp concentration of 10% (w/v), temperature at 80°C and a minimum of reaction time of 10 minutes. Under these conditions 96% zinc was extracted and the process was a very low cost.

1- Introdução

O elemento zinco está classificado, dentre os elementos metálicos não ferrosos. Dentro desta classe encontra-se um subconjunto de metais, onde está incluído o alumínio, cobre, estanho, chumbo, prata, cádmio, molibdênio, cobalto e outros metais. Depois do ferro, o zinco é o micromineral com distribuição mais abundante no corpo humano, correspondendo de 1,5 a 2,5g do peso ponderal, segundo Fisberg (2008). O zinco é vital para saúde, importante em muitas funções biológicas como resistência contra doenças, cicatrização de lesões, digestão, reprodução, crescimento físico, controle do diabetes, paladar e olfato. Mais de 300 enzimas do corpo humano precisam de zinco para funcionar adequadamente. O corpo humano adulto contém 2-3g de zinco e 2kg/ 4,4lb de metais totais incluindo zinco; mais da metade do total é cálcio, seguido do sódio, magnésio e potássio ICZ (1997).

Jazidas de minérios não ferrosos ocorrem em ambientes geológicos específicos, sendo observadas afinidades geoquímicas determinantes na composição dos minerais, fato que possibilita a recuperação de co-produtos e subprodutos nas operações metalúrgicas.

Os minérios não ferrosos são constituídos por silicatos, carbonatos, aluminatos, mas predominantemente, por minerais sulfetados. Como os sulfetos são pouco resistentes ao intemperismo, é comum a presença de tipologias de minérios oxidados nas porções superficiais das jazidas, sob a forma carbonatos e silicato de zinco, chumbo, cobre e níquel; segundo Damasceno (2006).

O zinco também pode ser proveniente do processo de zincagem por imersão a quente, onde são formados resíduos classificados como: borra, óxidos ou cinzas e resíduos de fluxo. A borra formada por cerca de 96% de zinco é depositada no fundo da cuba utilizada nos banhos. A cinza ou terra de zinco é um resíduo composto de óxido de zinco, zinco metálico, cloreto em teores variáveis, como segue:

Tabela 1.1 - Faixa da composição das cinzas de zinco. Wolyneec (1976)

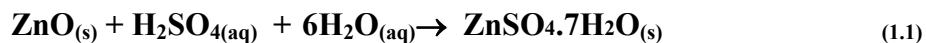
Elemento	Faixa de composição (% em peso)
Zn	60,0 - 80,0
Pb	0,3 - 2,5
Fe	0,2 - 1,5
Cl ⁻	2,0 - 12,0
Al	0,0 - 0,3

O zinco pode ser extraído tanto do minério quanto de resíduos por processo hidrometalúrgico. O termo hidrometalurgia designa processos de extração de metais no qual a principal etapa de separação do metal envolve reações de dissolução do minério em meio aquoso. Ciminelli (2006). No Brasil, esse processo também é aplicado na extração de minérios de ouro, níquel, zinco e alumínio.

O zinco é muito utilizado no segmento agropecuário comercializado como sulfato de zinco monohidratado e heptahidratado. O sulfato heptahidratado é obtido, principalmente da cinza proveniente do processo de zincagem. Essa cinza é formada na superfície do banho, devido a oxidação do zinco e escórias da reação fluxo zinco-ferro. O processamento ou técnica de recuperação dessa cinza depende de sua origem, assim como, a composição do resíduo gerado.

Ao longo dos anos, foi surgindo tecnologias para extração de metais, como a biolixiviação, lixiviação sob pressão, lixiviação química, sendo esta última de grande interesse para o desenvolvimento deste trabalho.

A cinza de zinco empregada como matéria-prima na fabricação de sulfato de zinco heptahidratado ($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$) contém zinco nas fases: óxido de zinco e zinco metálico. O processo de produção de sulfato de zinco pode ser representado pela reação exotérmica abaixo:



A reação ocorre à 80°C com entalpia padrão -90KJ/mol, segundo Svens *et al.* (2003).

Durante a reação é observado um adensamento da solução. Quando uma densidade específica e determinado pH são atingidos, procede-se a filtração. O resíduo retido na filtração identificado por “resíduo de zinco” apresenta teor relativamente alto de zinco. Portanto, o material retido no filtro deverá sofrer nova lixiviação para aproveitamento do metal ainda presente.

O material foi cedido para estudo pela empresa Pigminas - Fábrica de Pigmentos Minas Gerais Ltda, unidade filial no Município de São Sebastião do Paraíso, MG.

Nesse presente trabalho o processo de lixiviação de zinco foi otimizado levando em consideração o custo. As condições de partida foram baseadas no processo hidrometalúrgico, o qual é o mais utilizado para a fabricação de sulfato de zinco heptahidratado. Essas condições foram otimizadas com base em dados encontrados na literatura visando a condição de serem praticadas com baixo custo. A solução contendo zinco extraído do resíduo pode ser reutilizada no processo de fabricação do sulfato, substituindo a água. Esta rota, além de econômica, também apresentou um produto com alto grau de pureza uma vez que a lixiviação é seletiva.

2- Objetivos

2.1 - Objetivo geral

O presente trabalho teve como objetivo estudar os parâmetros de lixiviação de zinco com vista à maximização da recuperação desse metal no resíduo gerado no processo hidrometalúrgico de fabricação de sulfato de zinco heptahidratado.

2.2 - Objetivos específicos

- Caracterizar o resíduo antes do processo de lixiviação para identificar possíveis ganhos na recuperação metalúrgica do zinco em cada etapa.
- Realizar ensaios de lixiviação com solução ácida avaliando a influência da concentração do ácido, relação sólido e líquido, agitação, tempo e granulometria no processo de extração.

Propor condições de lixiviação de zinco presente no resíduo que possibilite cerca de 100% de recuperação.

3- Relevâncias do Trabalho

O zinco, como toda *commoditie* é definido como “mercadoria de preço variável” por negociação, sendo esta variação em função da oferta e demanda. O preço do elemento zinco é comandado pela bolsa de Londres, LME (*London Metal Exchange*). Sendo assim, as indústrias que utilizam este metal têm como alternativa a recuperação máxima do metal.

Em qualquer atividade metalúrgica, altas recuperações significam respeito ao Meio Ambiente e às gerações futuras, uma vez que recuperando todos os elementos contidos no processo, a abertura de novas minas são postergadas.

Os resíduos sólidos industriais merecem cada vez mais atenção de especialistas e do poder público para trabalhos dedicados à conservação ambiental. Países produzem milhões de toneladas por dia de resíduos, o que justifica a criação de mecanismos para a conscientização, o desenvolvimento e a implantação de tecnologias para reverter este quadro. Como exemplo, no processo de fabricação de sulfato de zinco, cada reação durante a filtração são gerados 230kg de resíduo com teor aproximado de 20,89%, o que representa uma perda de 48,05kg de zinco. Transformando esse zinco em sulfato heptahidratado temos uma perda de 228,80kg de sulfato. Na fabricação do sulfato, a reação mãe tem 3770kg, então a cada 16 reações realizadas com a lixiviação otimizada é possível ganhar uma nova reação.

A aplicação de tecnologias apropriadas, ecologicamente corretas, com redução na geração de resíduos e minimização na exploração de recursos naturais, é uma ação de grande relevância. A produção eficaz advinda de novas tecnologias é um desafio inerente às estratégias de produção mais limpa, cujo objetivo principal é evitar a geração de resíduos a partir de um enfoque preventivo.

4 - Revisões Bibliográficas

Para uma melhor compreensão sobre o metal zinco, considerando sua origem, aplicações, situação brasileira, produção/exportação/importação, preço, suas propriedades e seus minerais, além do processo hidrometalúrgico de lixiviação do mesmo em soluções ácidas, uma revisão bibliográfica sobre o assunto foi realizada.

4.1 - O Zinco - Origem

Dentre os minérios não ferrosos, subconjunto de metais que inclui os minérios de alumínio, cobre, estanho, chumbo, prata, cádmio, molibdênio, cobalto e outros metais, está o zinco. Esse último geralmente obtido como subproduto nas operações metalúrgicas e de refino dos principais metais.

Jazidas de minérios não ferrosos ocorrem em ambientes geológicos específicos, sendo observadas afinidades geoquímicas determinantes na composição dos minerais, fato que possibilita a recuperação de co-produtos e subprodutos nas operações metalúrgicas.

Os minérios não ferrosos são constituídos, predominantemente, por minerais, sulfetados. Como os sulfetos são pouco resistentes ao intemperismo, é comum a presença de tipologias de minérios oxidados nas porções superficiais das jazidas, sob a forma de carbonatos e silicatos de zinco, chumbo, cobre e níquel; segundo Damasceno (2006).

A afinidade geoquímica entre zinco, cádmio, chumbo, prata e ouro determinam a acumulação conjunta desses elementos, com variações relativas de abundância. Pode-se encontrar em jazidas de chumbo e zinco e vice-versa associados aos minerais de cádmio, prata e ouro.

Os minérios de zinco são predominantemente encontrados na forma de sulfetos, como exemplo, esfalerita, associada com outros minerais, tais como galena, pirita, calcopirita, entre outros. Em minas de zinco no Brasil, mais especificamente em Minas Gerais, existem duas tipologias: na Mina de Vazante, ocorre minério oxidado nas porções superficiais, podendo ser

adotado rota hidrometalúrgica para extração do metal. Já na mina de Morro Agudo, Paracatu, ocorrem esfalerita e galena, que necessitam rota diferente para extração do metal, segundo Monteiro *et al.* (2006).

A região de Vazante - Paracatu em Minas Gerais apresenta variados tipos mineralógicos de zinco. Altos teores de zinco foram encontrados na forma de silicato; em ricos depósitos encontrou-se zinco como sulfeto e carbonato. Ainda em Minas Gerais, no município de Porteirinha, o depósito salobro da CMM - Companhia Mineira de Metais apresentou um depósito de 8,3 milhões de toneladas de minério na forma de sulfeto com teor médio de 7,12% de zinco e chumbo; conforme Penna *et al.* (1994).

Jazidas de zinco ocorrem em ambientes sedimentares e vulcanogênicos. Mineralizações do primeiro tipo são características dos USA, enquanto as vulcanogênicas podem ser encontradas na Austrália.

As reservas mundiais estimadas em 460 milhões de toneladas de zinco estão localizadas na China (20%), USA (19%), Austrália (17%) e Canadá (6,7%), dentre outros países. As reservas brasileiras perfazem cerca de 1% do total mundial.

A extração de minério de zinco no Brasil era feita pela CMM - Companhia Mineira de Metais, hoje grupo Votorantim; nas minas de Vazante e de Morro Agudo.

Em 2003 o consumo aparente de zinco foi de 218.000ton de metal. A importação de zinco SHG (*Special High Grade*), zinco metálico com alto teor de, 99,995% de pureza, e de manufaturados, foi de 28.000ton No mesmo ano foi registrado exportação de 67.900ton, segundo Damasceno (2006).

4.2 – Aplicações e consumidores de zinco

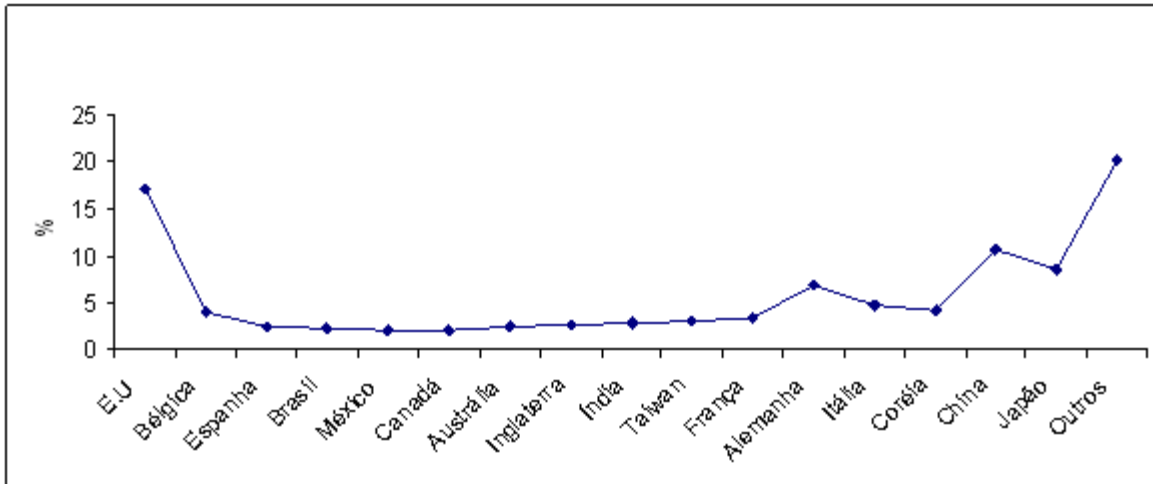
A busca pela ampliação do mercado tem levado as empresas que atuam no setor metalúrgico, a incentivar a diversificação das aplicações do zinco no Brasil. Eficiente anticorrosivo, o zinco

amplia a vida útil de estruturas metálicas, permitindo a utilização racional dos recursos naturais. Como exemplo, a galvanização de chapas e telhas, por imersão a quente. Este processo, embora seja um dos mais tradicionais do setor de metalurgia, é o que oferece melhores resultados. Existe o processo por deposição eletrolítica, porém é um processo caro. Esta iniciativa, bem como a aplicação da técnica de galvanização em peças metálicas utilizadas em obras públicas, indústria automobilística e em residências, são exemplos de como a utilização do zinco pode ser ampliada.

Outra aplicação do zinco ocorre no setor do agronegócio. O zinco é também utilizado na indústria de fertilizantes, trazendo benefícios para a safra agrícola. Nesta linha, é muito comum a utilização do sulfato de zinco.

O principal uso do zinco metálico é na galvanização onde o uso responde a 47% do consumo mundial. A propriedade de ser um anticorrosivo se deve ao fato do zinco ser facilmente oxidado. Na presença de umidade forma uma camada de óxido ou de carbonato protegendo a superfície, segundo Feneau (2002). Além disso, o zinco é matéria-prima para ligas metálicas como latão e bronze que respondem a 20% do consumo, além de ser utilizado em pigmentos, pilhas secas e outros usos diversos.

Conforme BDMG (2007), as reservas (medidas e indicadas) de minérios de zinco estão distribuídas por cerca de quarenta países e são da ordem de 460 milhões de toneladas. A China possui cerca de 20% das reservas mundiais, sendo seguida pelos Estados Unidos (19,6%), Austrália (17,4%), Cazaquistão (7,6%) e Canadá (6,7%).



Fonte: WBMS (série história 1992/95) e World Metal Statistics (abr./98).

Figura 4.1 - Maiores consumidores mundiais de zinco (mil ton)

Conforme Figura 4.1, entre os anos de 1992 e 1997 houve um aumento gradativo no consumo mundial de zinco, sendo os maiores consumidores os EUA, China e Japão. O Brasil, nesta época, em termos de consumo, estava no mesmo patamar que o México e Canadá.

Outros países como China, Itália e Coreia do Sul apresentaram significativo crescimento no período 1992 a 1997, com taxa média anual de 4,3% ; 3,7% e de 3,2%, respectivamente. Os Estados Unidos também evoluiu 4,3% no período, enquanto Japão e Alemanha apresentaram reduções de consumo de 4,1% e de 1,0% , respectivamente (BNDS, 1998).

A demanda mundial de zinco contabilizou um crescimento anual médio de 4,2% no período 2001-2006. Mais uma vez, a China foi o fator decisivo deste mercado, ao incrementar sua participação no consumo global de zinco de 17,0% (em 2001) para 29,9% (em 2006). As perspectivas da demanda mundial do zinco continuam satisfatórias, sendo prevista a manutenção do ritmo de crescimento anual médio de 4,2% ao longo do período 2006-2010 (BDMG, 2007).

4.3 - Situação brasileira

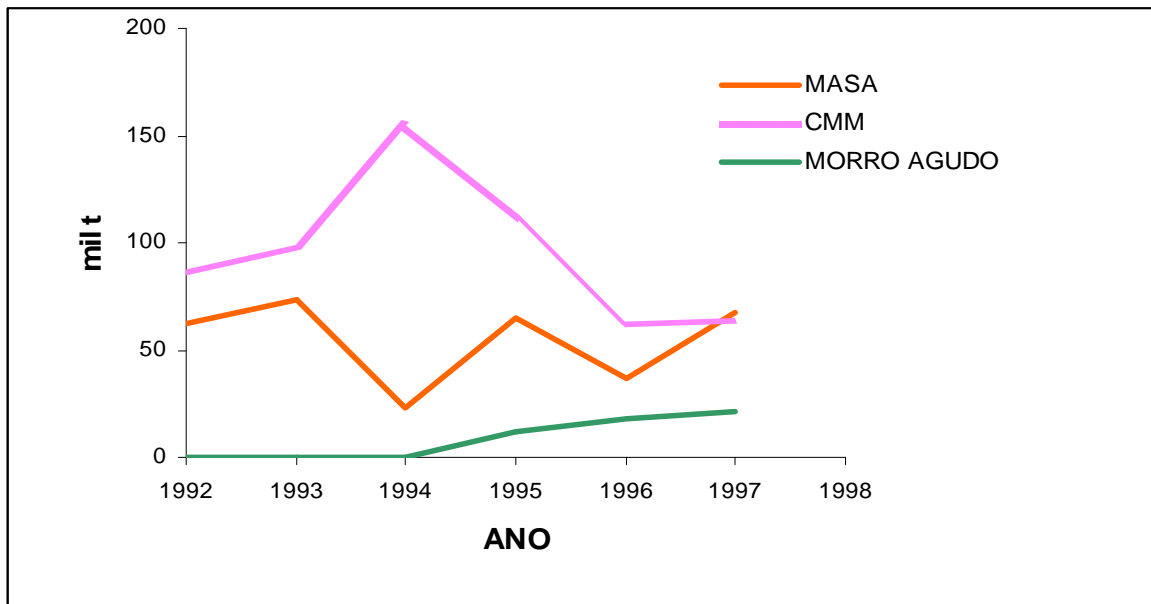
A produção brasileira de zinco contido em concentrado, apresentou crescimento médio de 8,1% no período 1992/95, mas, reduziu cerca de 0,5% ao ano, entre 1995/97, por força da queda na produção nos últimos dois anos. O concentrado nacional não é suficiente para atender à demanda das metalúrgicas, exigindo por parte destas, importações periódicas de concentrado de zinco (BNDES, 1998).

