

REDEMAT

**REDE TEMÁTICA EM ENGENHARIA DE
MATERIAIS**

UFOP – CETEC – UEMG

Adelson Dias de Souza

**Processo integrado: biolixiviação e lixiviação
química na indústria do zinco**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais da REDEMAT, como parte integrante dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais.

Área de concentração: Engenharia de Processos
Orientador: Versiane Albis Leão

Ouro Preto, Julho de 2005

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, a Votorantim Metais, por ter me concedido bolsa para os estudos de pós-graduação, tendo ainda disponibilizado todos os recursos para o desenvolvimento dos trabalhos. Destacadamente ao Euler Neves, nosso Gerente Geral, pela motivação constante ao meu aperfeiçoamento.

Ao Professor Versiane Albis Leão, orientador desta dissertação, por ter dedicado todos os esforços para me orientar na busca dos objetivos propostos, sendo um incessante colaborador e sempre interessado na capacitação de seus orientados.

A todos os colaboradores do Núcleo de Valorização de Materiais Minerais (NVMM) da Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP), especialmente Pablo Pina, Luciano Gomes e Dominique Daman, como também a todos os demais bolsistas que contribuíram para este projeto. Ao colega da REDEMAT, Gilberto Siqueira, por suas contribuições nas correções deste trabalho. Ao meu colega de trabalho na Votorantim Metais, o analista e técnico químico José Antônio Magalhães, que participou ativamente das discussões, agregando sua experiência, como também me apoiando na execução dos ensaios.

Aos professores da REDEMAT, curso de pós-graduação de Engenharia de Materiais, pela forma exemplar, dedicada e completa de ministrar os conteúdos, nos proporcionando os conhecimentos programados.

A minha esposa, Cristina, e meus dois filhos, Felipe e Tasso, por estarem me compreendendo pela ausência e, muitas vezes, pela priorização a este trabalho e ao desenvolvimento das disciplinas do curso.

**“A teoria é quando se sabe tudo, mas nada funciona. A prática é quando tudo funciona,
mas ninguém sabe porque.”**

Albert Einstein

RESUMO

É apresentada uma revisão dos processos existentes para a produção de zinco como também dos parâmetros que influenciam na biolixiviação e lixiviação química de concentrados de esfalerita de zinco (ZnS), em ensaios contínuos e em batelada, na escala de bancada.

Na etapa de biolixiviação, foram estudados os efeitos de concentrações de ferro total, ferroso e férrico, granulometria e tempo de residência em ensaios contínuos sobre o concentrado de esfalerita de zinco, com 51,42% Zn; 1,87% Pb; 31,84% S e 8,95% Fe, empregando microrganismos do gênero *Acidithiobacillus sp.* Observou-se que praticamente todo o ferro(II) era oxidado a ferro(III) pelo microorganismo. Houve uma tendência ao aumento global de extração de zinco com a elevação da concentração de ferro total, predominantemente ferro(III). A mesma tendência de aumento da extração de zinco era também observada com remoagem do concentrado de 85 para 93% passante em 20 μ m. Foi possível obter uma extração mínima de zinco de 25% após 50 horas de tempo de residência e a recuperação de zinco cresceu 10% ao se aumentar o tempo de residência para 70 horas.

Na etapa de lixiviação química posterior, foram estudados os efeitos de diferentes concentrações de ferro total, ferro(II) e ferro(III), acidez, tempo de residência, percentual de sólidos, como também a influência do reagente lignosulfonato de sódio sobre o concentrado biolixiviado. Os resultados indicaram que, de modo semelhante à tendência observada nos ensaios de biolixiviação, a concentração de ferro total, predominantemente ferro(III), influenciou na extração de zinco, mas a partir da adição de 12g/L em ferro(III), não houve mais aumento significativo de extração. Na relação entre concentrações de ferro(II) e ferro(III), observou-se que a concentração de ferro(III) era menor que 3,0g/L durante quase todo o período de lixiviação química, indicando que a oxidação do ZnS do concentrado biolixiviado era mais rápida que a oxidação do ferro(II) a ferro(III), ou seja, a demanda de oxidante não era satisfeita pelo processo de adição de oxigênio gasoso. Também o aumento de acidez contribuiu para a elevação da extração de zinco, nos ensaios, até o nível de 181g/L de ácido sulfúrico de adição inicial. O tempo de residência para rendimentos atrativos de recuperação de zinco (acima de 95%) era ainda elevado (72 horas), devido à inadequação dos equipamentos utilizados, não sendo obtida a eficácia desejada no sistema de reação do

oxigênio gasoso. A extração de zinco decresceu acentuadamente com o aumento do percentual de sólidos de 10 para 15%. Não houve influência da adição de lignosulfonato de sódio, para aumentar a recuperação de zinco durante a lixiviação química com oxigênio.

Os resultados demonstraram que era possível propor um novo processo para produção de zinco, utilizando biolixiviação e lixiviação química, obtendo-se extração de zinco de até 97,5% sem passar pelos 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) e granulometria do concentrado de até 93% passante em 20 μ m.

Foi possível gerar um balanço de massa consistente, quando se integrou o novo processo ao RLE (ustulação-lixiviação-eletrólise, em inglês), para obter soluções de zinco com concentrações admissíveis (mínimo de 95g/L de zinco), para alimentação de eletrólises industriais.

ABSTRACT

This study is aimed to review existing processes to produce zinc metal and evaluate parameters of bio and direct leaching of zinc sulfide concentrates.

The experiments, carried out in bench scale, continuous and batch tests, have objective to investigate several parameters during the bioleaching and chemical leaching of zinc concentrates from Votorantim Metais, Brazil.

During the bioleaching step, it was studied the following parameters: Eh, ferrous and ferric concentrations, particle sizing and retention time.

In the chemical leaching after bioleaching, it was studied the effects of different concentrations of Fe, acidity, retention time, solid concentrations, in addition of the influence of the reagent Sodium Lignosulfonate.

The results in general have demonstrated to be possible to have a new zinc process to reach zinc extraction of 97.5% without treatment by conventional processes, as Roasting-Leaching, Zinc Pressure Leaching or Complete Zinc Atmospheric Leaching, reducing, in this case, simultaneous operational and investment costs. These results were obtained when the system operated in a integrated process of bioleaching and chemical leaching, with high acidity and sizes of the concentrate with 85% less 20 μ m.

It was possible to obtain an equilibrated mass balance, when the new process was analyzed during integration with technology RLE (Roasting-Leaching-Electrolysis), in order to reach usual concentrations to feed existent Electrolysis for Zinc.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1- O Metal Zinco	3
2.1.1 – História	3
2.1.2 – Propriedades	6
2.1.3 – Aplicações	7
2.2 – Tecnologia atuais de produção de zinco	9
2.2.1 – Ustulação – Lixiviação – Eletrólise	9
2.2.2 – Tecnologia de Lixiviação Direta Atmosférica – ZDL	15
2.3 – A Biolixiviação da Esfalerita	19
2.4 - Revisão Crítica da Lixiviação Química da Esfalerita em presença de Sulfato Férrico e de Cloreto em Solução	24
2.4.1 – Efeito da concentração de íons férrico	24
2.4.2 - Concentração de íons ferroso	26
2.4.3 – A formação de enxofre elementar	26
2.4.4 – Temperatura	27
3. RELEVÂNCIA	28
4. OBJETIVOS	31
4.1 – Geral	31
4.2 – Específicos	31
5. METODOLOGIA	32
5.1 – Ensaio de Biolixiviação	32
5.2 – Ensaio de Lixiviação Química	35
6. RESULTADOS	39
6.1 - Etapa de Biolixiviação	39
6.1.1 - Comportamento do concentrado no sistema de biolixiviação	39
6.1.2 - Variação da concentração de oxigênio dissolvido e agitação	39
6.1.3 - A oxidação do ferro ferroso	40
6.1.4 - A influência do ferro total na extração do zinco	43
6.1.5 - Vazão de polpa e tempo de residência (bio-reatores R2, R3 e R4)	45