As reservas brasileiras totalizam 6,2 milhões de toneladas, o equivalente a tão-somente 1,3% do total global. As reservas medidas e indicadas de zinco são fortemente concentradas em Minas Gerais (91%). Outros 7% das reservas encontram-se no Rio Grande do Sul (BDMG, 2007).

A Figura 4.2 apresenta a produção brasileira de zinco concentrado, no período 1992/97. A produção de concentrado de zinco, pelas três minas, Companhia Mineira de Metais, Minas de Morro Agudo e pela Areiense (Masa), em 1997, foi o total de 152,6 mil toneladas.

Em 2001, com novos investimentos, a Companhia Mineira de Metais aumentou sua produção de 115kt/ano para 160kt/ano. O foco da expansão foi o circuito do concentrado silicatado e uma nova eletrólise, segundo Martins (2002).

Conforme apresentado na Figura 4.2, a empresa Masa ou Areiense produziu em torno de 50 mil ton/ano de zinco de 1992 a 1997, cerca de cinco vezes mais que o produzido pela empresa Morro Agudo. Por outro lado, a Cia. Mineira de Metais nesse período produziu cerca de onze vezes mais zinco do que a empresa Masa. A quantidade total de zinco produzido por essas empresas nesse período atingiu 891 mil ton.



Fonte: BNDES (1998).

Figura 4.2 - Produção de zinco no Brasil de 1992 a 1997

Em 2007, a Votarantim Metais Zinco, empresa do Grupo Votarantim, foi a única produtora integrada (mina/metalurgia) de zinco do país. No âmbito das operações brasileiras da empresa, todas as unidades estão localizadas em Minas Gerais, sendo duas minas (Vazante e Morro Agudo) e duas plantas metalúrgicas (Três Maria e Juiz de Fora). A produção de concentrado de zinco, em termos de metal contido cresceu de 111 mil toneladas, em 2001, para 171 mil toneladas, em 2005. Na ocasião, a produção brasileira representou 2,4% do total mundial. Como o Brasil é importador líquido de concentrado de zinco, foi possível produzir 266 mil toneladas de zinco metálico em 2005. Dados preliminares apontam que a produção de concentrado de zinco cresceu 8,5% em 2006 comparativamente ao ano anterior (DNPM, 2007).

A reativação da antiga Mineração Areiense SA (MASA), comprada pela Votorantim já estava nos projetos da empresa em 2007.

4.4 - Produção, exportação e importação de zinco

A produção de concentrado no Brasil ainda é insuficiente, conforme mostra a Tabela 4.1 abaixo, mostrando a importância da recuperação dos metais nos processos. A tabela apresenta um ligeiro aumento na produção interna ao longo dos anos, e em 1996 teve uma diminuição na produção, aumentando a demanda na importação.

De uma forma geral, o crescimento da produção de zinco no Brasil deverá ser marginal. Ademais, é muito provável que as atividades – em particular de metalurgia – continuem concentradas em Minas Gerais. Considerando os projetos já anunciados, a produção brasileira de concentrado de zinco em 2010, comparativamente a 2006, deverá contemplar um aumento de 10%. No final da década, Minas Gerais será responsável por 92% da produção brasileira de concentrado de zinco (BDMG, 2007).

A produção de concentrado de zinco, em termos de metal contido cresceu de 111 mil toneladas, em 2001, para 171 mil toneladas, em 2005. Na ocasião, a produção brasileira representou 2,4% do total mundial. Como o Brasil é importador líquido de concentrado de zinco, foi possível produzir 266 mil toneladas de zinco metálico em 2005. Dados preliminares apontam que a produção de concentrado de zinco cresceu 8,5% em 2006 comparativamente ao ano anterior (DNPM, 2007).

Tabela 4.1 - Relação da produção e importação de concentrado zinco durante os anos de 1992 a 1997.

Ano	Produção mil ton	Importação mil ton	Total
1992	149,0	63,0	212,0
1993	171,8	61,4	233,2
1994	177,6	58,6	236,2
1995	188,5	68,3	256,8
1996	117,3	110,8	228,1
1997	152,6	110,0	262,6

Fonte: BNDES (1998).

Em se tratando do zinco primário, observa-se na Tabela 4.2 a diminuição, nas exportações de zinco metálico, de 1992 a 1997. Paralelamente, ocorreu uma queda brusca na importação em 1996. As exportações sofreram redução para atender às necessidades do mercado interno, face à queda das importações.

O consumo de zinco atingiu 164,6 mil ton, em 1997, com crescimento de 47% no período 1992/97, com taxa média anual de 8,0% ao ano.

Tabela 4.2 - Relação (produção e importação) x (exportação e consumo).

mil ton/ano	Produção	Importação	Exportação	Consumo Aparente
1992	180,7	8,9	77,6	112,0
1993	194,1	12,0	70,6	135,4
1994	200,1	11,2	59,6	151,7
1995	196,2	37,5	51,8	181,9
1996	186,3	4,0	49,8	140,5
1997	185,7	3,4	24,5	164,6

Fonte:BNDS (1998).

Em 1998 a 2000 cresce no Brasil a demanda do metal zinco com a modernização da siderurgia e incremento na produção de chapas galvanizadas.

4.5 - O preço do zinco

Em 1997, os preços do zinco, comandado pela LME (*London Metal Exchange*), bolsa de Londres, atingiram o patamar de US\$ 1.100/t ao ano.

O preço deste metal está diretamente relacionado com o dólar e o LME. Para os produtos fabricados a partir deste metal, pode-se calcular multiplicando a média da LME da semana pelo dólar pela taxa financeira e frete e dividindo pelo imposto ICMS (imposto sobre

circulação de mercadorias e serviços). Como exemplo, o preço do sulfato de zinco heptahidratado em 13 de novembro de 2008 é de R\$ 1,55 por kilo.

O custo total do zinco metálico é formado pelo preço do concentrado acrescido do custo de transformação na metalurgia (*Treatment Charge* - TC). O TC é calculado de acordo com fórmula contratual em função dos custos de tratamento, da variação do preço LME do zinco e dos teores de zinco e outros metais contidos. (BNDES, 1998).

4.6 - Propriedades do zinco

Uma das principais propriedades do zinco é que se trata de um metal maleável sendo que esta propriedade física lhe confere facilidade de moldagem e de trabalho mecânico. Algumas das propriedades deste metal estão sendo apresentadas na Tabela 4.3:

Tabela 4.3 - Algumas propriedades do elemento zinco.

Nome	Zinco
Número atômico	30
Símbolo Químico	Zn
Massa Atômica	65,39
Eletronegatividade Pauling	1,65
Absoluta	4,45 eV
Eletroafinidade	9 kJ mol ⁻¹
Carga Nuclear Efetiva	4,35 Slater
Raio covalente	125 ppm
Energias de Ionização	Zn - Zn ⁺ : 906,4 kJ/mol
Origem	Natural
Estado Físico	Sólido
Densidade [298K]	7133 kg.m ⁻³
Rede Cristalina	hexagonal de empacotamento compacto tetragonal
Propriedades Termodinâmicas	Ponto de Fusão: 699 K Ponto de Ebulição: 1180 K
Condutividade Elétrica [298K]	1,69x10 ⁺⁰⁷ Ohm ⁻¹ .m ⁻¹
Condutividade Térmica [300K]	116 W m ⁻¹ .K ⁻¹
Calor	Fusão 6,67 kJ mol ⁻¹ Vaporização 115,3 kJ.mol ⁻¹
Atomização	131 kJ mol ⁻¹
Valência	+2
Caráter	Anfótero

Fonte: Dana's, 1973.

4.7 - Principais minerais e minérios

No Brasil, é freqüente a presença dos minérios Esfalerita e Willemita. A esfalerita é normalmente encontrado associado a outros metais como Pb, Ag e Fe (JESUS, 2001).

Esfalerita (ZnS) = 67% de Zn

Heminorfita (Zn₄Si₄O₄(OH)₂ H₂O) = 54,2% de Zn

Smithsonita (ZnCO₃) = 52,0% de Zn

Hidrocincita (Zn₅ (OH)₆ (CO₃)₂) = 56,0% de Zn

Hidrocincita (Zn₅(OH)₆ (CO₃)₂) = 56,0% de Zn

Zincita (ZnO) = 80,3% de Zn

Willemita (Zn₂SiO₄) = 58,5% de Zn

4.8 - O processo hidrometalúrgico

A mundial demanda de metais requer estudo intenso para extração de metais. A extração de zinco pode ser por rota pirometalúrgica ou hidrometalúrgica. Esta última é muito importante do ponto de vista econômico (Abdel-Aal, 2000).

No Brasil, as principais aplicações de processos hidrometalúrgicos são representadas pela extração de minérios de alumínio, ouro, níquel e zinco (minérios silicatados e sulfetados).

O processo hidrometalúrgico de obtenção do zinco pode ser dividido em etapas, chamadas de operações unitárias. Cada uma dessas etapas contribui com as modificações das propriedades das matérias-primas resultando em benefícios á etapa hidrometalúrgica subsequente.

As principais operações unitárias no processo hidrometalúrgico são:

- ✓ Preparação; onde são realizadas algumas modificações da matriz original, como granulometria, porosidade, composição, teor, natureza química, entre outras;
- ✓ Lixiviação que pode ser obtida de duas formas:
 - a- Através de soluções ácidas, básicas ou complexantes
 - b- Através da biolixiviação, que é uma técnica de oxidação a partir de microrganismos;
- ✓ Purificação (precipitação, adsorção em carvão ativado e extração por solventes) para purificação da solução produzida na lixiviação através da separação de elementos indesejados e a concentração da solução do metal de interesse;

Recuperação do metal (precipitação, cristalização ou forma metálica - solução enriquecida nesse caso, utilizando a fase aquosa, novamente no processo como substituição de água, por exemplo).

Conforme Fluxograma 4.3, pode ser necessário uma fase de tratamento da solução enriquecida com o metal de interesse. Em alguns casos após a separação S/L, pode ser necessário um tratamento da solução para retirar as impurezas para posteriormente ocorrer a recuperação do metal. Um tratamento do licor envolve processos tais como precipitação, adsorção em carvão

ativado ou em resinas poliméricas de troca iônica e extração por solventes. No caso do trabalho apresentado não será necessária esta etapa.

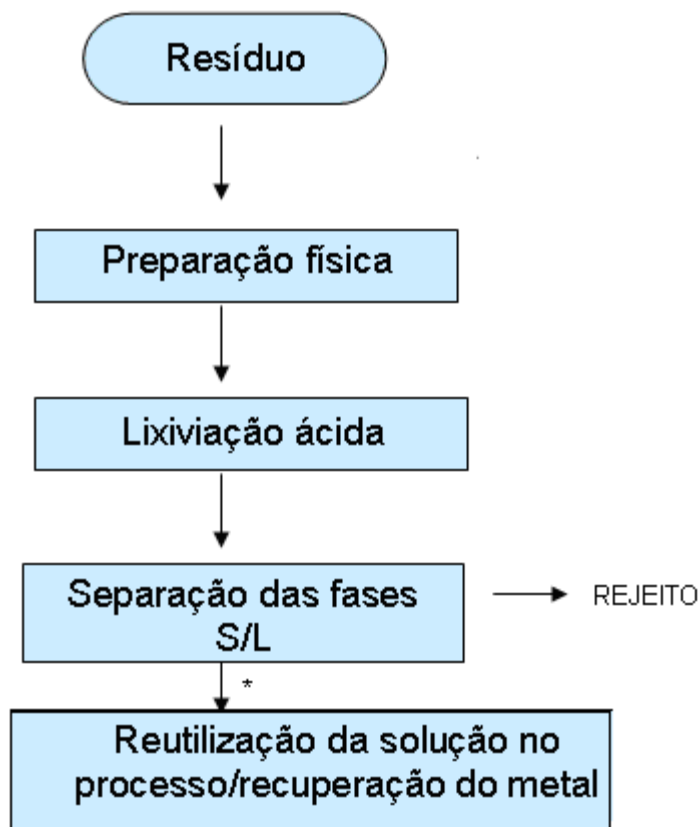


Figura 4.3 - Fluxograma das etapas principais de um processo hidrometalúrgico (Ciminelli, 2006).

4.8.1 - Lixiviação e o agente lixiviante

Na etapa de lixiviação deve-se escolher o melhor agente lixiviante. Para lixiviação de zinco, Dimanche *et al.* (1983) investigaram a lixiviação do óxido de zinco com H_2SO_4 , H_2SO_3 , $NaOH$, e NH_4OH e observou que quando a matéria prima é rica em óxido de ferro a lixiviação é mais efetiva com $NaOH$ comparada ao H_2SO_4 e menor com NH_4OH .

O ácido sulfúrico é o agente de formação de sulfatos e da sulfonação, mas seu emprego se deve principalmente mais frequentemente por ser um ácido inorgânico bastante forte, dibásico

e suficientemente barato. O maior emprego isolado do ácido sulfúrico é na fabricação de fertilizantes. O ácido a 60° Bé é usado para obtenção de sulfatos de amônio, de cobre, de magnésio, de zinco etc. A denominação grau Baumé (°Be) é utilizada comercialmente para indicar a concentração do ácido sulfúrico. Essa grandeza é definida a partir da gravidade específica a 60°F em relação à água na mesma temperatura da solução aquosa do ácido sulfúrico. A escala Baumé só pode ser usada para soluções aquosas de ácido sulfúrico de concentração inferior a 93,19%, concentração correspondente a uma gravidade específica máxima de 1,8354 e a 66°Bé o que se deve ao fato de a densidade das soluções acima desta concentração não ter comportamento regular, uma vez que passa a ser decrescente (Qaonline, 2008).

Na lixiviação de sulfetos de zinco, é necessário realizar a oxidação do metal para obter uma lixiviação eficiente. O estudo da lixiviação química de sulfetos se tornou cada vez mais interessante para empresas que extraem o minério. Há diversos estudos na literatura relacionados a esse processo. (Babu *et al.*, 2002; Aydogan *et al.*, 2005) Babu *et al.* estudaram a lixiviação em diversos extratores tais como lixiviação em meio ácido: sulfúrico, clorídrico, nítrico e perclórico, em meio alcalino: amônia e em presença de sais, como sulfato ou cloreto férrico, ou com persulfato de amônio, sódio e potássio. Ainda em se tratando de sulfetos de zinco, outra possibilidade seria a biolixiviação, mas não foram encontradas muitas referências a aplicação industrial de biolixiviação aplicadas a sulfetos de zinco. Harvey *et al.* (2002) obtiveram um rendimento de 95,2% zinco extraído num estudo por biolixiviação em escala piloto.

É interessante observar que o zinco pode ser extraído por diferentes agentes lixiviantes de acordo com a origem do material. Por exemplo, a recuperação de zinco, em materiais contendo zinco e ferro, foi realizada por lixiviação com ácido sulfúrico e no final do processo foi realizado ajuste de pH entre 3,0 e 5,5. Pó de zinco foi adicionado na solução lixivante para precipitar outros metais presentes. O zinco foi então extraído com uma solução de dialquil ácido fosfórico em solvente orgânico e posteriormente separado do solvente por meio de ácido sulfúrico. O zinco foi recuperado na forma metálica (eletrolise) ou como sulfato de zinco (cristalização). O ferro presente permaneceu insolúvel na forma de hidróxido. Ainda foi

demonstrado que, para uma lixiviação mais eficiente e rápida, deve-se usar, preferencial pH baixo na maior parte do processo, pH entre 0 e 3 (Reinhardt *et al.*, 1978).

4.8.2 - Técnicas de lixiviação

Dentre as técnicas de lixiviação encontram-se a tanque pachuca, a dump e a vat.

De acordo com Andrey (1980), tem-se:

- a) lixiviação de tanque pachuca: técnica caracterizada por utilizar uma poupa com relação líquido / sólido elevada, pelo sopro de ar comprimido o que proporciona agitação e, se for útil, também oxidação;
- b) dump: o material a ser lixiviado é levado a uma piscina artificialmente preparada com chuveiros de solventes e tubos perfurados no fundo para a retirada da solução. O tempo de lixiviação neste caso é da ordem de semanas ou meses;
- c) vat: lixiviação feita num recipiente adequado, percolando o solvente através de minérios existentes em vários desses recipientes, em série e num esquema contínuo de contracorrente.

Diferentes técnicas de lixiviação foram testadas por Dutra (2005), dentre elas: lixiviação alcalina para dissolução do zinco presente; lixiviação por agitação convencional; lixiviação por pressão e lixiviação por agitação ultra-sônica. A influência da temperatura e concentração de hidróxido também foi avaliada. A recuperação de zinco foi elevada de 12% para 74% depois de 4h de lixiviação à temperatura de 90°C e com concentração de hidróxido 6mol/L.

Outra técnica de lixiviação é a utiliza um sistema autoclave. Nesse caso tem-se uma lixiviação sob pressão podendo-se, assim, trabalhar com temperaturas acima do ponto de ebulição do solvente o que favorece a cinética. O ciclo de lixiviação nestes casos pode ser de poucos minutos até algumas horas (Collins *et al.*, 2004). A lixiviação sob pressão pode ainda ser

utilizada para tratar de concentrados de zinco, com teores mais elevados de impurezas, permitindo também tratar concentrados de granulometria fina, em atmosfera oxidante, obtida por meio da injeção de oxigênio.

4.8.3 - Lixiviação e porosidade do material

Um parâmetro que pode influenciar, o processo de extração facilitando a lixiviação, é a relação da difusão do agente lixiviante em material poroso. Mousavi *et al.* (2006), apresentaram simulação do movimento fluido em uma camada porosa para estudos de lixiviação. Neste trabalho foi mostrado detalhadamente o fenômeno de transferência de massa com a simulação numérica. Neste caso, a transferência líquido/gás no grânulo foi realizada em um único tamanho da partícula. O método do volume do fluido foi usado para determinar a distribuição da fração do líquido no reator. O resultado obtido sugere que a fase líquida seja controlada, principalmente, pela tensão superficial; a partícula induzida pela turbulência parece ter efeito insignificante. Os autores desenvolveram um modelo de investigação da hidrodinâmica para ajudar os processos de extração de metais realizados em reatores e mostraram a importância dos de parâmetros tensão superficial e porosidade na lixiviação.

4.8.4 - Lixiviação em diferentes materiais

O estudo da lixiviação de outras fontes de zinco, como sulfeto de zinco presente em concentrado, buscam determinar as condições ótimas de lixiviação em ácido sulfúrico. Para Çopur *et al.* (2004), as variáveis foram temperatura (13 - 55°C), percentual sólido/ líquido (0,1 - 0,3g. cm³), concentração do ácido sulfúrico (24,02 - 48,77%), tempo de reação (10 - 50min.), agitação de 300 - 800rpm. As condições ótimas encontradas foram 55°C, 0,1 g.cm³, 37,26% de ácido sulfúrico, 50min e 300rpm e a dissolução de zinco e cobre, nestas condições foram de 99%.

A reação química que expressa este processo de lixiviação é representada pela equação (2) (Dutrizac, 2005). Entretanto, a cinética desta reação é lenta na ausência de algumas espécies (metais) que ajudam na transferência do oxigênio. Destes metais, o ferro é o principal (Faria Filho, 2002).



Conforme Raghavan (1996), quando se deseja processar concentrados sulfetados de zinco (ZnS), a rota mais usada é a ustulação, lixiviação, eletrólise.

A extração de zinco, assim como de outros metais, pela técnica de lixiviação é apresentada por vários autores e em diferentes matrizes. Çopur *et al.* (2007), pesquisaram a separação e recuperação de metais como zinco, cádmio e chumbo em material contendo aproximadamente 70% dos óxidos destes metais, resíduo de sinterização de processo siderúrgico. A proposta foi usar a solução de dióxido de enxofre para auxiliar na extração do metal. As melhores condições apresentadas foram: volume da solução de 325ml, agitação de 600rpm, tempo de 6min., temperatura de 21°C e sólido/líquido 0,1g/mL. A separação zinco/cádmio envolve a precipitação de sulfeto de zinco em pH 6.

Duas técnicas foram combinadas por Souza *et al.* (2007), para extração do zinco. Foi apresentada a combinação da biolixiviação e lixiviação química, onde na primeira etapa, biolixiviação, todo o ferro é oxidado. A recuperação do zinco foi cerca de 35%, tendo atingido até 46% com a elevação do tempo de residência e redução de granulometria. Na etapa da lixiviação química foram estudados os efeitos das diferentes concentrações de ferro total, ferro III e ferro II, acidez, tempo de residência, percentual de sólidos. Foi possível observar que a concentração de ferro influenciou na extração de zinco para oxidação do sulfeto de zinco. Os resultados demonstraram que era possível promover a extração de zinco de até 97,5% sem recorrer aos processos convencionais completos de ustulação-lixiviação, lixiviação sob pressão, ou lixiviação atmosférica; processos estes de maiores custos operacionais e de investimentos. O melhor rendimento foi obtido quando se trabalhou com polpas com elevada acidez (181g/L de ácido sulfúrico inicial), temperatura a 90°C e granulometria do concentrado de até 93% passante em 20µm. A biolixiviação na forma de sulfeto, também, foi estudada por Danan (2003).

De acordo com Carneiro *et al.* (2005), na lixiviação da calcopirita, com soluções de íons férricos e íons cloretos, é possível observar que o material é muito refratário a processos

hidrometalúrgicos, devido à estabilidade estrutural de sua rede cristalina. Também, foi possível verificar que ocorre passivação do mineral diminuindo a taxa de reação. Foram fixados alguns parâmetros para realização dos testes de lixiviação: volume de solução 400mL, temperatura 95°C, densidade de polpa 5%, m/v, agitação magnética, tempo de 10 horas. Ainda, conforme Carneiro, a dissolução do cobre da calcopirita mostrou-se independente do pH. A presença de cloreto de sódio alterou a morfologia da camada do produto de lixiviação, o que ajudou a dissolução do metal. A análise superficial foi possível pelo método de adsorção de nitrogênio.

Em outro trabalho de Carneiro *et al.* (2007), a lixiviação da calcopirita foi avaliada na presença de cloreto de sódio e sulfato férrico em pressão atmosférica e 95°C, mostrando que o cloreto de sódio tem efeito positivo na lixiviação. A recuperação do cobre aumentou de 45% para 91%. Isso pode ser confirmado pela medida da área superficial e porosidade, mostrando que íons cloreto alteram a morfologia da calcopirita. Outros autores (Lu *et al.*, 2000) estudaram o efeito de íons cloreto na dissolução do mineral em soluções ácidas oxigenadas e concluíram que a presença de cloreto de sódio na solução lixivante, promoveu uma camada de enxofre poroso favorecendo a difusão dos reagentes através do filme de enxofre e a continuação da reação na superfície.

Em se tratando da lixiviação de minérios, melhorias e avanços na lixiviação também decorrem da necessidade de se adaptar os processos a minérios mais complexos, de baixo teor e, ao mesmo tempo cumprir as exigências ambientais que são cada vez mais rigorosas. A lixiviação em pilhas, restrita por vários anos a minérios de ouro e cobre, foi testada para a extração de outros metais (Svens, 2003).

Leclerc *et al.* (2003) apresentaram algumas dificuldades na extração hidrometalúrgica de zinco na forma ferrita de zinco. Inicialmente, pela lixiviação foi obtido 50% do total do zinco contido na amostra. Foi necessário antes da realização da lixiviação, destruir a estrutura da ferrita de zinco, pois nesta fase não é possível separar o zinco do ferro. Para tal a amostra foi tratada com cloreto férrico hexahidratado. Na primeira etapa o teste foi realizado em amostra sintética, e obtido 24% do zinco inicial. A técnica é baseada na troca de íons Cl^-/O_2^- . O

objetivo foi atingido em extração por 8h a 150° C e com proporção 1:10 de cloreto para cada mol da ferrita. Os mesmos autores em 2002 haviam apresentado um processo de lixiviação para recuperação de zinco e chumbo presentes em resíduo de forno elétrico a arco com a utilização de agente quelante, ânion nitrilotriacetato. Foi mostrado que é possível obter uma lixiviação total do óxido de zinco em 4 horas em temperatura ambiente, mas para lixiviar o zinco na forma de ferrita de zinco, foi necessário destruir o material com cloreto férrico hexahidratado a 150°C, por 8 horas.

Avaliando o tempo de lixiviação necessário para extração de 71,9% de zinco, resíduo de uma planta industrial de zinco na Turquia, que continha 12,43% de zinco e 15,51% de chumbo, foram necessários 120 minutos. As melhores condições de trabalho encontradas foram em temperatura de 95°C e 150 a 200g/L de ácido sulfúrico. A planta industrial citada, também conhecida por Çinkur, possui reservas do mineral carbonato de zinco (Rusen *et al.*, 2008).

Turan *et al.* (2004) apresentaram processo de lixiviação onde foi removido o zinco e posteriormente o chumbo por processo de lixiviação, sendo possível extrair 89% de chumbo em 200g/L de solução de cloreto de sódio à temperatura ambiente, durante 10 minutos e densidade de polpa 20g/L.

4.8.5 - Produção de sulfato de zinco heptahidratado

O principal processo de fabricação de sulfato de zinco heptahidratado, cuja matéria-prima é um zinco secundário (Feneau, 2002), resíduo proveniente do processo de galvanização. Esse processo usual gera um resíduo na etapa da filtração com um alto teor de zinco na forma de óxido de zinco e zinco metálico.

A entalpia de dissolução do sulfato de zinco heptahidratado em 100mL de ácido clorídrico 2mol/L a 298,15K, foi determinada por Di *et al.* (2005) encontrando-se $\Delta H^\circ = -(13129 \pm 0,013) \text{KJ/mol}$.

No processo de fabricação de sulfato de zinco utiliza-se um filtro prensa, onde o resíduo fica retido, figura 4.4.



Figura 4.4 - Filtro prensa utilizado no processo de fabricação de sulfato de zinco

Logo abaixo do filtro o material que cai é recolhido e colocado em outro reator para realização da lixiviação conforme os parâmetros que constituem esse estudo.

5- Parte Experimental

Neste capítulo são apresentados os procedimentos realizados para a caracterização do material de partida dos ensaios bem como aqueles relacionados às otimizações, destacando-se as técnicas utilizadas para a realização dos ensaios de lixiviação.

5.1 - Caracterização dos materiais

Antes da obtenção de uma amostra representativa para realização deste estudo, diferentes lotes gerados foram analisados separadamente para avaliar a variação do teor do zinco na geração deste resíduo, avaliando-se a variação do percentual do metal de interesse no mesmo.

Posteriormente, coletou-se uma amostra representativa à 12 toneladas de resíduo, formando um amostra de aproximadamente 8kg. O material foi secado em estufa a 80°C, durante 12 horas, e homogeneizado. Em seguida, na amostra bruta, sem separação de faixa granulométrica, foi realizada análise quantitativa de alguns elementos químicos presentes. Assim, foram separadas três faixas granulométricas diferentes por peneiramento a seco e determinou-se a concentração de zinco nas diferentes faixas granulométricas.

Após preparação física da amostra, determinou-se o teor de zinco inicial para realização dos testes de lixiviação. Em seguida à lixiviação o licor e a poupa foram separados por filtragem a vácuo obtendo-se do licor uma solução contendo o metal de interesse - zinco. Em ambas as fases, sólida e líquida, foram quantificados os teores de zinco. Separou-se a polpa (resíduo) de forma adequada para um estudo de disposição final a ser realizado futuramente.

Para a caracterização do material, antes da otimização do processo de lixiviação, foram utilizadas as seguintes técnicas analíticas: Espectrofotometria de Absorção Atômica, Espectroscopia de Difração de Raios-X, Microscopia Eletrônica de Varredura e B.E.T (*Brunauer, Emmett e Teller*).

5.1.1 - Análise granulométrica

A amostra utilizada neste trabalho foi seca em estufa a 80°C durante 12 horas, homogeneizada e quarteada. Foi feita a análise granulométrica por peneiramento a seco e a úmido, separando o material em três granulometrias diferentes (212-180µm, 180-150µm e 150-106µm) para os testes iniciais.

5.1.2 - Análise química quantitativa

Além do metal de interesse, outros elementos foram quantificados, antes do material ser lixiviado. Para abertura da amostra foi utilizada uma mistura de ácidos concentrados (ácido clorídrico e nítrico 3:1), v/v, por aproximadamente 2 horas. Os elementos químicos zinco, ferro, cobre, cádmio, chumbo, alumínio, magnésio, cálcio e manganês foram quantificados por Espectrofotometria de Absorção Atômica, com equipamento da marca Varian, modelo 50B, utilizando método padrão 3500 B - Zn seção 3111: absorção atômica (*Standard Methods, 1998*).

Para determinar as fases em que os elementos se encontravam, foi determinado o percentual de enxofre total e o percentual de enxofre sulfato. Na determinação dos sais solúveis, durante a extração, transferiu-se 20,0g (P1) da amostra e foram adicionados 100mL de água a uma temperatura de 80°C. Arrolhou-se o frasco com rolha de borracha e agitou-se continuamente, durante 10 minutos. Essa solução foi filtrada em papel de filtro faixa média (branca). O material foi recolhido em balão volumétrico de 500mL. O resíduo foi lavado com água quente até que o volume de 300mL fosse obtido. Antes de aferir o balão esperou-se que a solução atingisse temperatura ambiente. Para determinação, foi retirada uma alíquota de 100mL que foram transferidos para cápsula de porcelana previamente tarada a 105°C. Evaporou-se a solução em banho-maria. Secou-se a cápsula com resíduo em estufa a 105°C até massa constante e pesou-se (P2). Esfriou-se em dessecador e pesou-se com aproximação de 0,0001 g. O cálculo foi realizado multiplicando-se a massa de sais solúveis obtidos (P2) pelo fator da alíquota dividido pela massa inicial (P1) em gramas, segundo ABNT (1987).

5.1.3 - Análise mineralógica

A determinação qualitativa das principais fases mineralógicas presentes no material estudado foi feita por Espectroscopia de Difração de Raios-X, no equipamento *Shimadzu*, mod. XRD 6000, com um monocromador de grafite, intervalo (10 - 70) 2θ , *step* 0,01, contagem $30\mu\text{A}$, voltagem 40kV, equipado com tubo de Cobalto e filtro de Ferro.

5.1.4 - Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica que permite a obtenção de informações estruturais e químicas de amostras diversas. O objetivo dessa análise foi verificar as diferenças morfológicas e os principais componentes da amostra antes do ensaio de lixiviação. Por esta técnica é possível visualizar a superfície verificando a formação de cristais com aumento até de 900.000 vezes, sendo o aumento mais usual de 10.000 vezes.

A superfície dos resíduos de lixiviação foi analisada por um microscópio eletrônico de varredura (MEV), modelo JEOL JSM 501, combinado a um sistema de análise elementar semiquantitativa da dispersão de energia de raios-X (EDS). Para toda análise de superfície dos grãos da amostra, foi realizada uma análise de EDS, para imediata identificação dos elementos presentes na amostra. Na análise em microscopia eletrônica de varredura (MEV) é necessário trabalhar com um material bem fino, dessa forma a amostra foi pulverizada e, posteriormente coberta com uma camada de carbono para conduzir energia. Esse processo é denominado metalização da amostra. O carbono foi preparado em equipamento JEOL (*Jee -4c Vacuum evaporador*). A análise foi conduzida ao equipamento para selecionar pontos específicos da amostra e verificar a presença de alguns elementos químicos específicos, a técnica utilizada foi a *X - Ray Linescans*.

5.1.5 - Porosidade

O ensaio de porosidade foi realizado com o objetivo de verificar os valores de densidade, superfície específica, área superficial, tamanho de poros e microporos. Para tal, a amostra foi separada em três diferentes frações, 212-180, 180-150 e 150-106 μm , por peneiramento com adição contínua de água. A secagem das frações da amostra foi feita em estufa a 80°C.

Os parâmetros relacionados à porosidade e superfície específica foram determinados em equipamento *Scanning Electron Microscope*, numa voltagem de 20eV, marca *Quantachrome*, modelo Nova 1000. De acordo com a técnica B.E.T. desenvolvida por *Brunauer, Emmett e Teller*, o gás nitrogênio é adsorvido na superfície do sólido. A área e o volume dos microporos foram determinados pelo método DR (*Dubinin e Radushkevich*); o volume total dos poros foi determinado pelo método BJH (*Barrett, Joyner e Halenda*).

Os valores de área superficial e o volume dos micro poros foram determinados pelo *nitrogen adsorption-desorption isotherm*.

5.2 – Otimização de um processo de lixiviação de zinco a baixo custo

Após caracterização do resíduo, foram realizados vários ensaios de lixiviação. As condições experimentais estudadas foram:

- a) agitação mecânica (300 a 600rpm);
- b) concentração de ácido sulfúrico (0,5 a 2,0mol/L);
- c) densidade de polpa (5 a 20%);
- d) faixa Granulométrica (212-180 μm , 180-150 μm e 150-106 μm);
- e) tempo (10 a 300min.).

Durante o estudo de cada variável, foram mantidas constantes as condições que não estavam sendo analisadas, a saber:

Temperatura 80°C;

Concentração de ácido sulfúrico 1,0mol/L;

Densidade de polpa 10% (m/v);

Faixa Granulométrica 212-180 μ m;

O tempo e a agitação, como foram os primeiros parâmetros a serem avaliados, variaram no início dos testes.

Os parâmetros estudados na otimização da lixiviação nesse trabalho foram selecionados tendo em vista a aplicação em uma planta industrial. Com esse intuito, inicialmente foram reproduzidas as condições do processo de lixiviação da planta industrial da fabricação de sulfato de zinco heptahidratado, que serão apresentadas posteriormente, conforme Figura 5.1. Nesse fluxograma também é apresentada a etapa do processo onde é gerado o resíduo. Na seqüência, foram feitos ajustes preliminares, não rigorosos, nessas condições visando avaliar apenas aquelas que apresentavam maior rendimento na extração de zinco. Esses ajustes foram comparados com os encontrados na literatura antes da aplicação.

Os ensaios de lixiviação foram realizados em reator cilíndrico de vidro borossilicato, com 1L de capacidade, tendo um agitador mecânico de marca IKA, *Labortecchnik*, e um banho termostático *Unitemp* acoplado. A temperatura do sistema foi mantida constante após alguns testes realizados à temperatura ambiente.