6.1.6 - Efeito da granulometria do concentrado	49
6.1.7 - Ensaio com solução secundária	50
6.1.8 – Análises da morfologia do concentrado biolixiviado	51
6.1.9 - Extração de zinco	53
6.2 - Etapa de Lixiviação Química	54
6.2.1 - Variação da concentração de ferro na alimentação	55
6.2.2 – Variação das concentrações de Fe(II) e Fe(III) durante a lixiviação química	57
6.2.3 – Influência da adição de Lignosulfonato de Sódio	57
6.2.4 – Análises da morfologia do concentrado lixiviado quimicamente	59
6.2.5 - Efeito do percentual de sólidos da polpa na extração de zinco	60
6.2.6 - Efeito da acidez inicial na extração de zinco	62
6.2.7 – Efeitos da variação da acidez e tempo de residência	65
7. BALANÇO DE MASSAS	66
8. CONCLUSÕES	70
9. RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	71
10. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	72

LISTA DE FIGURAS:

Figura 1: Fluxograma esquemático para produção de zinco segundo a rota Ustulação – Lixiviação – Eletrólise (RLE)	10
Figura 2: Processos integrados RLE e ZDL	15
Figura 3: Gráficos de recuperação de zinco para diversos concentrados da Outokumpu Oy	17
Figura 4: Vista geral de usina de lixiviação com comentários inseridos da Outokumpu Oy	17
Figura 5: Esquema da montagem experimental do sistema de biolixiviação em contínuo	32
Figura 6: Esquema da montagem experimental do sistema de lixiviação química em batelada	36
Figura 7: Evolução da concentração de Fe_{total} , $Fe(II)$ e $Fe(III)$ no reator de oxidação de $Fe(II)$	41
Figura 8: Efeito do ferro total de alimentação na extração de zinco	43
Figura 9: Efeito da adição de ferro na biolixiviação da marmatita	44
Figura 10: Variação da vazão de polpa a partir da entrada do sistema em regime	46
Figura 11: Variação do tempo de residência nos bio-reatores	47
Figura 12: Extração de zinco em função da vazão do Reator R1	48
Figura 13: Efeito da granulometria sobre a extração de zinco	49
Figura 14: Efeito da granulometria e vazão sobre a extração de zinco	50
Figura 15: Micrografias obtidas durante a biolixiviação	52
Figura 16: Evolução do percentual de extração de zinco nos bio-reatores R2, R3 e R4	54
Figura 17: Variação da concentração de $Fe(III)$ na eficiência de extração de zinco	55
Figura 18: Influência do reagente lignosulfonato de sódio na extração de zinco	58
Figura 19: Micrografias obtidas na lixiviação química complementar	59
Figura 20: Efeito da concentração de sólidos na extração de zinco	61
Figura 21: Efeito da acidez sobre a extração de zinco	62
Figura 22: Rendimento de recuperação de zinco na lixiviação de esfalerita de zinco, sem adição de ferro	64
Figura 23: Variação do tempo de residência, faixa de acidez e faixa de extração de zinco	65

Figura 24: Balanço de massa da biolixiviação e lixiviação química complementar	67
Figura 25: Fluxograma geral de integração dos processos Bioquímico e RLE	68

LISTA DE TABELAS:

Tabela I: Análise granulométrica do resíduo de biolixiviação empregado nos ensaios de lixiviação química	36
Tabela II: Variação das concentrações de ferro(II) e ferro(III) durante a lixiviação química do concentrado biolixiviado	57
Tabela III: Resultados de Lixiviação de concentrado de esfalerita com ácido sulfúrico e oxigênio, sem adição de ferro.	63

APÊNDICES	77
Apêndice 1: Tecnologias atuais de produção de zinco	78
Apêndice 2: Seqüência cronológica das alterações no sistema contínuo de biolixiviação	92
Apêndice 3: Teste de hipóteses para o efeito da presença de lignosulfonato de sódio sobre a extração de zinco	93
Apêndice 4: Espectros de EDS para as amostras	94
Apêndice 5: Cálculo de redução de consumo da matéria-prima oxigênio industrial durante a biolixiviação	98

1. INTRODUÇÃO:

O zinco é um metal comercializado mundialmente através de preços regulados pela Bolsa de Londres, ou LME “London Metal Exchange”. Por ser uma “commodity” isto é, produto que não apresenta diferenciação, o mercado em que se encontra aproxima-se do modelo de concorrência perfeita porque as “commodities” de um modo geral, estão em mercados extremamente pulverizados, principalmente aquelas em que o cenário de negociação é mundial. Os participantes deste mercado têm de aceitar o preço que está sendo praticado (Carvalho, 1988). Assim, a única alternativa aos produtores do metal, para se tornarem cada vez mais competitivos e se perpetuarem no negócio, é a redução de custos operacionais e de investimentos.

O elemento químico zinco é encontrado na natureza principalmente sob a forma de sulfeto (esfalerita e outros), associado a minerais de chumbo, cobre, prata e ferro (galena, calcopirita, argentita e pirita, dentre outros). O minério sulfetado de zinco está sujeito a grandes transformações na zona de oxidação, formando óxidos, carbonatos e silicatos. As mineralizações ocorrem, principalmente, nas rochas calcárias, que são as hospedeiras usuais. Os principais minerais de zinco são a blenda ou esfalerita (ZnS), willemita (Zn_2SiO_4), smithsonita ($ZnCO_3$), calamina ou hemimorfita ($2ZnO.SiO_2.H_2O$), wurtzita (Zn,Fe)S, franklinita (Zn,Mn) Fe_2O_4 , hidrozincita [$2ZnO_3.3Zn(OH)_2$] e zincita (ZnO), com destaque, no caso do Brasil, para os minérios calamina, willemita e esfalerita (Jesus, 2001).

Os minerais de zinco são, em geral, enriquecidos por processos de flotação, produzindo concentrados ricos, cujos teores de zinco variam de 40 a 60%. (Brook Hunt, 2004a).

O processo mais comum de tratamento destes concentrados de zinco ainda é o de ustulação com fabricação de ácido sulfúrico. Este é de investimento elevado e necessariamente se restringe à produção de dióxido de enxofre ou ácido sulfúrico, ambos de difícil armazenamento.

Os possíveis problemas associados ao manuseio de SO_2 , H_2SO_4 e considerações econômicas em respeito ao mercado de ácido sulfúrico e dióxido de enxofre estimularam os estudos de rotas alternativas à ustulação. Dentre estas, podem-se citar a lixiviação química direta, a lixiviação sob pressão e a biolixiviação. Em todos estes processos, a dissolução da esfalerita é feita por íons Fe(III) . Nos processos de lixiviação direta e sob pressão, o íon Fe(III) é produzido pelo oxigênio gasoso. O consumo de gás é elevado, sendo o principal custo do processo.

Entre as alternativas aos processos supracitados, a biolixiviação é uma opção a ser considerada. Na biolixiviação, a oxidação de íons Fe(II) a Fe(III) é realizada por microrganismos, reduzindo, por consequência, o consumo de oxigênio industrial. Sua principal desvantagem é a cinética lenta de oxidação.

O presente trabalho visa estudar a introdução da biolixiviação na indústria do zinco, como opção tecnológica para minimizar os custos operacionais e de investimento. Ao se utilizar bactérias para substituir oxigênio industrial como agente oxidante, os custos operacionais ficariam reduzidos proporcionalmente, devido à eliminação parcial desta importante matéria-prima. Pode ser uma alternativa às tecnologias usuais de produção (ustulação, lixiviação sob pressão, lixiviação química) ou mesmo para ampliar suas capacidades produtivas como um todo, sem necessidade de acréscimo considerável em equipamentos. A combinação com a lixiviação química, de baixo custo de investimento, pode tornar a tecnologia integrada uma opção mais atrativa do que apenas a lixiviação química atmosférica.

Para tal, esta dissertação consiste em avaliar os parâmetros que influenciam a biolixiviação e lixiviação química de concentrados de zinco, tentando buscar condições ótimas para que o processo integrado possa ser possível, com parâmetros aceitáveis de percentual de sólidos, adição de ferro(III) e acidez para recuperações atrativas do metal.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 O METAL ZINCO

2.1.1 História

O nome zinco é originário do francês “zinc”, derivado do alemão “zink” de origem incerta. No início do século XVI, Paracelsus, um filósofo suíço, usou a palavra “zincum” cujo significado não era bem definido. Em 1697, o termo “zink” foi usado pela primeira vez por Löhneyes (Feneau, 2002).