A solução lixiviante de ácido sulfúrico foi preparada e 500mL foram transferidos para o reator cilíndrico de vidro. O pH da solução foi medido logo após adição da amostra, em pHmetro *Hanna Instruments*, modelo HI 931400, com eletrodo combinado *schott*, modelo L7137A. O composto de zinco foi adicionado ao reator quando a temperatura de 80°C foi alcançada. A partir de então, teve início a contagem do tempo de reação.

Para a obtenção da disponibilidade do metal foi escolhida a lixiviação química, solubilizando-se o zinco em ácido sulfúrico, por ser um agente lixiviante muito comum na produção de sulfatos, sob agitação constante e demais parâmetros controlados. Esse sistema demanda pouco investimento, aspecto fundamental para tornar o processo viável economicamente e menos agressivo ambientalmente (Turan, 2004).

Ao final do ensaio de lixiviação, filtrou-se todo o licor lixiviante foi filtrado quantitativamente. A polpa formada foi levada à estufa, a 65°C, para secar. Posteriormente, o resíduo sólido proveniente da filtração, foi aberto com uma mistura de ácidos concentrados (ácido clorídrico e nítrico, 3:1, v/v), por aproximadamente 2 horas. O elemento zinco foi determinado por Espectrofotometria de Absorção Atômica utilizando-se um equipamento da Varian, modelo 50B.

O percentual de extração de zinco foi determinado a partir do teor do metal na fase sólida da polpa. Algumas das alíquotas obtidas após ensaio de remoção do zinco foram separadas e analisadas para verificar a eficiência de remoção do metal de interesse, no final do processo realizando o balanço de massa.

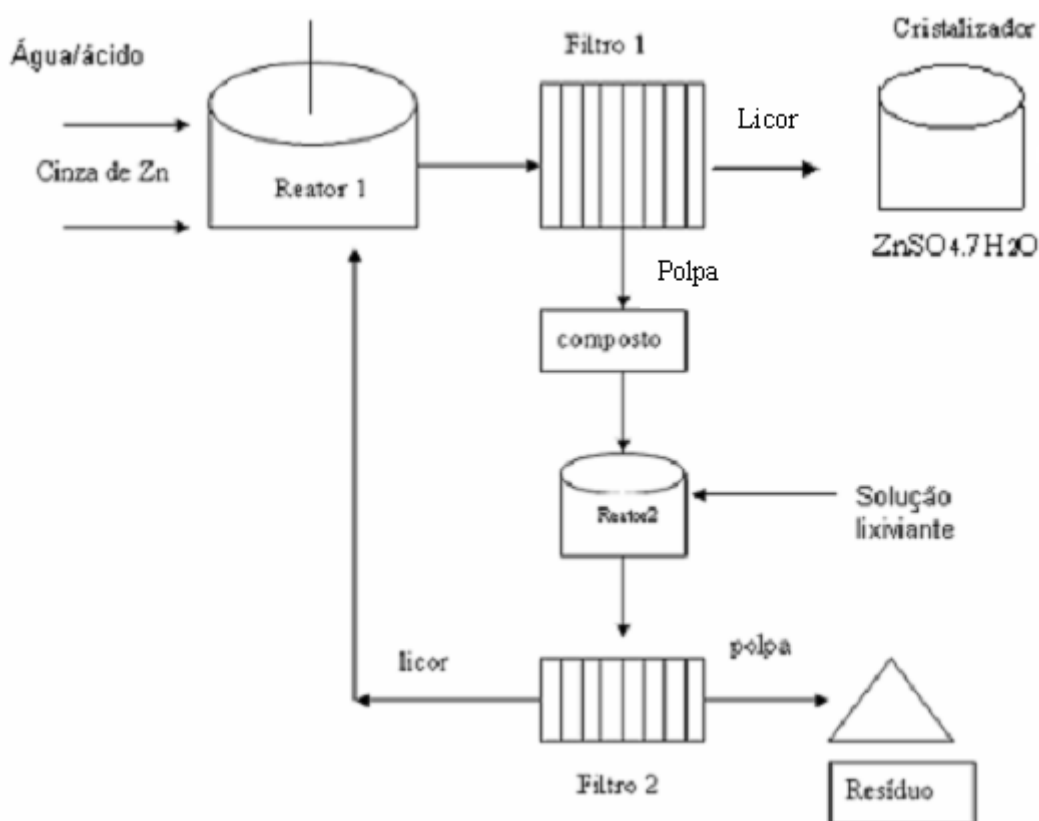


Figura 5.1 - Fluxograma do processo de recuperação do resíduo de zinco no processo de fabricação de sulfato de zinco

5.2.1 – Determinações preliminares das condições de lixiviação

Os ensaios de lixiviação foram realizados inicialmente através de um sistema constituído por agitador magnético. Os ensaios preliminares foram realizados à temperatura ambiente. Após verificar baixa extração, o sistema foi modificado; um reator em sistema fechado, acoplado a um agitador mecânico e adaptado a um controlador de temperatura para realização da lixiviação, foi utilizado conforme Figura 5.2..



Figura 5.2 - Agitador mecânico utilizado para realização do estudo dos parâmetros ideais de lixiviação

Para separação das fases após lixiviação realizou-se filtragem à vácuo. Para análise da polpa formada utilizou-se uma estufa para secagem do material. Antes de iniciar os ensaios foi selecionado o agente lixiviante para realização dos ensaios. Este foi selecionado com base nos agentes lixiviantes mais utilizados, mas também foi levado em consideração o uso do ácido sulfúrico no processo de fabricação de sulfato de zinco hidratado. Durante os ensaios de lixiviação os parâmetros avaliados foram a concentração do agente lixiviante (ácido sulfúrico), relação sólido e líquido, temperatura, agitação e tempo.

Com base na reprodução das condições aplicadas na planta industrial os parâmetros agitação, densidade da polpa e granulometria foram os pontos de partida. A primeira etapa do trabalho

foi realizada conforme o esquema da Figura 5.1, sendo que, foram feitos alguns ajustes das propriedades físicas, como umidade e granulometria.

Cada variável foi estudada isoladamente, mantendo-se constante todas as demais.

Entre as opções dos vários processos de lixiviação, a lixiviação química foi a escolhida por ser um processo relativamente barato quando se considerar o valor do agente lixiviante e os aparatos necessários. Segundo Andrade *et al.* (2002), a dissolução seletiva dos óxidos não ferrosos, em meio ácido ou alcalino, é possível adotando rota hidrometalúrgica.

A etapa de lixiviação consistiu na dissolução seletiva do metal de interesse, por meio do contato do sólido com uma fase aquosa contendo ácido sulfúrico, em conformidade com outros trabalhos citados na referencial teórico, e que também utilizaram esta solução ácida para extração do zinco como agente lixiviante em condições variadas de pressão e temperatura.

O cálculo para determinar o percentual de extração foi efetuado empregando-se a fórmula:

$$\% \text{ Ext.} = \frac{(\text{massa de entrada} \times \% \text{ Zn}) - (\text{massa de saída} \times \% \text{ Zn})}{\text{Massa de entrada} \times \% \text{ Zn}} \times 100$$

5.2.2 - Influência da agitação

O ponto de partida para avaliar a agitação foi a prática realizada na produção de fabricação de sulfato de zinco heptahidratado. Como no processo de fabricação onde é gerado o resíduo a agitação é de 30rpm, partiu-se desta agitação até 300rpm. Verificou-se em testes preliminares que o aumento da agitação é diretamente proporcional à extração. Posteriormente, realizaram-se ensaios com base na literatura que apresentam uma agitação mais elevada, na faixa de 400 a 600rpm.

5.2.3 - Influência da concentração do agente lixiviante

Ensaio de lixiviação do zinco foram realizados variando-se a concentração do ácido, com o objetivo de avaliar qual seria o consumo necessário do agente lixiviante na dissolução do zinco, evitando gastos desnecessários. Para essa etapa de lixiviação foram preparadas soluções do agente lixiviante nas concentrações 0,5; 0,75; 1,0 e 2,0mol/L.

Além de água destilada, foram utilizados para essa etapa, os reagentes:

- Ácido sulfúrico P. A.
F. Maia Indústria e Comércio Ltda
- Sulfato férrico P. A.

Labsynth Produtos para Laboratórios Ltda.

5.2.4 - Influência da concentração de polpa

Como ponto de partida para este parâmetro, tomou-se a densidade retratada na literatura para lixiviação de sulfeto de zinco. Çopur *et al.* (2007), trabalharam com a faixa de 10 a 30% para densidade da polpa.

5.2.5 - Influência da granulometria

Primeiramente a amostra foi seca em estufa a 80°C por 6 horas e em seguida foi separada, em três faixas granulométricas, 212-180µm, 180-150µm e 150-106µm por peneiramento seco. Para análise da porosidade as amostras foram peneiradas a úmido e, posteriormente, secas em estufa a 50 °C por 06 horas.

5.2.6 - Influência da adição de agente oxidante

Na literatura são apresentados vários trabalhos sobre a lixiviação de sulfetos de zinco. Apesar da improbabilidade desta fase estar presente no material estudado, realizou-se um teste com

adição de um agente oxidante para verificar a influência do mesmo sob a extração e para comprovar a ausência de sulfeto zinco. Para tal, utilizando ferro III como agente oxidante, foram preparadas soluções contendo essa espécie a partir do sulfato férrico - $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$.

5.2.7 - Avaliação da extração em temperatura ambiente e a 80°C

Com base na literatura foi observado que vários trabalhos apresentaram a temperatura ideal para lixiviação de zinco, próxima aos 80°C. Poucos autores tiveram que trabalhar em temperatura acima dos 90°C, partiram de minerais (Carneiro *et al.*, 2005 e Souza, 2007).

Para os testes de lixiviação sob temperatura mantida em 80°C, o sistema foi bem vedado para evitar evaporação e utilizado um banho termostático. Ao final do ensaio, observou-se uma pequena perda de massa considerada desprezível.

Um teste foi realizado sob temperatura ambiente para avaliar o comportamento da extração do zinco sem o custo de manter uma temperatura específica. Esperava-se que após ajustados os demais parâmetros, a adição de temperatura fosse desnecessária. Ainda, levou-se em consideração que se a extração ocorresse nos primeiros minutos, como a reação em si é exotérmica a temperatura se tornaria mais uma vez inútil.

5.2.8 - Influência do tempo de extração

Para determinação do tempo de reação com máxima extração de zinco foram retiradas alíquotas de 2mL em intervalos de tempo de 15 minutos, inicialmente, e posteriormente em intervalos de tempo maiores. O estudo foi acompanhado durante 5 horas.

5.3 - Lixiviação com condições otimizadas

Todos os testes de lixiviação, desde os preliminares, foram realizados no laboratório NVMM - Núcleo de Valorização de Materiais e Minerais, da UFOP.

Após a otimização de cada parâmetro na lixiviação do zinco, uma nova amostra do processo foi retirada e colocada sob as condições determinadas neste trabalho, para verificar o percentual de extração e o balanço metalúrgico.

6- Resultados e Discussão

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados provenientes dos ensaios de otimização da lixiviação, no resíduo a ser lixiviado, polpa e licor gerados após ensaios.

6.1 - Caracterização dos materiais

6.1.1 - Análise granulométrica

A primeira etapa, de preparação e ajuste de algumas propriedades físicas do resíduo se faz necessárias antes da etapa de lixiviação. A amostra estudada apresentou umidade em 18%. Na análise granulométrica foi observado que quase 50% da amostra encontrava-se em faixa maior que 1mm, apresentando uma distribuição irregular no seu tamanho de partículas. Visando uma melhor eficiência na separação das faixas granulométricas, o material passou-se o material por etapa de cominuição para posterior peneiramento. Com o objetivo de verificar o teor de zinco em diferentes faixas granulométricas, analisou-se o teor desse elemento presente nas faixas granulométricas separadamente (Tabela 6.1).

Tabela 6.1. – Teor de zinco em diferentes granulometrias sem pulverização da amostra.

Abertura (mm)	% Zn
0,045	14,62
0,150	14,27
0,180	14,89
0,250	14,53
0,500	14,74
0,600	15,19
0,850	15,42

A Tabela 6.1 mostrou que teor de zinco nas diferentes faixas analisadas não varia mais que 1,15%, sendo uma boa opção a lixiviação do material na granulometria em que se encontrava. Entretanto, a redução no tamanho da partícula auxilia na remoção do metal, sendo necessária, para um maior rendimento da reação, a redução e seleção de algumas faixas granulométricas do material de partida o que aumentaria a área de contato do metal de interesse com o reagente (Souza, 2007). Com base nessas informações, optou-se por trabalhar em faixa granulométrica 212-180 μm , realizando os testes com o material em granulometria mais próxima possível a do resíduo, uma vez que a concentração de zinco é praticamente a mesma independente da faixa granulométrica e considerando que a redução granulométrica envolve custo.

6.1.2 – Análise química quantitativa

Foi realizada análise química de alguns metais em diferentes lotes do resíduo antes da realização dos ensaios de lixiviação. O objetivo de se analisar vários lotes antes de fazer uma amostragem final para realização dos testes foi verificar como varia a concentração do metal de interesse. A faixa de composição é apresentada na Tabela 6.2.

Tabela 6.2 - Faixa da composição do resíduo de zinco.

Elemento	Faixa de composição (% em peso)
Zn	12,0 - 21,0
Pb	0,5 - 3,5
Fe	1,0 - 3,0
Al ₂ O ₃	8,0 - 14,0
SiO ₂	11,0 - 20,0

Posteriormente, o resultado da análise química da amostra separada para realização dos testes, apresentou zinco, alumínio e sílica em um percentual consideravelmente alto, como mostra a Tabela 6.3. Interessante observar a relação do teor de enxofre total e enxofre sulfato, mostrando que não se trata da lixiviação de minério de zinco como sulfeto.

Tabela 6.3 - Análise da amostra bruta, sem separação de faixa granulométrica.

Parâmetro	Resultado (%)
S total	10,06
S sulfato	9,23
Umidade	18,0
Zn	15,97
Pb	3,00
Fe	1,26
Mg	0,35
Cr	0,03
Cd	0,001
Cu	0,001
Ti	0,4
P	0,06
Mn	0,05
Al	3,90
K	0,26
SiO ₂	10,95

Com a análise do teor de enxofre total e o enxofre sulfato, é possível verificar que praticamente todo o enxofre presente no material está na forma de sulfato indicando que a maior parte destes metais está nesta fase. Logo, enxofre presente na forma de sulfeto não estaria presente nesta material. Também, correlacionando os resultados obtidos na Tabela 6.3 com difratograma de raios-X apresentado pela Figura 6.1, pode ser confirmado por métodos diferentes que a maior parte do zinco presente nesta amostra já está na fase sulfato de zinco. O enxofre teórico calculado, ou seja, o máximo de enxofre que é possível de se encontrar em um sulfato de zinco heptahidratado é 11,13% e encontrou-se na amostra 10,06%, sendo que quase o total deste está na fase sulfato uma vez que o teor encontrado para enxofre sulfato foi de 9,23%. Assim, 91,75% do enxofre total estão na fase sulfato. Isso implica em dizer que possivelmente pode-se encontrar o zinco presente no resíduo em fase que facilita o processo

de extração. No primeiro momento, este resultado não era esperado, uma vez que o processo em que dá origem ao resíduo já é com o objetivo de formar sulfato de zinco e como ficou retido no filtro prensa, esperava-se que havia alguma fase de zinco ainda na forma de óxido do metal.

6.1.3 – Análise mineralógica

Esta análise foi realizada com o objetivo de descobrir em quais fases encontrava-se o elemento de interesse.

A análise de raios-X foi realizada na amostra em granulometria 212-180 μ m que conforme Figura 6.1, observa-se nesta fase a presença de metais sulfatados e o elemento de interesse também na fase sulfato, caracterizado pelos picos identificados como B e G. O zinco aparece em três formas diferentes, óxido, sulfato e óxido de alumínio e zinco caracterizados pelos picos identificados como B, C e F. A presença destes elementos foram confirmados pela análise na microscopia eletrônica de varredura através do espectro EDS. A fase sulfato de zinco pode ser confirmada considerando que a fase sulfato é solúvel em água. Assim, como se conhecia o teor de zinco inicial, o material foi solubilizado e quantificou-se novamente o teor de zinco.

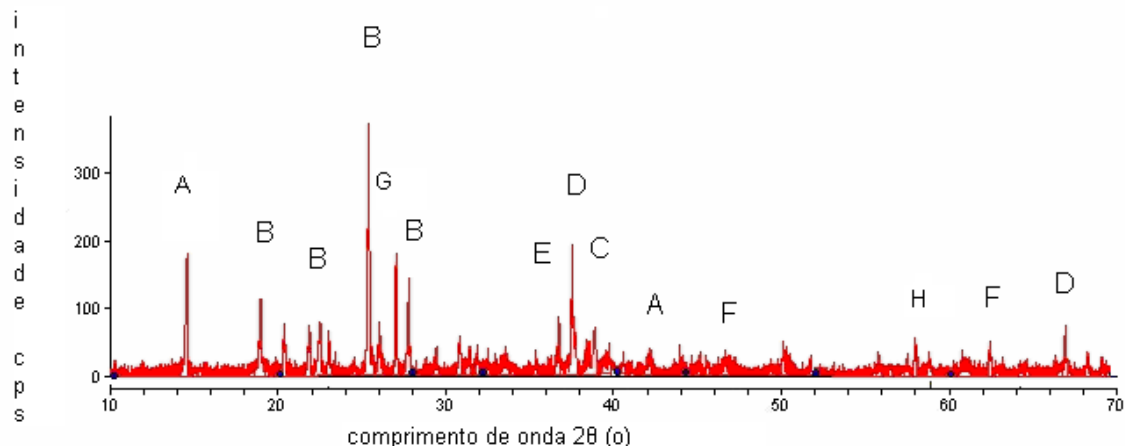


Figura 6.1 - Difratoograma amostra inicial: A - SiO_2 , B - $\text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, C - ZnO , D - Al_2S_3 , E - SiS_3 , F - $\text{Zn}_4\text{Al}_2\text{O}_{13}$ G - PbSO_4 e H- Fe_3Si

Em outra etapa, foi realizada nova análise de raios-X buscando especificamente a presença de zinco e as fases em que o mesmo estava presente, visando auxiliar a otimização da lixiviação. Observou-se que a maior parte dos metais encontra-se na forma sulfatada e não foi verificada nenhuma fase de zinco que pudesse tornar a extração difícil, ou que fosse necessário adicionar agente oxidante, como é o caso da lixiviação de sulfeto de zinco. Assim como o zinco na forma silicato também não é facilmente extraído somente por uma lixiviação ácida.