Séculos antes da descoberta do zinco como um novo metal, ele já estava presente em minérios que eram utilizados para produzir o bronze e seu óxido era usado como remédio para queimadura nos olhos. Existem ornamentos de ligas de zinco que datam de 2500 anos. Tais ligas eram compostas de 80% a 90% de zinco, chumbo e impurezas de ferro e antimônio (Feneau, 2002).

O zinco na forma metálica é relativamente recente quando comparado com outros metais como ferro, cobre e chumbo. Isto porque o metal era reoxidado a óxido de zinco no processo de redução por fundição nos fornos de soleira. Em tais fornos, os metais eram obtidos no estado líquido reduzindo seus minérios oxidados com carbono. Já o óxido de zinco, só pode ser reduzido por carbono a temperaturas superiores ao seu ponto de ebulição, que é de 907°C (Feneau, 2002).

Na Pérsia, o óxido de zinco, contido nas cinzas das fornalhas, era denominado “tutie” - que significava alguma coisa boa para os olhos. Um escritor romano, Strabo (66 AC - 24 DC), deixou registrado em sua obra que somente o minério de Cyprus continha “as pedras de cádmio, cobre e tutie” e por isso, podia ser usado para preparar o bronze. Os romanos da época de Augustus (20 AC - 14 DC) preparavam o bronze à partir do aquecimento de uma mistura de calamina em pó, carvão vegetal e cobre granulado. Os romanos de 200 DC já

conheciam o latão, mistura de cobre e zinco, que eles denominavam de “aurichalcum” ou “orichalcum” devido a sua cor dourada semelhante ao ouro. A liga de Cu-Zn era produzida pela dissolução do vapor de zinco no cobre fundido (Feneau, 2002).

A produção de zinco metálico foi descrita no livro Hindu, Rasarnava, o qual foi escrito em torno de 1200 DC. Na Índia, Rasaratnassamuchchaya descreveu como o metal era produzido indiretamente, aquecendo a calamina com matéria orgânica num forno tampado e ligado a um condensador. O vapor de zinco emitido era coletado e resfriado em um compartimento abaixo do forno refratário. Em 1374, os Hindus já reconheciam o zinco como um novo metal, o oitavo metal (Habashi, 2004).

Em Zawar, Rajasthan (Índia), inúmeros pequenos fornos de retorta testemunhavam a extensiva produção de zinco dos séculos XII ao XVI. As retortas tubulares apresentavam 25cm de comprimento por 15 cm de diâmetro e 1cm de espessura. Um tubo de pequeno diâmetro fechado na parte superior e aberto na parte inferior era usado como condensador do vapor de zinco. As retortas eram justapostas e provavelmente aquecidas pela combustão de carvão vegetal que era ativada por um fole. Nesta época, tanto o zinco metálico quanto o óxido de zinco eram produzidos. O zinco metálico era usado para produzir bronze e o óxido de zinco para produzir medicamentos (Habashi, 2004).

Na China, o zinco começa a aparecer no bronze, na dinastia Han (208 AC - 220 DC) e era conhecido como “paitung” ou “paktong”, uma liga composta de Cu-Ni-Zn (Tylecote, 1992). Há indícios que a primeira fundição do zinco, realizada na China, ocorreu por volta de 1000 anos DC. Porém, somente em torno de 1600 DC este conhecimento foi difundido. Provavelmente, devido à influência da Índia. No livro Tien-kong-kai-ou, os chineses relataram, no início do século XVII, a produção de zinco manufaturado utilizando um processo semelhante ao dos indianos (Habashi, 2004). Eles também utilizavam a matéria orgânica para reduzir o óxido de zinco. A mistura era lacrada em retorta refratária, a qual era aquecida a alta temperatura. Após a reação, a retorta era resfriada e quebrada para recuperar o metal disperso na escória solidificada (Feneau, 2002).

Na Europa, em 1248, Albertus Magnus descreve como os fornos de calamina podiam ser usados para “dourar” o cobre. Ele sugeria que se colocasse uma pequena quantidade de pó de vidro no topo do forno para formar uma escória, prevenindo que o vapor de zinco escapasse. Desta forma, a quantidade de zinco contida no bronze aumentava. Em 1540, Biringuccio sugeria que se usasse não somente o pó de vidro mas também pedaços de cobre nos fornos de calamina, que deveriam ser tampados e aquecidos por 24 horas. Em 1546, Agrícola relata a presença de um pó branco que condensava nas paredes dos fornos, e tinha que ser raspado para obter chumbo e prata. Ele deu a este pó, que podia ser usado para imitar o ouro, o nome de “contrefey”. Apesar de não conhecer o zinco metálico, Agrícola teve conhecimento que pessoas, na Silésia (região histórica entre Polônia, República Checa e Alemanha), produziam um metal chamado “zincum”. Em aproximadamente 1600, todos os cientistas europeus tinham conhecimento do zinco como um novo metal, porém este não era produzido na Europa. O zinco metálico era trazido do oriente por comerciantes portugueses e árabes. Provavelmente nesta época tenha sido utilizada a palavra “spelter” (em português, zinco bruto) para se referir ao zinco comercial, devido à sua cor semelhante à mistura de chumbo e estanho denominada “pewter” (em português, nome de várias ligas de estanho) (Habashi, 2004).

A produção de zinco metálico, na Europa, ocorreu somente no século XVIII. Em 1747, W. Champion foi o primeiro a produzir zinco metálico. A fundição de zinco foi construída em Bristol, na Inglaterra. O forno usado era circular e similar a um forno de calcinação utilizado para fazer vidro. Neste processo, as retortas eram rapidamente colocadas no forno e eram ajustadas uma a uma com um tubo de aço através do qual o vapor de zinco era coletado e conduzido para condensação. Em 1808, J. Dony, em Liège, na Bélgica, desenvolveu o processo de Retorta Horizontal que possibilitou uma significativa redução no consumo de combustível. Este processo foi responsável por toda produção de zinco do começo ao fim do século XIX até meados da década de 1920. Em 1928, a New Jersey Zinc (EUA) desenvolveu o processo de Retorta Vertical de operação contínua. Posteriormente, em 1935, a Companhia St Joseph Lead modificou este processo contínuo utilizando o processo Eletrotérmico. Os três processos, citados acima, produziam um zinco metálico com grau de pureza em torno de 98% que podia ser usado em laminação e como proteção contra corrosão. Porém, somente um zinco metálico com 99,99% de pureza pode ser usado para preparação de ligas. Em 1932, New Jersey Zinc introduziu um processo de destilação para refinar o metal e atingir o grau de pureza desejado (Feneau, 2002).

Atualmente, os dois processos mais usados para obtenção de zinco metálico são o processo Hidrometalúrgico, apresentado pela primeira vez em 1916, nos EUA e o “Imperial Smelting Process” introduzido em Swansea (Reino Unido), em 1960. O processo Hidrometalúrgico, baseado em ustulação dos concentrados sulfetados de zinco e lixiviação ácida dos óxidos correspondentes, é responsável por aproximadamente 85% da produção mundial de zinco metálico. No segundo processo, após uma etapa de aglomeração por ustulação, o minério é fundido em um alto-forno preparado para capturar o vapor de zinco com “spray” de chumbo liquefeito. O zinco capturado é então destilado (Feneau, 2002).

O zinco é classificado em duas grandes famílias: o zinco primário e zinco secundário (obtido através de sucatas e resíduos). Entre os metais não ferrosos, o consumo mundial de zinco só é superado pelo de alumínio e pelo de cobre (Feneau, 2002).

2.1.2 Propriedades

O zinco é um metal de cor branco-azulada e forma cristalina hexagonal compacta. O zinco fundido quando resfriado, tende a formar grânulos grandes com aparência de flor. Em temperatura ambiente, o zinco tende a apresentar uma característica frágil. Porém, em temperaturas entre 100°C e 200°C, sua maleabilidade é favorecida, permitindo sua laminação. Temperaturas superiores a 200°C podem gerar fragilização novamente. O zinco possui ductibilidade limitada, mas pode ser usado na produção de fios metálicos (Feneau, 2002).

O zinco caracteriza-se por ser facilmente oxidado, perdendo apenas para o alumínio e para o magnésio, o que justifica seu uso como protetor contra corrosão e como eletrodo negativo em baterias. Em presença de umidade, forma sobre o metal galvanizado ou zincado uma camada de óxido ou de carbonato que inibe a sua corrosão (Feneau, 2002).

Em hidrometalurgia, a característica do zinco como agente redutor é utilizada para precipitação de outros metais. O zinco também apresenta um caráter anfótero dissolvendo-se facilmente em meio ácido com formação de hidrogênio - e em soluções alcalinas quentes. Em presença de íons amônio, forma complexos estáveis. O elemento químico não reage com a

maioria dos compostos orgânicos, desde que estes estejam livres de acidez e umidade. Ao serem dissolvidos, tanto o sulfato de zinco quanto o óxido de zinco conferem cor ao meio. O zinco metálico, o sulfato de zinco e o óxido de zinco não são tóxicos (Feneau, 2002).

Outras características:

Símbolo: Zn

Valência: + 2

Ponto de ebulição: 920°C.

Peso atômico: 65,38

Número atômico: 30

Densidade (a 25°C): 7,14

Dureza: 2,5 (escala de Mohs)

Ponto de fusão: 419°C (à pressão de 760mm de Hg)

2.1.3 Aplicações

O zinco é encontrado em todo o meio ambiente (ar, água e solo). No corpo humano, que contém de 2 a 3 gramas de zinco e requer um consumo diário de 15mg, ele é essencial para o bom funcionamento dos sistemas imunológico, digestivo e nervoso, pelo crescimento, controle do diabetes e os sentidos do gosto e do olfato. Mais de 300 enzimas no corpo humano necessitam do zinco para o seu correto metabolismo (IZA, 2005).

As propriedades do zinco permitem sua aplicação: (1) como revestimento protetor de vários produtos, (2) na fabricação de ligas, principalmente os latões e bronzes (ligas cobre-zinco) e as ligas zamac (zinco-alumínio-magnésio-cobre), (3) na moldagem em peças injetadas e centrifugadas, (4) sua laminação em chapas e estiramento em fios (5).

O zinco tem larga aplicação na construção civil, na indústria automobilística e de eletrodomésticos, destacando-se o seu uso na galvanização como revestimento protetor de aços estruturais, folhas, chapas, tubos e fios por meio da imersão ou eletrodeposição. As ligas para fundição, denominadas ZAMAC (constituídas de zinco, alumínio, magnésio e cobre) são utilizadas em peças fundidas, eletrodomésticos, indústria de material bélico e automobilístico. Os latões e bronzes (ligas cobre-zinco com teores de zinco entre 5,0 e 40,0%) são usados em acessórios elétricos e em várias outras aplicações. Os laminados têm como principal campo de aplicação pilhas e baterias. O óxido e o pó de zinco são usados em produtos químicos e farmacêuticos, cosméticos, borrachas, explosivos, tintas e papel. O zinco é também utilizado como anodo para proteção catódica do aço ou do ferro. Em alguns campos de aplicação, o alumínio e o plástico apresentam-se como substitutos do metal (Jesus, 2001).

Recentes e potenciais aplicações para compostos de zinco tem sido apresentadas pelo Instituto de Tecnologia da Geórgia, para confecção de nanoespirais. Os pesquisadores deste Instituto de Tecnologia dos Estados Unidos desenvolveram uma nova classe de estruturas nanométricas, em formas espirais de cristais de óxido de zinco (ZnO). Chamadas de “nanosprings”, estas estruturas têm propriedades piezoelétricas e de polarização eletrostática que podem fazê-las usuais como sensores de pequena escala para aplicações em microsistemas. As propriedades piezoelétricas dessas novas estruturas poderão ser usadas na detecção e medida de fluxos quase imperceptíveis de fluido, alta frequência acústica ou mesmo fluxo de ar. Quando desviado pelo fluxo de ar ou fluidos, estas nanoespirais produzem uma pequena mas mensurável voltagem elétrica (Toon, 2003).

2.2 TECNOLOGIAS ATUAIS DE PRODUÇÃO DE ZINCO

As principais tecnologias, atualmente existentes para produção de zinco, são: Processo de Ustulação-Lixiviação-Eletrólise (RLE), presente em mais de 85% das usinas (Feneau, 2002). Processo de Forno Imperial (ISF), com utilização em ritmo decrescente, em menos de 15% das usinas mundiais; Processo de Lixiviação Direta Atmosférica (ZPL) utilizado em 2 usinas; Processo de Lixiviação Sob Pressão (ZPL) em 3 usinas; Processo Integrado Silicato-Sulfeto, utilizado em 1 usina e Processo por Extração por Solventes, também utilizado industrialmente em uma única usina. (Brook Hunt, 2004b).

O foco da revisão bibliográfica de tecnologias atuais de produção de zinco foi dado aos processos de Ustulação-Lixiviação-Eletrólise (RLE) e Lixiviação Direta Atmosférica (ZDL), porque a integração da nova tecnologia aqui proposta é feita utilizando-se estes dois processos produtivos de zinco. As demais tecnologias poderiam também ser integradas, mas não foram estudadas ou testadas no escopo deste trabalho. Elas estão descritas no apêndice 1.

2.2.1 USTULAÇÃO – LIXIVIAÇÃO – ELETRÓLISE

Esta tecnologia é a mais comum para se produzir o zinco (Feneau, 2002). É também denominada mundialmente por RLE, ou seja, “Roasting-Leaching-Electrolysis” ou (em espanhol) “Tostación-Lixiviación-Electrolisis”. Trata-se de processar concentrados sulfetados de zinco (ZnS).

A figura 1 mostra o fluxograma esquemático geral de uma usina RLE (Svens et al., 2003).

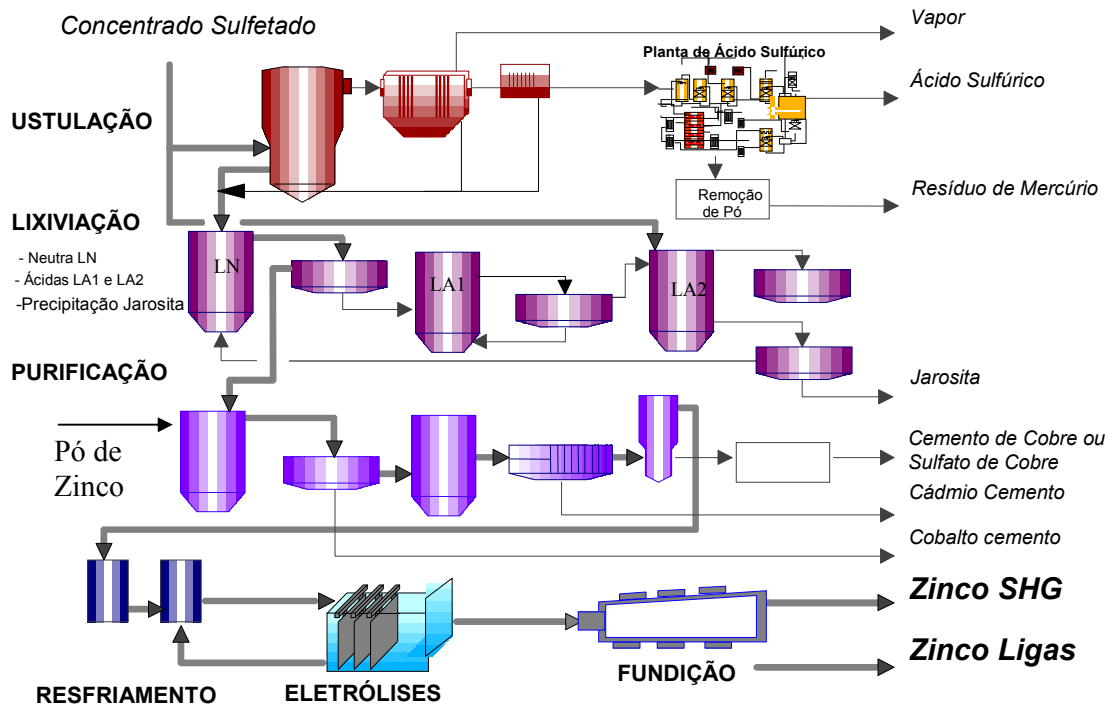
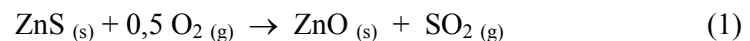


Figura 1. Fluxograma esquemático para produção de zinco segundo a rota Ustulação-Lixiviação-Eletrólise (RLE).