Conforme Figura 6.1, não foi verificada a presença de zinco metálico em proporção maior que 3%, limite de detecção do método. Se esta fase estivesse presente, conclui-se que estaria em menor proporção, em partículas pequenas. A agitação durante a reação promoveu a difusão de oxigênio no meio provocando a oxidação do zinco sem a necessidade da adição de um agente oxidante.

Como a análise da matéria-prima utilizada para fabricar o sulfato de zinco heptahidratado tem zinco metálico (pequenas partículas) e óxido de zinco em sua composição, sugere-se que a parte metálica não passa para o resíduo, ou seja, ela é toda oxidada. O potencial de oxidação do zinco é de - 0,763V, medido em relação ao eletrodo de hidrogênio. Contudo, apesar desta elevada reatividade, os experimentos, mostram que a velocidade de oxidação do zinco é razoavelmente baixa, em atmosfera natural e na ausência de soluções extremamente ácidas ou

fortemente básicas. Desta forma, dependendo da forma em que o zinco apresenta-se na amostra, deve-se escolher uma concentração mais elevada do agente lixiviante.

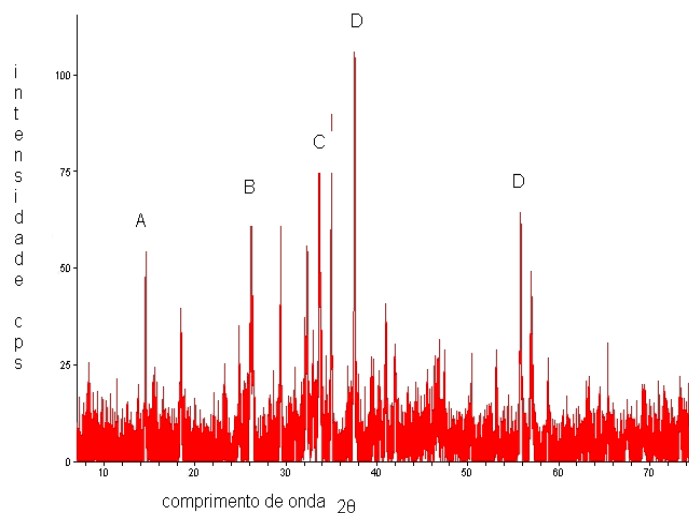


Figura 6.2 – Difratograma do resíduo de zinco após ensaio de lixiviação: A- $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, B- $\text{Al}_2(\text{SO}_4)(\text{OH}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, C- SiO_2 e D - PbSO_4

Após a realização dos ensaios de lixiviação, nova análise de raios-X foi efetuada com o objetivo de verificar se, realmente, o zinco foi lixiviado e se o resíduo final se encontra livre desse metal. A Figura 6.3 apresenta o difratograma obtido.

A superposição dos difratogramas das fases na amostra inicial (Figura 6.1) e final (Figura 6.2) confirmam a extração do zinco, conforme ilustrado na Figura 6.3.

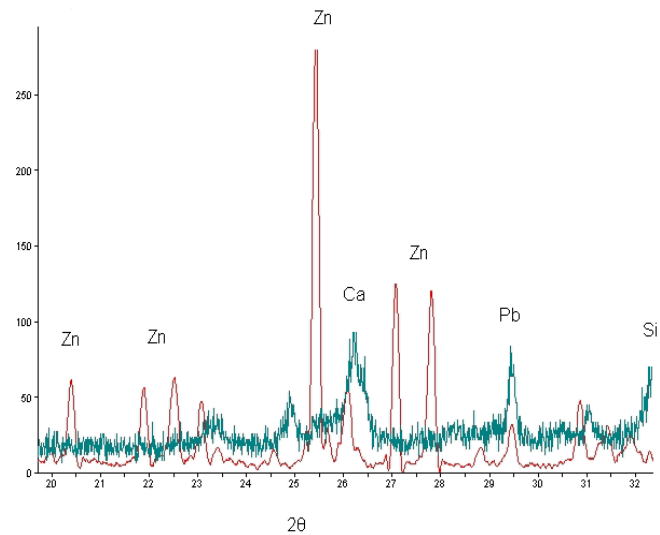


Figura 6.3 - Difratoograma da amostra antes da lixiviação em vermelho e após lixiviação com parâmetros otimizados em azul.

Na Figura 6.3, os picos em vermelho são da amostra antes dos testes (amostra inicial) e em azul da amostra após testes. Picos entre 20 e 28 representam sulfato de zinco e entre 26,0 e 2,5 podem representar o sulfato de cálcio. Entre 29 e 30 tem-se o sulfato de chumbo.

Os resultados sobrepostos mostram que os picos do zinco somem na amostra após realização dos testes enquanto os picos dos outros elementos aparecem mais elevados, sugerindo a concentração de sulfato de chumbo, sulfato de cálcio e sílica na amostra final.

6.1.4 - Microscopia eletrônica de varredura

Antes dos ensaios de lixiviação do zinco, a superfície do resíduo foi analisada utilizando-se microscopia eletrônica de varredura.

Após varredura geral da amostra com aumento de 75 vezes, apesar da morfologia aparentemente uniforme, foi observado alguns pontos com tonalidades mais claras, além de algumas partículas com tamanhos diferenciados. Os pontos com tonalidades claras serão melhor visualizados com aumento de 400 vezes, Figura 6.6. Para melhor descrever esses pontos foi feito o mapeamento em alguns pontos selecionados. Na Figura 6.4 observa-se a superfície do resíduo antes dos ensaios de remoção do zinco.

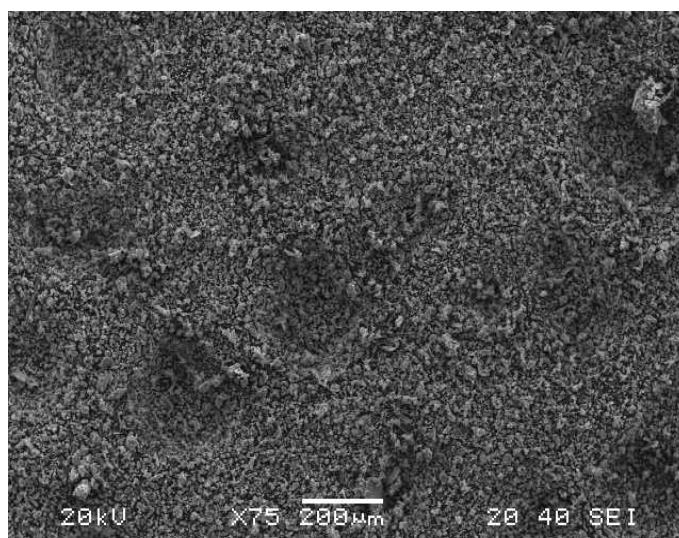


Figura 6.4 - Imagem da superfície do resíduo de zinco de zinco antes da realização dos ensaios de lixiviação – aumento de 75 vezes.

Para melhor visualizar algumas regiões que se distinguem da maior parte da amostra, aplicou-se aumento de 400 vezes.

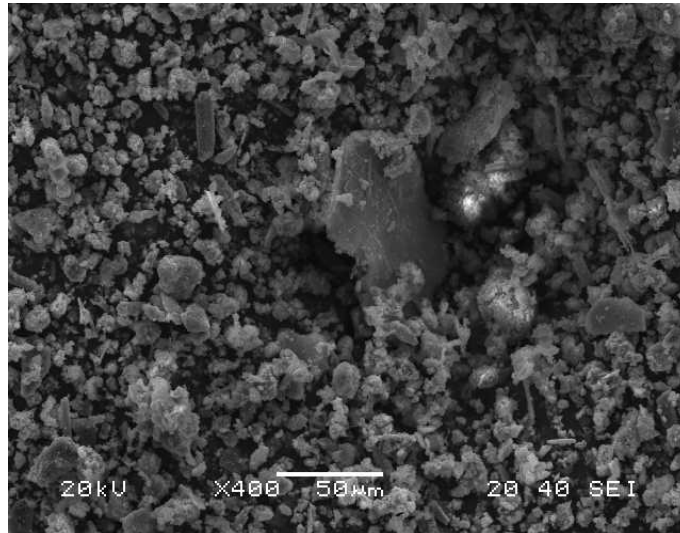


Figura 6.5: Imagem da superfície do resíduo de zinco antes da realização dos ensaios de Lixiviação – aumento de 400 vezes.

Conforme a Figura 6.5, nos pontos claros tem-se sulfato de zinco, uma vez que o enxofre, oxigênio e o zinco foram encontrados em maior concentração, também observados pelo espectro EDS. Essa opção é mais provável, pois o resultado da análise química de enxofre total e enxofre sulfato apresentou quase todo o enxofre na forma de sulfato.

Na análise apresentada pela Figura 6.6 foram selecionados pontos específicos onde se tem a região escura (aglomerados) e outro ponto escolhido foi a região clara. Com o objetivo de descobrir quais os elementos químicos presentes, foram colocados sobre o ponto, os elementos químicos que se esperava de se encontrar na região selecionada: zinco (cor rosa), enxofre (cor azul) e oxigênio (cor verde). O zinco está presente no ponto escuro ou aglomerado, porém não se encontraram os elementos enxofre e oxigênio, sugerindo a presença do zinco em outra fase diferente do sulfato. Entretanto, no contorno do aglomerado aparece zinco e oxigênio.

Ainda, na análise da superfície utilizou-se a técnica *X - Ray Linescans* com o objetivo demonstrar os elementos presentes em pontos específicos selecionados.

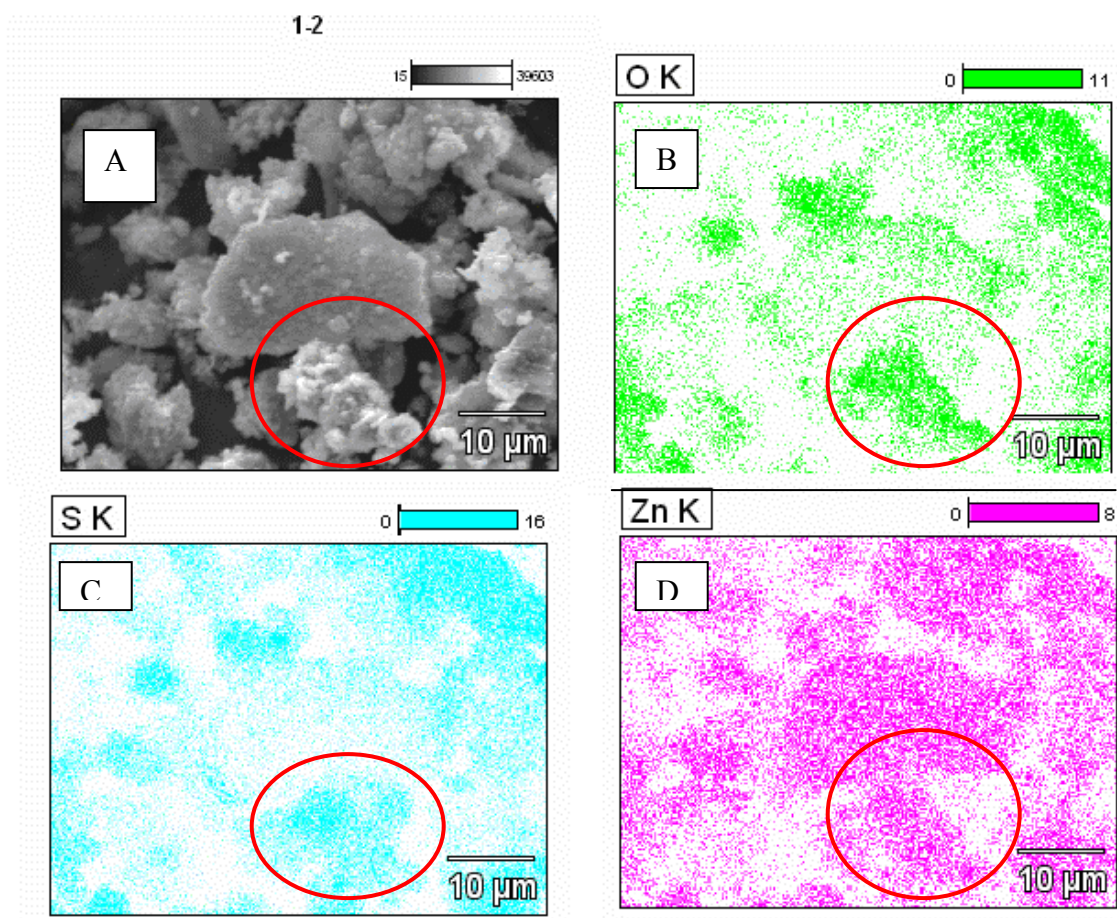


Figura 6.6 – A - Imagem da superfície do resíduo obtida por microscopia eletrônica de varredura, com aumento de 900X e espectros da distribuição dos elementos por energia dispersiva de raios-X (B- verde- oxigênio, C - azul - enxofre e D- rosa - zinco).

Para comprovar a presença da fase sulfato de zinco na região clara, foi selecionada uma região na imagem e colocados sobre os pontos selecionados os elementos enxofre, em azul, e o zinco, em amarelo. Conforme verificado na Figura 6.8, pode-se comprovar os resultados obtidos na Figura 6.7. Os elementos foram sobrepostos e encontrou-se mais uma vez, que os elementos enxofre e zinco encontram-se concentrados na região clara. Ainda nesta figura, observam-se os pontos amarelos (representando o zinco) concentrados na região escura sem a presença de enxofre.

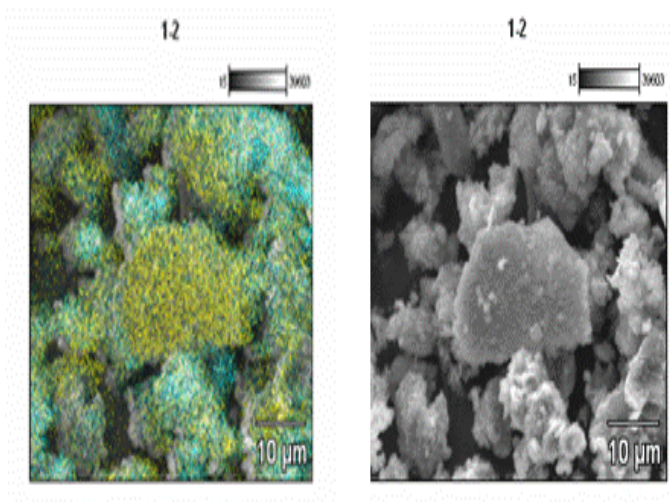


Figura 6.7 – Imagem da superfície do resíduo obtida por microscopia eletrônica de varredura, com aumento de 900 vezes e espectros da distribuição dos elementos por energia dispersiva de raios-X destacando-se a presença dos elementos zinco (amarelo) e enxofre (azul).

Com o objetivo de ilustrar as diferenças morfológicas existentes na amostra, realizou-se um mapeamento após varredura, analisou-se a superfície selecionando cinco diferentes pontos da superfície, realizando o espectro de EDS de cada ponto separadamente (figuras 6.10, 6.11, 6.12, 6.13 e 6.14). Os pontos 1, 4 e 5, selecionados na figura, representam as regiões de formação de aglomerado escuro e os pontos 2 e 3 representam as regiões claras e mais presentes na amostra.

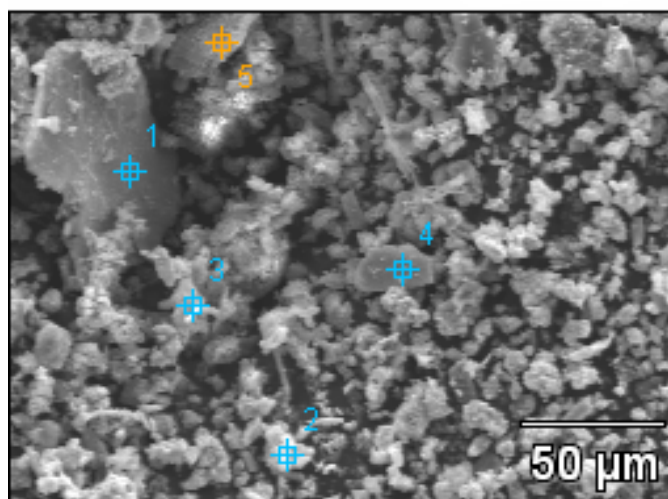


Figura 6.8 – Imagem da superfície do resíduo feita no microscopia eletrônica de varredura, com aumento de 400 vezes, antes dos ensaios de remoção do zinco. Pontos selecionados 1, 2, 3, 4 e 5 (figura 7.13 a 7.17).