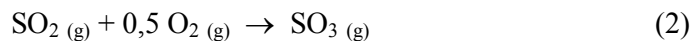
Em síntese, o processo consiste em ustular o concentrado de sulfeto de zinco (ZnS) com oxigênio do ar, para produzir óxido de zinco (ZnO) e dióxido de enxofre. Este é depois convertido a ácido sulfúrico (H₂SO₄). As reações que descrevem o processo são:

Reação Principal:

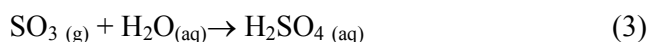


A reação 1 é fortemente exotérmica (Svens et al., 2003), isto é, libera calor. Parte deste é usado para manter a temperatura da ustulação (900-950°C) e parte é recuperada em uma caldeira situada imediatamente após ao ustulador. Em geral, recupera-se 1,2 a 1,45 toneladas de vapor por tonelada de concentrado.

O pó ustulado é dirigido para os setores de lixiviação e o gás SO₂ para a torre de conversão de SO₂ a SO₃ (reação 2).

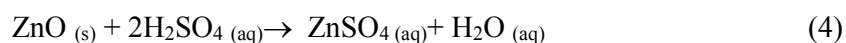


Após convertido a SO₃, este gás é absorvido em ácido sulfúrico diluído, para produzir o ácido concentrado, justamente por reagir com a água contida na diluição (reação 3).



O ustulado de zinco, com aspecto de pó fino (reação 1), é lixiviado nas etapas de lixiviação neutra, em pH de 4 a 5,2 e lixiviação ácida, em duas ou três etapas, onde a acidez livre varia de 30 a 100g/L de ácido sulfúrico. Após estas etapas, há a precipitação de ferro. Estas etapas de lixiviação de zinco têm, em geral, eficiências globais da ordem de 95%.

A reação principal da lixiviação neutra (reação 4) ocorre a 80°C, com entalpia padrão de -90 KJ/mol (Svens et al., 2003):



O resíduo desta etapa é constituído basicamente de ferrita de zinco (ZnO.Fe₂O₃).

A reação principal da lixiviação ácida destas ferritas (reação 5) ocorre próxima a 100°C (Svens et al., 2003).

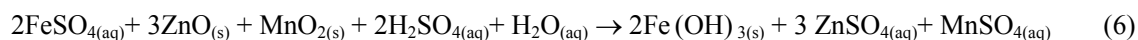


As lixívias produzidas alimentam um circuito de purificação, para remover elementos perniciosos à etapa de eletrólise (cádmio, cobre, cobalto, níquel e chumbo). A remoção destas

impurezas é conduzida numa etapa de cementação com pó de zinco, um redutor eletroquímico. Este pó é produzido nas próprias instalações das usinas de zinco.

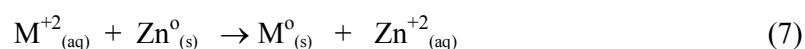
Na realidade, segundo Raghavan et al. (1999), o processo de purificação da solução começa na etapa de lixiviação neutra do ustulado. Nesta fase, o ferro ferroso é oxidado com ar ou oxigênio para produzir hidróxido férrico, que co-precipita parte das diversas impurezas deletérias da solução de zinco, tais como: antimônio, arsênio e germânio.

A reação de produção do hidróxido férrico purificador na lixiviação neutra é a seguinte:



A fonte de manganês na forma de MnO_2 é a do próprio concentrado ou por adição de minério de pirolusita.

O segundo processo de purificação (Raghavan et al., 1999) é o de deslocamento dos metais nocivos da solução por adição de pó de zinco.

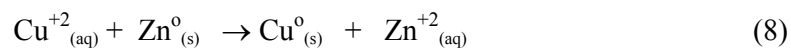


Onde M pode ser Cu, Co, Ni, Cd, As, Ge, Sb e Pb.

O cobalto é mais eficientemente removido a temperaturas da ordem de 80-100°C, em presença de excesso de pó de zinco atomizado, com e sem ativadores tais como arsênio ou antimônio e cobre. Mas cobre, cádmio e níquel podem ser removidos pelo pó de zinco rapidamente a temperaturas mais baixas (50-60°C) e com menos excesso de pó de zinco.

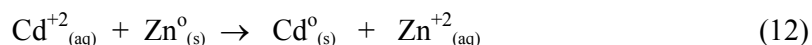
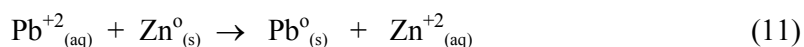
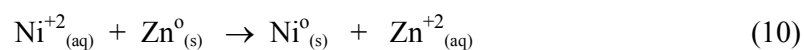
A maioria das usinas de zinco do mundo utiliza o seguinte processo de purificação com pó de zinco, subdividido em 3 etapas (Brook Hunt, 2004b):

1ª. Purificação – remoção de cobre – ocorre à temperaturas da ordem de 60°C, com adição de pó de zinco, em excesso.



É adicionado pó de zinco acima da quantidade estequiométrica, justamente para deslocar o equilíbrio para a direita e cementar a impureza como elemento sólido.

2ª. Purificação – remoção de cobalto, níquel, cádmio e chumbo. Conforme Boyanov et al. (2004) e Nási (2004), os ativadores são: sais de antimônio ($\text{KSbC}_4\text{H}_2\text{O}_6 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$) ou trióxido de arsênio (As_2O_3). No primeiro caso, a temperatura do processo é da ordem de 75°C e no segundo, 90°C.



3ª. Purificação ou Polimento – consiste em remover cádmio residual, impureza ainda presente na solução, de acordo com a reação 12. A temperatura de reação é da ordem de 60°C.

Em todas etapas de purificação, há filtragens, onde os resíduos contendo as impurezas cementadas são removidos.

Contudo, segundo Raghavan et al. (1999), há ainda um terceiro processo de purificação denominado “modified hot purification”, que envolve apenas um simples e único estágio de purificação com pó de zinco e “PAT” (tartarato de antimônio e potássio, em inglês), a 80-

90°C, podendo ter um adicional e opcional segundo estágio de polimento. Este processo está sendo praticado pelas usinas da Hindustan Zinc, na Índia (Brook Hunt, 2004b).

A solução purificada segue para a etapa de eletrólise.

A eletrólise de zinco é constituída em geral de cubas em concreto, com anodos feitos em ligas Pb-Ag, onde o teor de prata varia de 0,3-0,8%, e catodos em alumínio 99,99%. A densidade de corrente de eletrodeposição é da ordem de 400-800A/m² e o potencial de eletrodeposição da ordem de 3,4V/célula.

As reações principais que ocorrem durante a eletrólise do zinco são as seguintes (Svens et al., 2003):

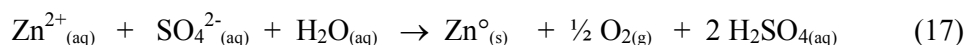
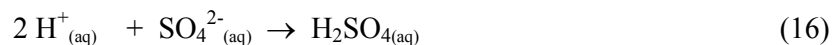
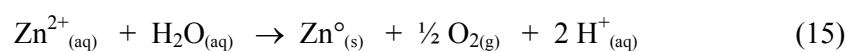
O zinco recebe dois elétrons e se deposita no catodo de alumínio:



No anodo, há a decomposição da água contida na solução diluída de sulfato de zinco:



Reação Global:



À medida que se produzem folhas catódicas de zinco, há uma liberação de íons H⁺, que combinados com os íons SO₄²⁻ existentes na solução, formam quantidades equivalentes de

ácido sulfúrico (H_2SO_4). Este ácido retorna às etapas de lixiviação para solubilizar zinco e outros elementos, fechando-se o ciclo produtivo.

Segundo Brook Hunt (2004b), o custo operacional “cash” (sem depreciação) para uma usina do primeiro quartil dos custos mais baixos da tecnologia RLE está em US\$0,33 por libra de zinco ou cerca de US\$725,00/ton de zinco.

2.2.2 TECNOLOGIA DE LIXIVIAÇÃO DIRETA ATMOSFÉRICA – ZDL (“ZINC DIRECT LEACHING”)

Esta tecnologia compete com o processo RLE nas ampliações de usinas de produção de zinco, por sua simplicidade e baixo custo de capital, embora apresente vantagens e desvantagens em relação ao processo RLE. É propriedade tecnológica da Outokumpu Oy e está implantado nas usinas de Kokkola (Finlândia), com produção de 100.000 toneladas de zinco por ano e em Onsan Korea Zinc Plant (Coreia do Sul), com 200.000 toneladas de zinco por ano, em operação desde 1994 (Brook Hunt, 2004b). Em ambas as usinas esta tecnologia está integrada ao processo RLE, conforme mostrado na figura 2.

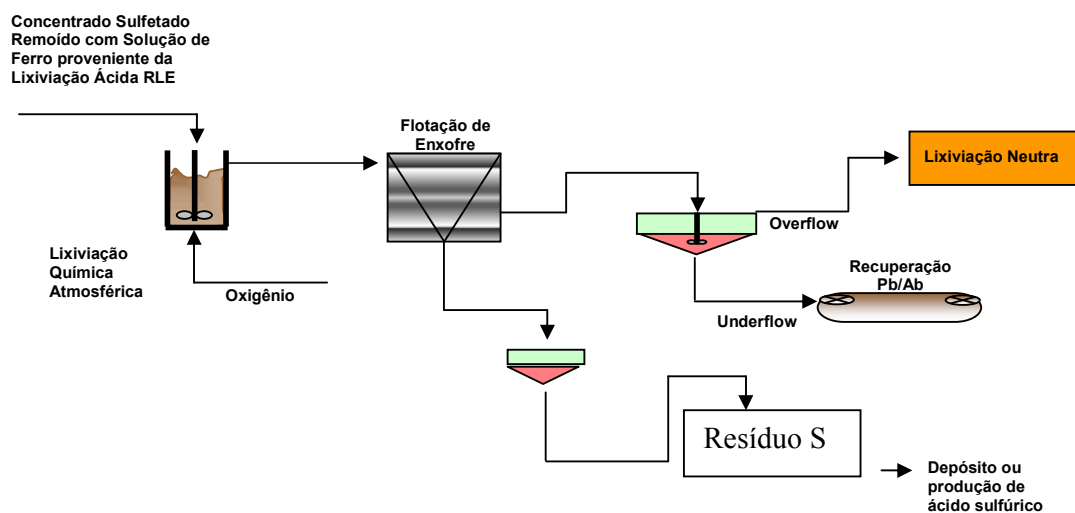
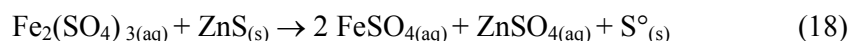


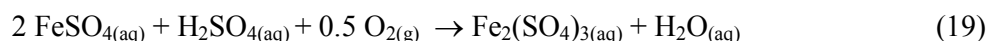
Figura 2. Fluxograma do processo ZDL integrado ao processo RLE (Svens, 2003).

Segundo Svens et al. (2003), a lixiviação direta consiste em tratar o concentrado sulfetado, repolpado em solução rica em ferro(III) proveniente do circuito de ustulação e lixiviação (RLE), para se obter diretamente a solução de sulfato de zinco. A oxidação do sulfeto de zinco se dá com oxigênio a 93-98% de pureza, em condições atmosféricas. Produz-se enxofre elementar, ao contrário da ustulação, que produz dióxido de enxofre. O enxofre da lixiviação direta pode ou não ser separado do resíduo de lixiviação. As reações 18 a 20 descrevem o processo de lixiviação direta.

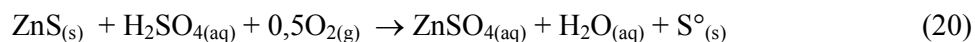
- Ferro(III) oxida o sulfeto ZnS transformando-o em sulfato, ZnSO₄



- O ferro(II) produzido é oxidado pelo oxigênio industrial (93-98%), para fornecer ferro(III) na forma de Fe₂(SO₄)₃, que reage novamente com a esfalerita conforme a reação 18, fechando o ciclo.



A reação global é:



O tempo de residência do processo de lixiviação direta é, em geral, da ordem de 24 horas, e por isso são necessários grandes reatores, com volumes da ordem de 400 a 600m³. Mas os rendimentos de recuperação de zinco são elevados, da ordem de 97,5% e a eficiência de reação do oxigênio também é consideravelmente boa, da ordem de 85% (Svens et al., 2003). A figura 3 apresenta os níveis de conversão obtidos pela Outokumpu, em sua usina de Kokkola, na Finlândia. A figura 4 apresenta uma vista geral da planta de lixiviação direta (Svens et al., 2003).

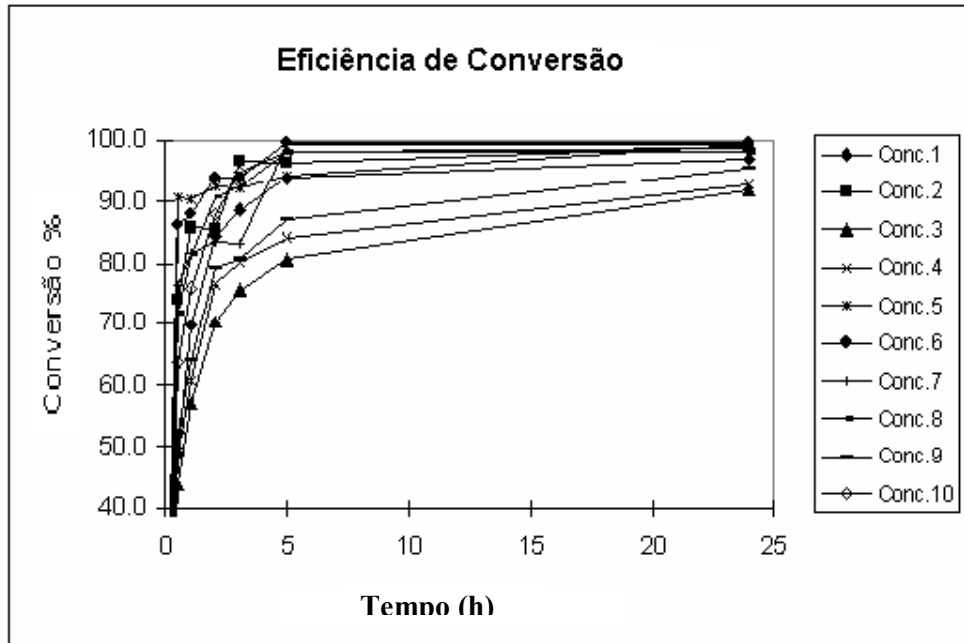
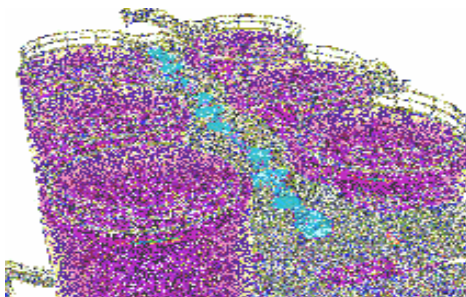


Figura 3 – Gráfico de recuperação de zinco para diversos concentrados da Outokumpu – Usina de Kokkola - Finlândia. (Svens et al., 2003). Nota: conc.= concentrado

- Reatores de simples construção
- Baixa manutenção
- Fácil controle



- Baixo Consumo de Energia
- Baixo Investimento
- Nenhum risco de explosão
- Nenhum enxofre fundido

Figura 4. Vista geral de uma planta de lixiviação direta, com comentários inseridos Outokumpu Oy (Svens, 2003).