Os pontos selecionados na Figura 6.8 foram apresentados por seus respectivos espectros EDS, sendo que esta técnica determina regiões com até 1 μ m de diâmetro e o limite de detecção de 1 a 2% dos elementos. Os picos considerados estatisticamente significantes são os representam três vezes a altura do background.

O Ponto 1 da Figura 6.8 identificado no mapeamento foi selecionado para investigar o que está na amostra em tamanho maior, região escura. Conforme o espectro apresentado pela Figura 6.9 há presença de vários elementos, mas o pico maior é de silício, indicando a formação de um possível silicato, impurezas que provavelmente não serão lixiviadas junto com o zinco.

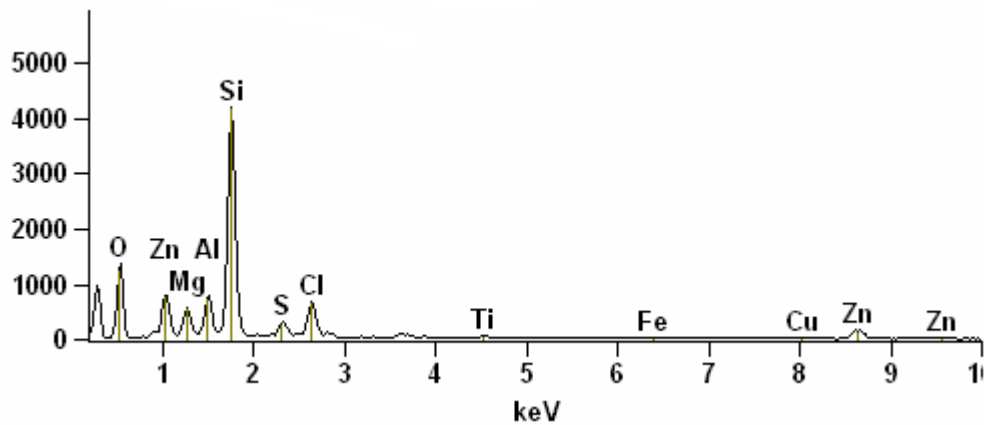


Figura 6.9 - Espectro de EDS da superfície da amostra antes dos ensaios de remoção do zinco. Representa o ponto 1, selecionado na figura acima.

O ponto 2 da Figura 6.8 foi selecionado para identificar os locais com tonalidades mais claras presentes na amostra. O resultado obtido no espectro EDS é apresentado na Figura 6.10, indicando a presença de zinco, alumínio, enxofre e oxigênio, mostrando que os pontos mais claros sugerem a presença de sulfato de alguns metais.

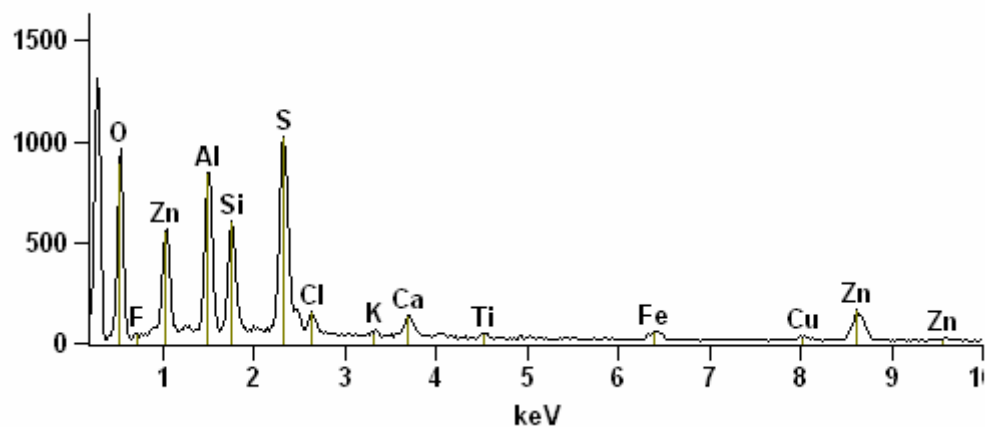


Figura 6.10 – Espectro de EDS da superfície da amostra antes dos ensaios de remoção do zinco. Ponto 2 selecionado na Figura 6.8.

Os pontos 3, 4 e 5 no mapeamento (Figura 6.8) foram igualmente investigados e os resultados obtidos dos espectros de EDS são apresentados na Figuras 6.11, 6.12, 6.13 e 6.14, respectivamente.

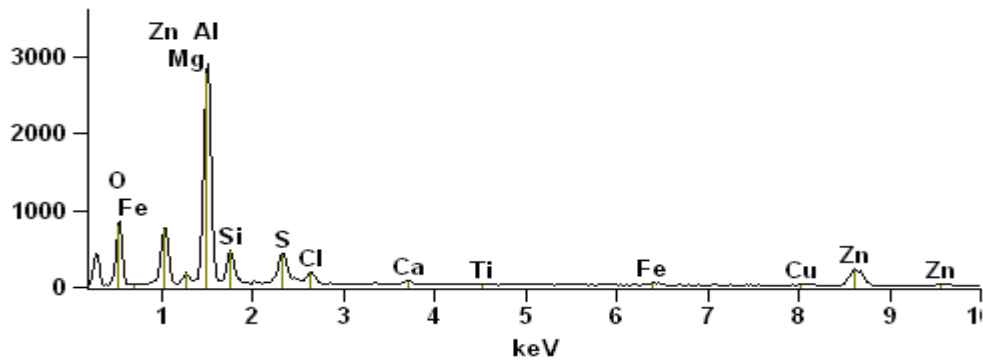


Figura 6.11 – Espectro de EDS da superfície da amostra antes dos ensaios de remoção do zinco. Ponto 3 selecionado na Figura 6.8.

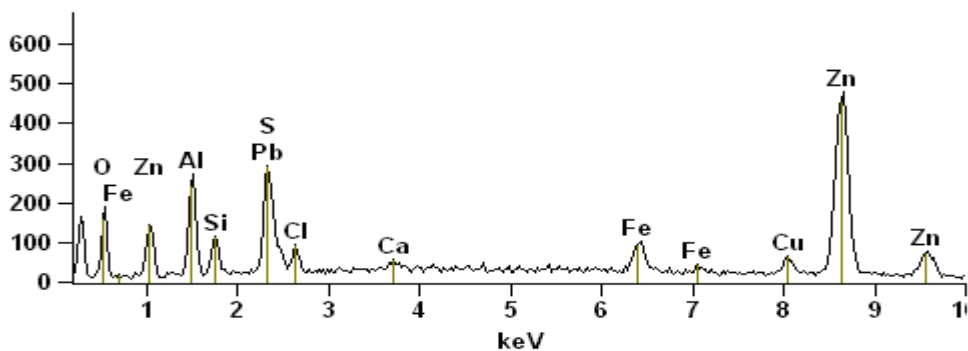


Figura 6.12 – Espectro de EDS da superfície da amostra antes dos ensaios de remoção do zinco. Ponto 4 selecionado na Figura 6.8.

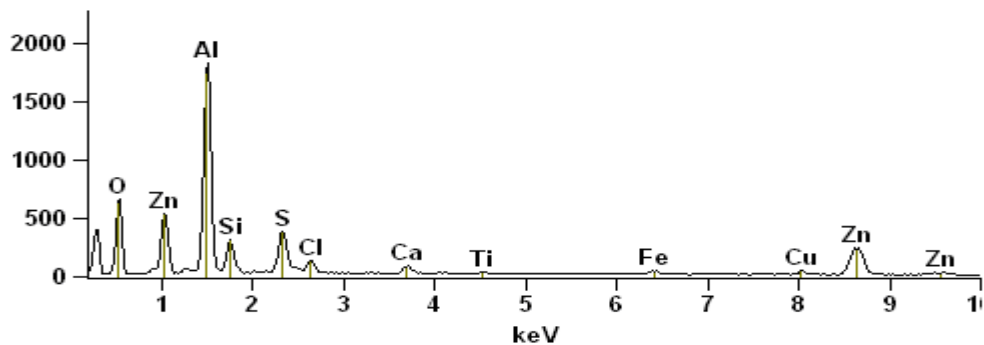


Figura 6.13 – Espectro de EDS da superfície da amostra antes dos ensaios de remoção do zinco. Ponto 5 selecionado na Figura 6.8.

A análise da Figura 6.12, correspondente ao ponto 3 do mapeamento e a uma região, também clara, sugere a possível presença de óxido de alumínio e zinco equivalendo ao mesmo composto apresentado no difratograma de raio-X (Figura 6.1).

Na Figura 6.13, correspondente ao ponto 4 no mapeamento, o pico maior de zinco aparece junto a outros elementos porém, não fica claro se o mesmo se encontra como óxido ou sulfato.

Para o ponto 5 no mapeamento o resultado encontra-se apresentado na Figura 6.14 e sugere o mesmo do ponto 3.

Através da técnica de microscopia eletrônica de varredura, observou-se nos pontos aglomerados da amostra, a formação de silicatos. Nas regiões claras e brilhantes a presença de sulfatos, e nas demais regiões que compõem a amostra, óxidos e sulfatos de elementos que compõem a mesma. É interessante observar que não há presença de impurezas ou formação de complexos que possam interferir na remoção do zinco. Assim como não foi evidenciado a presença de silicato de zinco ou sulfeto de zinco onde é necessário incluir a oxidação química seja por aeração ou adição de agente oxidante como peróxido de hidrogênio ou sulfato ferroso. Um teste de lixiviação foi realizado com adição de agente oxidante somente para confirmar a ausência das fases de zinco citada acima.

Os resultados mostram que onde a amostra visualmente apresenta alguns aglomerados há grande quantidade de silício, podendo ser sílica ou silicato de metais encontrados na amostra como alumínio, zinco, chumbo, ferro, entre outros.

Associando os resultados apresentados pelas técnicas de difração de raios - X e microscopia eletrônica de varredura, conclui-se que o zinco presente na maior parte da amostra se encontra na forma de óxido e sulfato.

6.1.5 - Teste de porosidade

As amostras, após peneiramento a seco, apresentou uma distribuição irregular no tamanho das partículas, fato que, também pode ser observado na análise de superfície. Visando uma melhor eficiência na separação das faixas granulométricas, resolveu-se fazer o peneiramento a úmido para determinação dos parâmetros de porosidade e os resultados são apresentados na Tabela 6.4.

Tabela 6.4 - Análise dos parâmetros de porosidade em diferentes faixas granulométricas.

Tamanho da fração	Área superficial (m²/g)	Volume dos microporos (cm³/g)	Área dos microporos (m²/g)	Diâmetro médio dos poros (°A)
212 - 180µm	14,9	6,72 x 10 ⁻³	19,03	125,2
180 - 150µm	14,4	6,69 x 10 ⁻³	18,95	127,1
150 - 106µm	16,3	7,29 x 10 ⁻³	20,65	123,9

Com base nos resultados apresentados pela Tabela 6.4 é possível observar que se tem no material a ser lixiviado uma grande área superficial para o agente lixiviante interagir, dado que favorece a lixiviação quando se trabalha com materiais porosos. Conforme Souza *et al.* (2007), quanto menor o tamanho da partícula maior a dissolução do zinco. Nota-se, contudo, que este efeito não foi tão pronunciado para as diferentes faixas granulométricas selecionadas.

Visando comparar o material estudado com outros apresentados na literatura alguns parâmetros de porosidade foram investigados. O resultado comparativo é mostrado na Tabela 6.5.

Tabela 6.5 - Comparativo de alguns parâmetros de porosidade em diferentes materiais.

	Calcopirita (Carneiro <i>et al.</i>, 2005)	Esfalerita (Souza, 2007)	Resíduo de zinco estudado
Área superficial (m ² /g)	1,51	0,80	1,49x10
Volume dos microporos (cm ² /g)	6,70x10 ⁻⁴	3,80x10 ⁻³	6,72x10 ⁻³
Área dos microporos (m ² /g)	1,89	1,09	1,90x10

Os dados obtidos mostram que o material estudado neste trabalho apresenta maior área superficial e maior área dos microporos. Este fato representa uma vantagem auxiliando o processo de lixiviação.

6.2 - Otimização do processo de lixiviação de zinco a baixo custo

Para otimizar a lixiviação foi avaliado o comportamento da extração em diferentes aspectos. Assim, após ensaios preliminares das condições de lixiviação, foi avaliado a influência da temperatura, comparando os resultados em lixiviação à 80°C em temperatura ambiente, o tempo mínimo de reação, aumento de agitação e a concentração mínima necessária de agente lixiviante, concentração de sólidos, granulometria e adição de agente oxidante.

6.2.1 - Ensaios preliminares das condições de lixiviação

No estudo da agitação foram realizados testes por agitação mecânica e magnética, porém, esta última mostrou um maior efeito sobre a evaporação no sistema e menor eficiência na extração. Com agitação magnética foi obtido somente 30% de extração em zinco.

As condições iniciais aplicadas na planta industrial foram: agitação mecânica, 30rpm, 300kg de ácido comercial, 600kg do resíduo, 2500L de água e temperatura ambiente. Com base nestes dados o máximo de extração obtida foi 60% em zinco. Assim, foi estudado

cada parâmetro separadamente com o objetivo de aumentar a extração e reduzir o consumo de ácido.

A lixívia final proposta apresenta o zinco removido na fase de sulfato de zinco.

A reação proposta para o processo de lixiviação pode ser assim representada, sendo exotérmica e a relação Zn/H₂SO₄ é 1:51:



Influência da adição de agente oxidante

Antes da realização do estudo da influência de cada parâmetro, avaliou-se se seria necessária a presença de agente oxidante. Foi testado o comportamento da lixiviação na presença de agente oxidante somente para comprovar as fases indicadas na caracterização do material onde se observou que não havia grande presença de zinco metálico onde houvesse necessidade de oxidar primeiramente o zinco. Foi realizado um teste com o agente oxidante sulfato de ferro. Em caso positivo da necessidade da aplicação de agente oxidante, poderia ainda ser aplicado oxigênio no meio ou adicionar peróxido de hidrogênio, uma vez que a presença do ferro na solução exigiria a utilização da etapa final de purificação da solução, para precipitar o ferro.

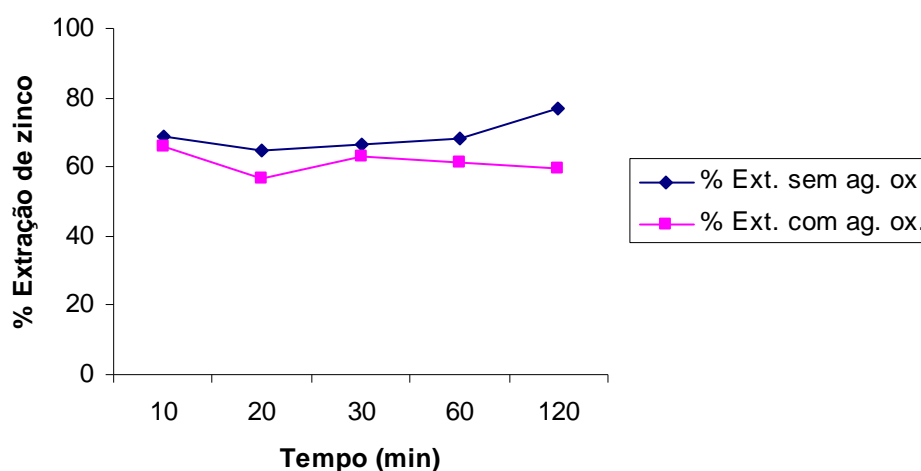


Figura 6.19 - Variação da extração na presença de um agente oxidante realizada em solução ácida 1mol/L, 5% de sólidos (m/v), 100rpm e temperatura ambiente.

O teste para avaliar a influencia de agente oxidante no meio, foi realizada em solução ácida 1 mol/L, 5% de sólidos (m/v), 100rpm, conforme Figura 6.19. Observou-se que a presença de agente oxidante não elevou a recuperação do zinco, inclusive apresentou uma pequena inibição na extração do zinco presente indicando a ausência de zinco metálico em alta concentração. Quando se tem grande quantidade de zinco metálico e dependendo do tamanho das partículas, para extrair o zinco será necessária primeira etapa de oxidação. Conforme resultados encontrados na presença de agente oxidante, pode-se concluir que neste material não há presença de zinco metálico. Como a matéria-prima utilizada no processo que dá origem a este resíduo, contém zinco metálico, todo esta fase é então oxidada na durante a primeira lixiviação, na reação inicial para fabricação do sulfato de zinco heptahidratado.

6.2.2 - Influência do tempo de lixiviação na remoção do zinco

Na avaliação do tempo necessário para obter-se uma extração suficiente do metal de interesse, foi encontrado um tempo mínimo de 300 minutos para atingir 90% de extração, Figura 6.15. Como em qualquer processo, quanto menor o tempo gasto menor os custos. Neste estudo, espera-se que o consumo de energia seja menor, logo o tempo será melhor avaliado quando todos os parâmetros tiverem sido otimizados.

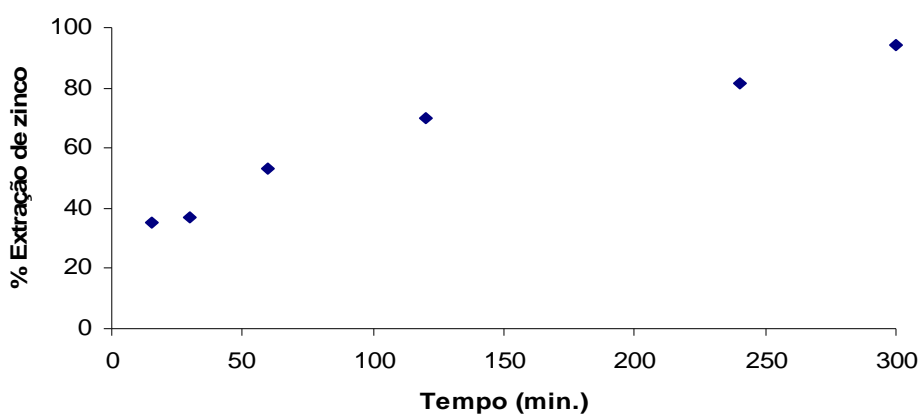


Figura 6.15 - Influência do tempo de lixiviação na extração do zinco sob as condições: solução lixiviante (ácido sulfúrico) a 1 mol/L, 500mL de solução ácida, percentual de sólidos 10%, temperatura da solução 80°C , granulometria 212 - 180 μ m e agitação 100rpm.