A tecnologia é adequada para expansões marginais em usinas que processam sulfetos de zinco, pois possibilita expansões em módulos, desde pequena escala (a partir de 10.000 toneladas por ano).

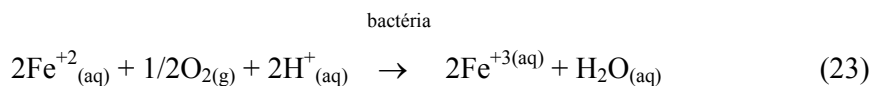
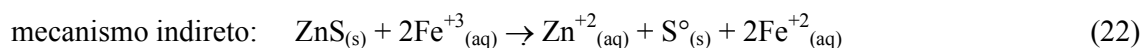
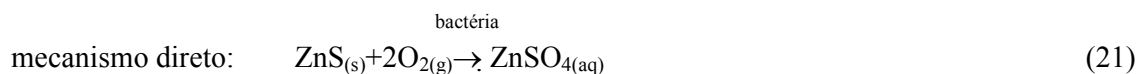
A lixiviação direta é um avanço importante no desenvolvimento de tecnologias para produção de zinco. Entretanto, o consumo de oxigênio é o principal custo deste processo. Neste projeto, é proposta a integração da tecnologia ZDL com a biolixiviação da esfalerita, visando a redução no consumo global de oxigênio e a recuperação de ácido sulfúrico necessária à lixiviação. A biolixiviação da esfalerita é discutida a seguir.

2.3 A BIOLIXIVIAÇÃO DA ESFALERITA

Aqui serão apresentados e discutidos os resultados mostrados na literatura sobre a biolixiviação da esfalerita.

Pina et al. (2005) discutiram os mecanismos de biolixiviação dos sulfetos metálicos. Segundo os autores, um primeiro mecanismo seria denominado “mecanismo direto”, no qual o microorganismo, aderido à superfície do mineral, realizaria a sua dissolução, por meio de reações envolvendo enzimas. No outro mecanismo, denominado “mecanismo indireto”, o mineral é oxidado quimicamente pelo íon férrico e/ou por prótons (H^+) presentes na solução, dependendo da configuração eletrônica do sulfeto. Durante a oxidação química do mineral, o íon férrico é transformado em íon ferroso. A função do microorganismo, neste caso, é oxidar o íon ferroso a íon férrico, regenerando desta forma o agente oxidante. Quando ocorre a formação de enxofre elementar, o microorganismo também deve oxidar este último, impedindo que se forme uma barreira para a difusão do agente oxidante até a superfície do mineral, onde ocorre a reação de oxidação.

Segundo Boon et al. (1996), as reações dos mecanismos direto e indireto são as apresentadas a seguir:



Vários autores realizaram ensaios de biolixiviação da esfalerita utilizando *Acidithiobacillus ferrooxidans* como microrganismo e alguns trabalhos também foram realizados utilizando microrganismos termófilos e termófilos moderados. Os resultados apresentados mostram uma grande variação no que diz respeito ao percentual de extração do zinco. Isto se deve principalmente à diferença entre os microrganismos empregados, à composição química dos concentrados e às condições em que os ensaios foram realizados. A maioria destes foi conduzida utilizando meio 9K (NH₄SO₄ 3,0g/L; MgSO₄ 0,5g/L; K₂HPO₄ 0,5g/L; KCl 0,1g/L; Ca(NO₃)₂ 0,01g/L) como fonte de nutrientes em presença ou não de ferro ferroso como substrato energético. Os experimentos foram realizados em grande parte em batelada, em reatores perfeitamente agitados ou em erlenmeyers de 250mL contendo, na maioria das vezes, 100mL de solução. Os ensaios realizados utilizando microrganismos mesófilos (*Acidithiobacillus ferrooxidans*) foram conduzidos em temperaturas entre 30 e 35°C. Entretanto, quando foram empregados microrganismos termófilos extremos, a temperatura era mantida entre 60 e 70° durante os experimentos.

Torma et al. (1970) estudaram a biolixiviação de um concentrado de esfalerita contendo 60,78%Zn, 33,23%S e 2,5%Fe em meio 9K, sem a adição de sulfato ferroso. Os ensaios foram realizados em batelada e *Acidithiobacillus ferrooxidans* foi empregado como microrganismo. Estes estudaram o efeito do pH (variando entre 1,5 e 4,0), da superfície específica do mineral (entre 0,29 e 6,90m²/g), da temperatura (entre 25 e 45°C) e da densidade de polpa (entre 1 e 26,6%) sobre a taxa de extração de zinco. Os autores observaram que a temperatura ótima para lixiviação de esfalerita em presença de *A. ferrooxidans* é aproximadamente 35°C. A energia de ativação encontrada para este processo foi 55,35kJ/mol. Este elevado valor indica que a etapa controladora do processo é a reação na superfície do mineral. Torma et al. (1970) também verificaram que a taxa de extração do metal permaneceu constante (aproximadamente 0,37g/L.h) em uma faixa de pH variando entre 2,0 e 3,0 e que esta taxa era diretamente proporcional à percentagem de sólidos, (variando de 1 até 15%). Para valores superiores a 20%, estes observaram uma sensível redução na taxa de dissolução do mineral. Isto pode ter sido causado pela limitação na transferência de O₂ ou CO₂ da fase gasosa para a solução, devido à elevada concentração de sólido, o que provocaria desta forma, a redução da taxa de oxidação observada pelos autores. Para valores de superfície específica superiores a 3m²/g, verificou-se que a taxa de dissolução do mineral independia desta variável e para valores inferiores a 1,5m²/g, a taxa de dissolução

era diretamente proporcional a superfície específica do mineral. O melhor resultado de extração, aproximadamente 0,52g/Lh, foi obtido nos ensaios realizados na temperatura de 35°C, pH 2,3, porcentagem de sólidos de 16% e superfície específica de 1,2m²/g. Os autores argumentaram que a dissolução do mineral era devida ao ataque pelo microrganismo, uma vez que, os ensaios foram realizados em meio sem a presença de ferro. Portanto, neste caso o mecanismo direto deveria ser atuante. Entretanto, o mineral continha inicialmente cerca de 2,5%Fe que era liberado para a solução durante o processo de lixiviação, influenciando a taxa de dissolução deste mineral.

Gomerly et al. (1975) examinaram a cinética de dissolução de um concentrado de esfalerita contendo 57,7%Zn, 31,6%S e 4,81%Fe em meio 9K, na ausência de sulfato ferroso. Estes utilizaram *Acidithiobacillus ferrooxidans* como microrganismo. Os ensaios foram realizados em sistema contínuo em um reator de mistura perfeita, com a taxa de diluição variando entre 0,0171 e 0,1038 h⁻¹. O pH da solução variou entre 2,0 e 2,5 e a temperatura foi mantida constante, em 35°C. Os autores verificaram que a taxa de extração do metal era função da taxa de diluição e da superfície específica do mineral de tal forma que uma redução na taxa de diluição provocava uma elevação na taxa de extração do metal. Este mesmo efeito foi observado quando a superfície específica do mineral aumentou. Tais resultados estão em acordo com os obtidos anteriormente por Torma et al. (1970). Gomerly et al. (1975) conseguiram atingir uma extração de 71,9% do zinco utilizando uma taxa de diluição de 0,0171h⁻¹, que corresponde a aproximadamente 60 horas de tempo de residência. A partir destes resultados, os autores concluíram que o mecanismo direto era atuante durante a oxidação da esfalerita. No entanto, o concentrado continha 4,81% de ferro e o mecanismo indireto pode ter sido também responsável pela extração do zinco.