Conforme mostra a Figura 6.15, pode-se concluir que a partir da primeira hora de lixiviação, há uma crescente recuperação de zinco em função do tempo, chegando a 90% de extração aos 300 minutos. Por outro lado, se percebeu que aos primeiros 60 minutos de reação se atingia 50% de extração em zinco. Porém, este teste foi realizado sob baixa velocidade de agitação. O que pode ser observado, e que se encontra apresentado no item seguinte, é que este tempo de reação diminui significativamente quando se tem uma maior agitação.

Ainda, lembrando que agitação dos testes preliminares iniciaram em 30rpm, aqui aumentou-se este parâmetro, porém a relação tempo e velocidade de agitação será avaliado em maiores velocidades de agitação posteriormente.

6.2.3 - Influência da agitação

A agitação da solução influencia a extração do zinco, basicamente, através do aumento do transporte do reagente no sólido e a Figura 6.16 apresenta o resultado do efeito da agitação, variação de 300 a 600rpm, e do tempo na extração do zinco.

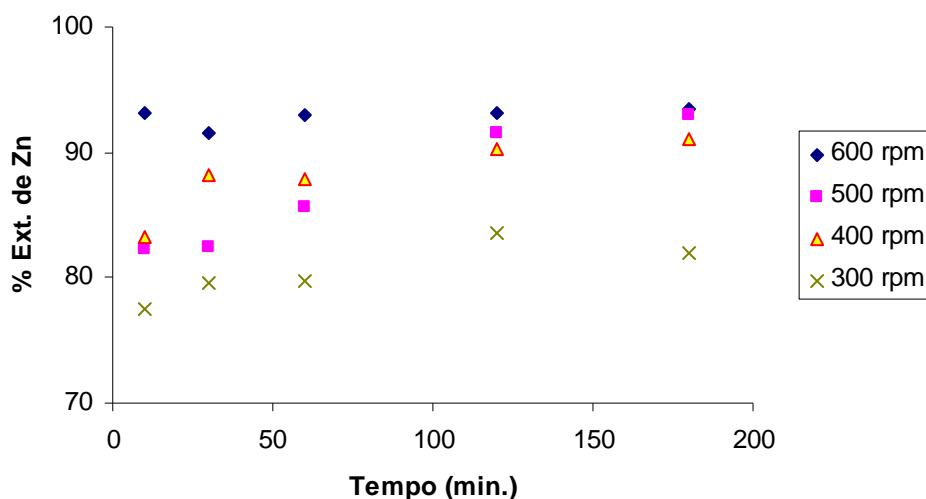


Figura. 6.16 - Influência da agitação sobre a extração, granulometria 212 - 180 μm , concentração do ácido sulfúrico 1 mol/L, volume da solução 500mL, percentual de sólidos: 10 % (P/V), temperatura 80°C.

Conforme mostra a Figura 6.16 fica evidente que o aumento da agitação influencia no aumento da extração, indicando que a dissolução do zinco pode ser controlada pela transferência de massa (sólido/líquido). Os resultados de cada ponto representado no gráfico correspondem a média da duplicata realizada para cada ponto. Pode-se observar que já não há aumento na extração com aumento da agitação quando é atingido o tempo de 120 minutos. Nota-se que a 600rpm, já nos aproximadamente 10 minutos a extração do zinco ultrapassa os 90%, e que essa porcentagem se mantém praticamente constante.

Para a agitação, foi avaliado o custo da aquisição de um motor que atinja os valores pré-otimizados, uma vez que este parâmetro tem grande influência na extração. Uma pesquisa no mercado especializado mostrou que um motor trifásico de 3600rpm, 60 Hz com redutor 1/6 para atingir a agitação de 600rpm, tem custo de R\$ 3.000,00. Há de se admitir que este custo de investimento é bastante relativamente baixo se comparado aos benefícios encontrados na extração.

6.2.4 - Influência da concentração do agente lixiviante

Da mesma forma que os outros parâmetros foram avaliados, no presente caso foram fixados temperatura, tempo, agitação e granulometria. Pode ser observado que nos primeiros 10 minutos de reação, a alteração da concentração de 0,75mol/L para 1,0mol/L aumenta significativamente o rendimento, entretanto, após 30 min. não se observa alteração no rendimento para concentrações acima de 0,75mol/L. Observa-se que a velocidade de reação muito grande nos primeiros 10 minutos. A influencia da concentração do ácido sulfúrico sobre a extração do zinco é apresentada na Figura 6.17.

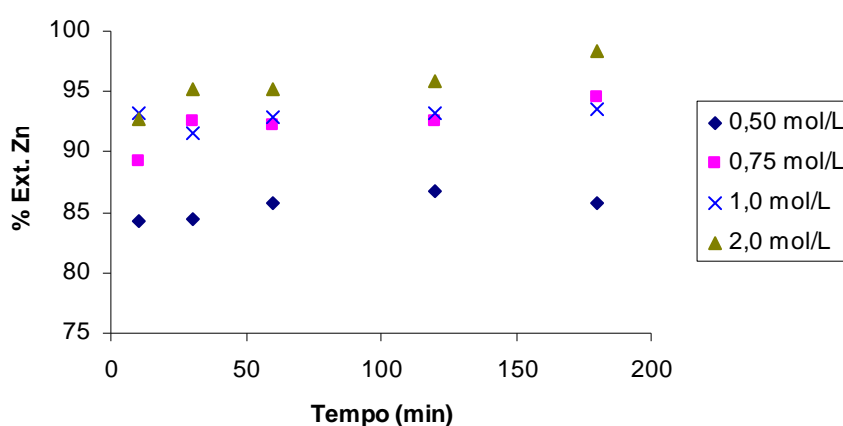


Figura 6.17 - Influência da concentração do ácido durante a lixiviação nas condições: granulometria 212 - 180 μm , temperatura 80°C, volume da solução 500mL, percentual de sólidos: 10% (P/V), 600rpm.

Nesse estudo, foi observado que ocorre maior dissolução do zinco com o aumento da concentração do agente lixiviante. Houve um incremento significativo na dissolução de zinco na concentração de 0,5mol/L para 1,0mol/L, durante o ensaio de lixiviação. Entretanto, foi observado que este efeito não é tão significativo quando se eleva a concentração de 1mol/L para 2mol/L, de tal forma que, para efeito de viabilidade econômica na aplicação industrial poderá ser utilizada na extração a concentração 0,75mol/L. As recuperações de zinco foram quantitativamente muito parecidas para os ensaios realizados a 0,75 e 1,0mol/L de ácido sulfúrico, que foram da ordem acima de 90%, após os primeiros 30 minutos de ensaio. Também, neste experimento ficou

evidenciado que a reação ocorre nos primeiros 30 minutos de lixiviação e que, após esse tempo, até os 180 minutos de reação, o aumento na recuperação é, praticamente, desprezível, exceto para o ácido a 2 mol/L que apresentou um ligeiro aumento.

6.2.5 - Influência da concentração de sólidos

No estudo da influência da concentração de sólidos a solução lixiviante foi preparada e esperou-se que a mesma atingisse a temperatura de 80°C, logo através de um pequeno orifício, adicionou-se a amostra e iniciou-se a contagem do tempo de reação de forma que fossem retiradas alíquotas ao longo do tempo. Na avaliação deste parâmetro foram preparadas quatro soluções com concentração para adição diferente dos percentuais de sólidos.

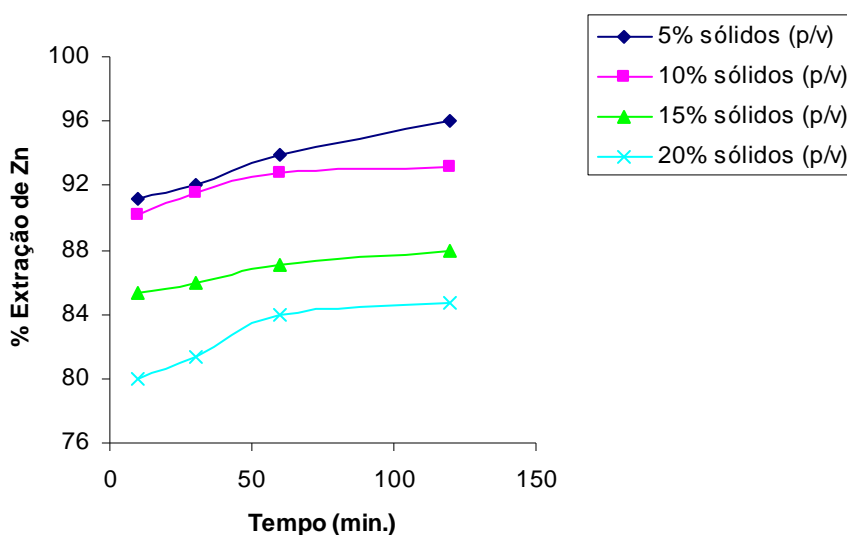


Figura 6.18 - Extração de zinco conforme variação percentual de sólidos sob agitação 600 rpm, granulometria 212 - 180µm, volume da solução 500mL, concentração do agente lixiviante 1 mol/L e temperatura 80°C.

Pode ser observado na avaliação da influência da concentração de sólidos que, estes parâmetros tem um efeito importante no processo de extração, levando em consideração que de 5 a 20% de sólidos elevou-se de 80% para 96% de extração.

É possível verificar na figura 6.18 uma variação acentuada na extração para a faixa de 20 a 10% de sólidos, porém esse efeito é menor para percentual de sólidos abaixo de 10%. A

partir de 10% de sólidos o percentual de extração pode ser considerado bom, levando-se em consideração o percentual de extração sugerido inicialmente, acima de 90%.

Com muito sólido extrae-se percentualmente menos e há uma estabilização mais nítida da taxa de extração. Sugere-se que se retirasse a solução (parte líquida) e adicionasse mais solução extratora, talvez fosse possível trabalhar com uma polpa mais densa, ou seja, lixiviar uma quantidade de resíduo maior.

6.2.6 - Influência da granulometria

Com base na literatura, quanto menor a granulometria melhor a dissolução do zinco, estando esta condição relacionada a cinética da reação, assim como citado por Abdel-Aal (2000). Entretanto, tendo em vista que o material a ser lixiviado encontra-se com tamanho das partículas variadas, sendo mais de 50% partículas maiores que 1mm, optou-se em trabalhar com a faixa granulométrica de 212-180 μ m, de forma a não haver grandes investimentos com a redução do material.

Tabela 6.6 - Variação da extração conforme granulometria sob tempo de residência 2hs, 600rpm, 1mol/L de solução lixiviante, temperatura 80°C e concentração de polpa 15%.

Malha	% Extração	pH (final)
212-180 μ m,	85,7	0,21
180-150 μ m	87,2	0,11
150-106 μ m	90,5	0,16

O percentual de extração de zinco foi avaliado em três diferentes faixas granulométricas, mostrado na Tabela 6.6. As condições foram: 2 horas de lixiviação, agitação 600rpm, volume da solução 500mL, concentração do agente lixiviante 1mol/L, concentração da polpa 10% e temperatura 80°C. Conforme apresentado pela tabela, o aumento de quase 5% de extração para se trabalhar com um material abaixo da faixa 212 - 180 μ m foi desconsiderado uma vez que para reduzir todo o resíduo nesta granulometria implicaria

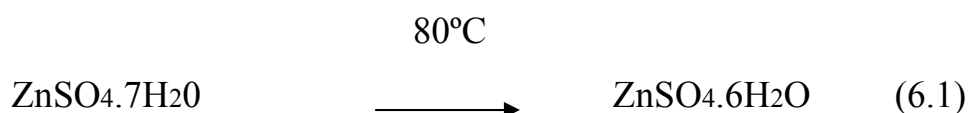
aumento nos custos. Seria no mínimo necessário pulverizar o material e realizar o peneiramento a úmido para se obter esta faixa granulométrica.

6.2.7 - Avaliação da extração em temperatura ambiente e em 80° C

No processo de fabricação de sulfato de zinco heptahidratado foi observado que a eficiência da reação melhora com o aumento da temperatura até 80°C. Porém, acima desta temperatura pode ocorrer desidratação do produto sulfato zinco heptahidratado. Conseqüentemente, à medida que são tiradas moléculas de água, tem-se, gradativamente uma diminuição da solubilidade.

Segundo Boyanov (1997), a análise termogravimétrica pode mostrar as interações das fases óxido e sulfato, além de melhor apresentar que a fase óxido é mais estável que a do sulfato, porém o sulfato é mais solúvel que a fase óxido. Este autor indica a temperatura para desidratação do $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ acima de 70°.

A reação abaixo ilustra o que a escolha da temperatura para o trabalho em questão. Logo, optou-se por trabalhar na temperatura de 80°C, uma vez que quanto mais hidratado o sulfato, maior solubilidade do mesmo no meio. Logo, considerou-se a temperatura utilizada na fabricação do sulfato.



Mediu-se o percentual de extração sob temperatura ambiente após ajustados os demais parâmetros para avaliar no final da pesquisa na necessidade da aplicação de temperatura. A Figura 6.19 apresenta a variação do percentual de extração da temperatura ambiente e da solução sob temperatura mantida em 80°C.

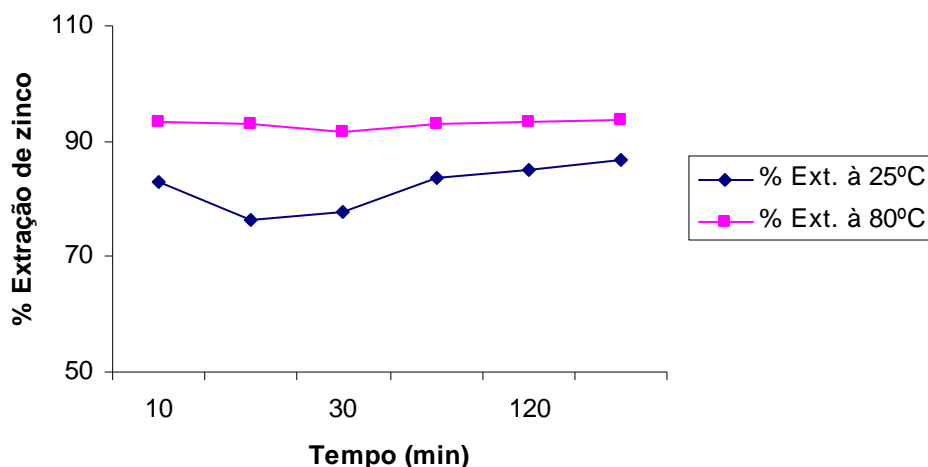


Figura 6.19 - Gráfico da relação da extração do zinco com o tempo em temperatura ambiente e em 80°C. Condições do teste: faixa granulométrica 212 - 180 μ m, volume de solução 500mL, solução lixiviante 1mol/L, agitação 600rpm, 10% em percentual de sólidos.

Com base na Tabela 6.7, tem-se que o sulfato de zinco hidratado é solúvel tanto em água quente quanto em água fria, justificando o gráfico apresentado pela Figura 6.19, onde em temperatura ambiente pode-se lixiviar o zinco presente nesta fase. Sob temperatura ambiente, não foi obtido os 90% de extração almejada. Assim, a elevação de temperatura foi importante para se extrair o zinco presente em outras fases.

Tabela 6.7 – Solubilidade de compostos de zinco (Solubilidade em 100 partes).

Substância	Água fria	Água quente	Outros reagentes
ZnSO ₄ .6H ₂ O	S	S	sl.s.al./i.act/NH ₃
ZnO	0,00042(18°C)	i	s.a/alc./NH ₄ Cl
Zn metálico	i	i	s.a/ac./alc.
ZnCl ₂	432(25°C)	615(25°C)	100(12,5°)al./v.s.et

Fonte: Perry and Chilton, 1973.

Legenda da tabela 6.7 - Solubilidade de compostos do zinco, onde i= insolúvel, s= solúvel, a.= ácido, sl.= fracamente, al.= 95% álcool etil, act.= acetona, alc.= meio alcalino, v.= muito, et.= éter etílico

Importante observar na Tabela 6.7 que o óxido de zinco e zinco metálico é insolúvel tanto solução com água quente quanto em água fria. Isso Justifica a necessidade da aplicação de solução ácida para lixiviar a presença desta fase no material.

Conforme consta na revisão bibliográfica, o efeito do aumento de temperatura provoca elevação no percentual de recuperação de zinco, entretanto, observou-se que a temperatura tem um efeito importante na taxa de extração do zinco, quando se trata da lixiviação de outros materiais como sulfetos e silicatos. Este efeito foi observado pelos autores Çopur *et al.* (2003) e Dutra (2006). Na extração do zinco na fase sulfato, este efeito não foi tão pronunciado. A dependência da temperatura na lixiviação pode também ser descrita pela equação de *Arrhenius*, por meio da energia de ativação da reação. Um elevado valor de energia de ativação indica que o processo é fortemente influenciado pela temperatura e que a etapa limitante do processo é a reação química na superfície do material. Um baixo valor indica que o processo é fracamente influenciado pela temperatura e que a etapa limitante pode ser o transporte de reagentes e produtos, segundo Souza (2007).

Segundo Souza (2007), o parâmetro que apresentou um efeito maior sobre a extração foi a temperatura. Pela Figura 6.19, a temperatura auxiliou no processo de extração para se obter uma recuperação acima de 83% de lixiviação.

Conforme Zapuskalova *et al.* (1983), à temperatura ambiente, a lixiviação não seria seletiva para as fases do zinco, pois também seriam dissolvidas as impurezas indesejáveis como óxido de chumbo, óxido de cádmio e além delas o óxido férrico. Este fato tenderia a promover um elevado consumo de reagente. Para avaliar a solubilidade do zinco à temperatura ambiente foram feitos ensaios e os resultados (Tabela 6.7) mostram insolubilidade para o óxido de zinco e zinco metálico. Como neste trabalho parte do zinco já se encontra sulfatado, é possível obter um percentual de extração de até 80% em temperatura ambiente, conforme já apresentado na Figura 6.19.

6.3 - Lixiviação com condições otimizadas

As condições otimizadas foram: faixa granulométrica 212-180 μ m, concentração do ácido sulfúrico 1mol/L, volume da solução 500mL, percentual de sólidos 5% (m/v), temperatura 80°C, agitação 600rpm e lixiviação por 10min.

Os resultados da análise da amostra antes e depois do ensaio de recuperação do zinco, são mostrados pela Tabela 6.8. Observa-se que sílica, chumbo e cálcio se concentram na amostra após lixiviação. Isto se deve à fase em que estes compostos se apresentam na amostra, de forma que se tornam insolúveis nas condições apresentadas.

Tabela 6.8 - Composição química da amostra antes e após ensaio de lixiviação.

AM1		AM2	
Elemento	Resultado (%)	Elemento	Resultado (%)
Pb	3,5	Pb	5,2
Zn	15,50	Zn	1,66
Fe	0,75	Fé	0,67
Cd	0,018	Cd	0,017
Cu	0,04	Cu	0,02
Ag	0,002	Ag	0,002
Ca	1,04	Ca	2,03
Mg	0,07	Mg	0,08
SiO ₂	11,83	SiO ₂	20,55
RI	26,23	RI	59,11

AM1 - Análise realizada na amostra (faixa granulométrica 212-180 μ m) antes de teste de lixiviação.

AM2 - Análise realizada na amostra após teste de lixiviação.

Conforme Turan *et al.* (2004) é possível lixiviar zinco e chumbo. Assim, como apresentado na Tabela 6.8, ocorre concentração na polpa final concentração de chumbo. Logo, propõe-se que trabalhos futuros sejam realizados testando a lixiviação conjunta destes metais de forma a tornar o resíduo final menos tóxico.

Com base nas análises realizadas, é importante salientar que o zinco presente no composto estudado se encontra em maior concentração em fase sulfato, facilmente solúvel, e que extrai-se rapidamente, nos primeiros minutos de reação. Ainda, conforme Perry e Chilton (1973), não foi encontrado neste material fase onde houvesse necessidade de outra etapa além da lixiviação ácida.

A eficiência da separação sólido/líquido após lixiviação é determinante para a minimização das perdas. Também, as características do resíduo final (polpa) serão importantes para avaliar-se o custo de disposição do rejeito e o potencial de risco do mesmo.

Os ensaios efetuados nos permitiram obter, após a realização do balanço de massa uma recuperação de zinco na ordem de 96%. O balanço de massa foi realizado considerando-se o teor de zinco na massa de entrada e, posteriormente, somando o zinco extraído no licor e o zinco ainda presente na polpa ou resíduo gerado após recuperação do zinco, conforme a equação: $[Zn \text{ (total)} = Zn \text{ (solução)} + Zn \text{ (polpa)}]$, gerando um balanço de massa consistente com fechamento em 100%.

7- Conclusão

Os resultados demonstraram que é possível propor dois processos de recuperação do zinco presente no resíduo. A análise econômica dos resultados obtidos revelou que o ótimo econômico para o caso estudado, é trabalhar em temperatura ambiente, visto que, o aumento de temperatura aumenta a cinética de reação, entretanto a reação de lixiviação já ocorre nos primeiros minutos de reação. Quando comparado a lixiviação à 80°C e à temperatura ambiente, foi obtido respectivamente, 94% e 83%.

Por outro lado, os resultados das condições ensaiadas envolvendo a otimização das condições de ensaios de lixiviação para remoção do zinco presente no resíduo proveniente do processo hidrometalúrgico de produção de zinco heptahidratado, após a realização da caracterização do resíduo, permite concluir que é possível se obter até 96% de recuperação de zinco lixiviado.

Os parâmetros ótimos de lixiviação para se recuperar pelo menos 90% do metal de interesse foram definidos em:

- Faixa granulométrica 212-180 μm ,
- Concentração do ácido sulfúrico 0,75 mol/L,
- Volume da solução 500mL,
- Percentual de sólidos 10 % (m/v),
- Temperatura 80°C,
- Agitação 600rpm,
- Tempo de lixiviação 10 minutos

Foi possível observar que o parâmetro que mais influenciaram no percentual de zinco extraído foi agitação e a temperatura.

A porosidade e área superficial da amostra favorecem a difusão dos reagentes e produtos facilitando a recuperação do zinco.

O teste inicial apontava o tempo de lixiviação para 300 minutos, porém com as outras condições otimizadas com um tempo de 10 minutos foi possível remover acima de 90% do zinco inicial.

O presente trabalho mostra que é possível aperfeiçoar o processo de lixiviação do resíduo de zinco gerado na fabricação de sulfato de zinco heptahidratado, conciliando custo e percentual de extração.

Ainda, os testes indicaram que é possível obter a recuperação de zinco com tal pureza suficiente que permite sua reutilização no processo hidrometalúrgico de fabricação de sulfato de zinco heptahidratado.

O presente trabalho não esgota o assunto e, alguns aspectos relevantes, merecem ser estudados em trabalhos futuros. São eles:

- investigação detalhada da cinética da reação visando conhecer se a reação é comandada pelo transporte de reagentes ou pela reação na superfície do material, determinando a etapa controladora da reação assim como a energia de ativação.
- Tratamento e destino da polpa gerada após a lixiviação do zinco, tendo em vista a definição da disposição final adequada.

8 - Referências Bibliográficas

ABDEL-AAL, E.A. Kinetics of sulfuric acid leaching of low-grade zinc silicate ore. *Hydrometallurgy*, 55(3): 247-254, 2000.

ANDRADE, M.C.; SILVA, F.T.; OGASAWARA. Avaliação da viabilidade termodinâmica da lixiviação de ferrita de zinco em poeiras de fornos elétricos a arco. Centro Tecnológico Mineral. CETEM. XIX Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa em Recife-Pernambuco -novembro, 2002.

ANDREY, Paulo Abbc., 1980– Tratamento de Minérios e Hidrometalurgia II , Fundação Instituto Tecnológico do Estado de Pernambuco.

Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR - 10.004: Resíduos sólidos – classificação. Rio de Janeiro, 2004(a). 33p.

Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR - 10.005: Lixiviação de resíduos. Rio de Janeiro, 2004(b). 10p.

Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR - 10.006: Solubilização de resíduos. Rio de Janeiro, 2004(c). 2p.

Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR - 10.007: Amostragem de resíduos. Rio de Janeiro, 2004(d). 33p.

Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR - 9917: Agregados para concreto - determinação de sais, cloretos e sulfatos solúveis, Brasil, julho de 1987.

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

Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social – BNDES. Zinc and its Markets Seminar '98 - Metal Bulletin e BNDES, 1998. www.bndes.gov.br/conhecimento/bnset acesso em: 27/11/08

BABU, M.N.; SAHU, K.K.; PANDEY, B.D. Zinc recovery from sphalerite concentrate by direct oxidative leaching with ammonium, sodium and potassium persulphates. *Hydrometallurgy* 64, 119-129, 2002.

BOYANOV, B.S. Differential thermal study of the interations between sulphates, oxides and ferrites. *Thermochimica Acta* 302 (1997) 109-115.

CARNEIRO, M.F.C.; LEÃO, V.A. Lixiviação da calcopirita com cloreto férrico e cloreto de sódio. *R. Esc. Minas, Ouro Preto*, 58(3): 231-235, jul. set. 2005.

CARNEIRO, M.F.C.; LEÃO, V.A. The role of sodium chloride on surface properties of chalcopyrite leached with ferric sulphate, *Science Direct, hydrometallurgy* 73-82, 87, 2007.

CIMINELLI, V.S.T., 2006, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFMG, revista *Brasil Mineral*, novembro, Ano XXIII.

CLASSEN, J.O.; SANDENBERGH, R.F. Influence mixing on the quality of iron precipitates in zinc-rich solutions. *Science Direct Hydrometallurgy* 87 (2007) 112-123.

COLLINS, M.J.; MCCONAGRY, E. J.; STAUFFER, R. F.; DESROCHES, G. J.; KRYSA, B.D. 1994 Starting up the Sherrit Zinc Pressure Leach Process at Hudson Bay, *Jom*, abril pp 51-58.

ÇOPUR, M.; PEKDEMIR, T.; ÇOLAK, S.; KUNKUL, A. Industrial Symbiosis: High purity recovery of metal from Waelz sintering waste by aqueous SO₂ solution. *Science Direct, Journal of Hazardous Materials* 149 (2007) 303-309.

ÇOPUR, M.; ÖZMETIN, C.; ÖZMETIN, E.; KOCAKERIM, M.M. Optimization study of the leaching of roasted zinc sulphide concentrate with sulphuric acid solutions. *Science Direct Chemical Engineering and Processing*, 43 (2004), 1007-1014.

DAMASCENO, E.C. 2006. Disponibilidade, suprimento e demanda de minérios para metalurgia. www.cetem.gov.br/publicacao/cetem_sed_69_p.pdf

DI, Y.Y.; TAN, Z.C; GAO, S.L; SUN, L.X. Low-temperature heat capacities and standard molar enthalpy of formation of the coordination compound $Zn(His)SO_4 \cdot H_2O_{(s)}$ (His=L- α -histidina). *Science Direct Thermochemica Acta* 412 (2004) 171-177.

DI, Y.Y.; TAN, Z.C; GAO, S.L; SUN, L.X. Thermochemistry of $Zn(AA)SO_4 \cdot H_2O_{(s)}$ (AA=L- α -valine and methionine). *Science Direct Thermochemica Acta* 436 (2005) 150-152.

DIMANCHE, F.; FRENAY J.C.Ek, Processing of Belgian oxidized zinc ores, *Spec. Publ. Geol. Soc. S. Afr.* 7 (1983)235.

DANAN, Dominique. A biolixiviação de um concentrado de esfalerita com *Acidithiobacillus* sp. 2003. 1V. 100p. – Tese (Mestrado em Rede Temática em Materiais - REDEMAT) – Escola de Minas. Universidade Federal de Ouro Preto - Ouro Preto.

DNPM. Balanço Mineral Brasileiro - Zinco. Ribeiro, J. A. S. www.dnpm.gov.br. 21/02/2005.

DNPM. *Informe Mineral*. Brasília: Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM), 2007.

DUTRA, A.J.B.; PAIVA, P.R.P; TAVARES, L.M. Alkaline leaching of zinc from electric arc furnace steel dust. *Science Direct, Minerals Engineering* 19 (2006) 478 - 485.

DUTRIZAC, J.E. 2005. The kinetics of sphalerite dissolution in ferric sulphate-sulphuric acid media. In: *Lead & Zinc '05*. Y. Umetsu (ed.) Kyoto, Japan, TMS, Warrendale, PA. pp. 833-851.

DUTRIZAC, J.E.; MACDONALD, R.J.C., 1978. The dissolution of sphalerite in ferric chloride solution. Metallurgical Transactions B, 09: 543-551.

FARIA, S.B.F. Ligas de Zinco para Fundição. 10º Seminário de Metais Não Ferrosos – ABM – 19 a 21 de março de 2002, São Paulo – S.P – Brasil.

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

FISBERQ, M.. Monografias, www.monografias.com.br/trabalhos/papel-zinco - acesso em: 29/11/2008.

GOLDSTEIN, J.; BORDAS, E.; STAIKU, F.; FAUR, G. Zinc Sulphate from oxide materials with high zinc and iron contents, Rom. Ro 79 (1982)727 (Chem.Abs. 100-36476g).

HARVEY, T.J.; MERWE, W.; AFEWU, K. The application of the Goebiotcs Geocoat bioxidation technology for the treatment of sphalerite at kumba resource’s Rosh Pinah mine. Minerals Engineering, V.15, n11, p. 823, 2002.

Instituto de Metais não Ferrosos – ICZ e Cia Mineira de Metais, 1997.

www.icz.org.br acesso em: 01/12/08

JARUPISITTHORN, C.; PIMTONG, T.; LOTHONGKUM. Investigation of kinetics of zinc leaching from electric arc furnace dust by sodium hydroxide. Materials Chemistry and Physics. 77 (2002) 531- 535.

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

LECLERC, N.; MEUX, E.; LECUIRE, J.M. Hydrometallurgical recovery of zinc and lead from electric arc furnace dust using mononitritriacetate anion and hexahydrated ferric chloride. Journal of Hazardous Materials B91 (2002) 257-270.

LECLERC, N.; MEUX, E.; LECUIRE, J.M. Hydrometallurgical extraction of from zinc ferrites. Science Direct Hydrometallurgy. 70, 175-183, 2003.

LEMBO, A.; SARDELLA, A.; 1987. Química V2, Ed. Ética Ática. pp 202.

LU, Z. Y.; JEFFREY, M. I.; LAWSON, F. (2000). The effect of chloride ions on the dissolution of chalcopyrite in acidic solutions. Hydrometallurgy 56: 189-202.

MARTINS, E.L.C. 2002. Expansão e desenvolvimento tecnológico da Companhia Mineira de Metais. 10º Seminário de Metais Não-ferrosos - ABM - S.P.

MONTEIRO, L.V.S; BETTENCOURT, J.S; JULIANI, C.; OLIVEIRA, T.F. Nonsulfide and sulfide-rich zinc mineralizations in the Vazante, Ambrosia and Fagundes deposits, Minas Gerais, Brazil: Mass balance and stable isotope characteristics of the hydrothermal alterations. Science Direct. Gondwana Research, 2006.

MOUSAVI, S.M.; JAFARI, A.; YAGHMAEI, S.; VOSSOUGH, M.; SARKOMAA, P. Computer simulation of fluid motion in a porous bed using a volume of fluid methods: Application in heap leaching. Science Direct, Minerals Engineering, 19 (2006) 1077-1083.

PENNA, M.T.M; TEIXEIRA, N.; CROCCO, A.F.; MACIEL, J.D.; LUZ, A.B.; ALMEIDA, S.L.M; NEUMANN, R. Aspectos Geológicos e Tecnológicos do depósito de zinco e chumbo de salobro - Porterinha -M.G, 2002.

PERRY, R.H; CHILTON, C.H. Chemical Engineer's Hand Book: Physical Properties of pure Substances. 5a. Ed, 1973, p. 3 - 13.

QAONLINE. Instituto de Química da Universidade de São Carlos www.qaonline.iqsc.usp.br, acesso em: 29/11/2008.

RAGHAVAN , R.; MOHANAN, P. K.; SWARNKAR, S.R. Iron control in zinc plant residue leach solution. Hydrometallurgy 42 (1996) 21-26.

REINHARDT, H.; FROLUNDA, V.; OTTERTUN, H.D; MOLNDAL; ANDERSON, S.O.S; KALLERED. Recovering zinc from a material containing zinc and iron, United States Patent, Nov. 7, 1978.4,124,462.

RUSEN, A.; SUNKAR, A.S; TOPKAYA, Y.A. Zinc and lead extraction from Çinkur leach residues by using hydrometallurgical method, Hydrometallurgy (2008).

SHAKHTAKNTINSKI, C.B.; YUSUBOV, R.N.; GADZHIEV, F.A. Leaching of roasted collective concentrate of ores, Dokl Akad, Nauk Az. SSR 42(1) (1986)40 Chem. Abs. 105-27640.

Standard Methods for the examination of Water and Wastewater (1998). American Public Health Association – APHA.

SOUZA, A.D. Integration process of the treatment of concentrates or zinc silicates ore and roasted concentrate of zinc sulphides, WO 0046412, 2000.

SOUZA, A.D; PINA, P.S ; LEÃO, V.A ; SILVA, C.A ; SIQUEIRA, P.F. The leaching kinetics of a zinc sulphide concentrates in acid ferric sulphate, Science Direct Hydrometallurgy, 2007.

SOUZA, A.D., PINA, P.S.; LEÃO, V.A., 2007. Bioleaching and chemical leaching as an integrated process in the zinc industry. Minerals Engineering, 20(6): 591-599.

SVENS, K., KERSTIENS, K.; RUNKEL, M.; 2003. Recent experiences with modern zinc processing technology. Erzmetall, 56: 94-103. The acid ferric sulfate leaching of chalcopyrite. Metallurgical Transactions B 10B: 149-158.

TURAN, M.D.; ALTUNDOGAN, H.S; TUMEN, F. Recovery of zinc and lead from zinc plant residue. Science Direct Hydrometallurgy 75 (2004) 169-176.

WOLYNEC, Stephan; 1976. Zincagem por imersão a quente, Associação Brasileira de Metais - ABM. pp - 6.23

ZAPUSKALOVA N.A.; MAGULLIS E.V.; PANOVA T.A.; GRIGOROVICH E.V. Selection of acidity at the acid leaching stage of a zinc sinter, Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Tsvetn. Metall.2 (1983)115 (Chem. Abs. 99-8778z).