Tributsh e Bennett (1981) estudaram a biolixiviação de esfalerita sintética, utilizando *Acidithiobacillus ferrooxidans* como microrganismo. Os ensaios foram realizados em meio 9K, sem adição de sulfato ferroso. Os microrganismos empregados foram previamente cultivados, por 4 anos, na presença de esfalerita como única fonte de energia. Como o estudo também foi feito para a calcopirita e outros minerais, os autores encontraram que a taxa de dissolução do mineral era relacionada aos seus produtos de solubilidade. Quanto maior o produto de solubilidade, mais elevada era a taxa de dissolução e a atividade bacteriana, o que explicava a maior dissolução da esfalerita.

Konishi et al. (1992) estudaram a cinética de biolixiviação e de lixiviação química de um concentrado de esfalerita contendo 57,7%Zn, 31,6%S e 3%Fe em presença de *Acidithiobacillus ferrooxidans*. Os ensaios foram realizados em batelada, em um reator de mistura perfeita. O pH da solução foi mantido constante em 2,2 e a temperatura em 30°C. Estes autores também estudaram a cinética de adesão do microrganismo a superfície das partículas de esfalerita e verificaram que este processo ocorreu rapidamente, ou seja, o equilíbrio era atingido após 30 minutos de contato entre o microrganismo e o sólido. Os autores observaram que a taxa de lixiviação química era diretamente proporcional à concentração de íon férrico e a área superficial inicial das partículas. Durante os ensaios de lixiviação química, os autores também observaram a formação de jarosita e enxofre elementar. Verificaram ainda que a presença de microrganismos e íon férrico em solução aumentava a taxa de dissolução do mineral. Entretanto, quando presente em concentração superior a 1g/L, o íon férrico tinha um efeito negativo sobre a taxa de dissolução. Isto ocorreu devido à formação de jarosita que se depositou sobre a superfície do sólido impedindo o progresso da reação de dissolução. A partir da análise dos resultados obtidos nos ensaios de lixiviação química e de biolixiviação, Konishi et al. (1992) concluíram que em presença de íon férrico e microrganismo, a dissolução do mineral envolve os mecanismos direto e indireto.

Boon et al. (1996, 1998) compararam a cinética de biolixiviação e de lixiviação química de esfalerita sintética utilizando *Acidithiobacillus ferrooxidans*. Os ensaios foram realizados em batelada, o pH da solução foi mantido constante em 1,8, a temperatura em 30°C e a concentração de íon férrico utilizada foi de 10g/L. Durante os ensaios de biolixiviação, o íon ferroso, produzido a partir da oxidação química do mineral, foi reoxidado a íon férrico. Desta forma, o potencial redox da solução foi mantido elevado, favorecendo a dissolução do sulfeto. Para manter os valores do potencial redox iguais, nos ensaios de lixiviação química e biolixiviação, os autores adicionaram peróxido de hidrogênio durante a lixiviação química e verificaram que a taxa de dissolução do mineral era a mesma nos ensaios químico e biológico. E concluíram que o mecanismo direto não foi relevante nas condições estudadas. Portanto, a única função do microrganismo durante a biolixiviação da esfalerita foi a de regenerar o agente oxidante. Os autores obtiveram um rendimento de extração de 30%, em um período de 24 horas. Boon et al. (1996; 1998) observaram também que a capacidade de oxidação de ferro ferroso por *Acidithiobacillus ferrooxidans* foi reduzida em cerca de nove vezes em presença de enxofre elementar. Assim sendo, concluíram que em meio contendo ambos os substratos,

Acidithiobacillus ferrooxidans optou por oxidar enxofre elementar em detrimento do ferro ferroso. Como consequência, ocorreu uma redução na taxa de oxidação do mineral, uma vez que, o microrganismo deixava de regenerar o agente oxidante. Entretanto, os autores não verificaram nenhum efeito de inibição da taxa de dissolução do mineral, devido à formação de enxofre elementar sobre a superfície do mineral.

Fowler e Crundwell (1999) estudaram o papel do *Acidithiobacillus ferrooxidans* na biolixiviação de sulfeto através da comparação com lixiviação química, em um equipamento que mantinha o potencial redox constante. Este equipamento foi projetado para controlar o potencial redox no compartimento de lixiviação de uma célula eletrolítica pela redução ou oxidação do ferro dissolvido. Através deste controle de potencial e pH, as concentrações de íons ferroso e férrico foram mantidas em seus valores iniciais. Os autores concluíram que, em elevadas concentrações de íons férricos, a conversão de sulfeto de zinco na presença e ausência do *A. ferrooxidans* era a mesma. Fowler e Crundwell (1999) verificaram que 100% do metal era extraído em um período de aproximadamente 100 horas, nos ensaios de lixiviação química e biológico, realizados com uma concentração de 10g/L de Fe(III). Entretanto, nos ensaios realizados com elevada concentração de íon ferroso, a taxa de oxidação do mineral, em presença de microrganismo, foi mais elevada que a taxa de dissolução química. Verificou-se ainda que nas primeiras 12 horas de ensaios, a taxa de lixiviação foi a mesma tanto na presença quanto na ausência de bactéria. Estes autores concluíram que a taxa de dissolução no processo de biolixiviação foi mais elevada, devido à oxidação da camada de enxofre elementar pelos microrganismos. Esta camada de enxofre era formada sobre a partícula de esfalerita com o decorrer da reação de dissolução. Como pode ser visto, mesmo que o microrganismo não aumente a taxa de extração do metal devido a um ataque direto, ele possui uma importante função que é oxidar a camada de enxofre elementar formada sobre a partícula mineral, além de regenerar o agente oxidante.

Resultados semelhantes aos obtidos por Fowler e Crundwell (1999) foram observados por Driessens et al. (1999), que utilizaram a mesma técnica para estudar a lixiviação química e biológica de esfalerita, utilizando o mesmo microrganismo.

Em seguida, são discutidos os principais aspectos da lixiviação química da esfalerita.

2.4 REVISÃO CRÍTICA DA LIXIVIAÇÃO QUÍMICA DA ESFALERITA EM PRESENÇA DE SULFATO E DE CLORETO FÉRRICO EM SOLUÇÃO

Os principais parâmetros envolvidos na oxidação química, pelo par Fe^{+3}/Fe^{+2} , da esfalerita e aqui discutidos são: a concentração de íon férrico (Fe^{+3}) e íons ferroso (Fe^{+2}); a formação de uma camada de enxofre elementar sobre o mineral (passivação) e a temperatura. Vários outros fatores também influenciam a taxa de lixiviação do sulfeto de zinco, tais como: velocidade de agitação, tamanho da partícula, passivação, etc. Porém, não foi possível fazer uma comparação direta entre os trabalhos selecionados porque as amostras e as condições em que os ensaios foram realizados diferiam umas das outras, como por exemplo: quanto à composição química do mineral e o tamanho das partículas.

2.4.1 Efeito da concentração de íons férrico

O ferro(III) é um poderoso agente oxidante utilizado em processos de lixiviação de sulfetos metálicos tais como: calcopirita, calcocita, covelita e esfalerita, entre outros.. A seguir os principais resultados referentes à oxidação química da esfalerita pelo íon Fe(III) são discutidos.

Dutrizac et al. (1978) realizaram estudos de lixiviação de esfalerita em solução contendo 0,001 a 3mol/L de cloreto férrico. Os autores observaram que a taxa de dissolução deste mineral aumentava com a elevação da concentração de íons férrico e verificaram que a ordem de reação referente à concentração de ferro férrico era 0,36. Resultados semelhantes foram observados para o sulfato férrico por Verbaan e Crundwell (1986).

Rath et al. (1980) estudaram a lixiviação de ZnS sintético em solução de cloreto férrico (0,2 a 0,8mol/L). Os autores observaram que a etapa controladora do processo era difusão na camada de enxofre elementar formada ao redor da partícula de esfalerita. Os autores ainda observaram que a elevação da concentração de íons férrico de 0,2 para 0,8mol/L causava um aumento de sete vezes na taxa de dissolução do mineral. Posteriormente, Rath et al. (1988) realizaram ensaios de lixiviação com esfalerita natural e observaram que o modelo do núcleo

não reagido com controle por reação química poderia também ser usado para descrever a cinética deste processo. Neste sistema, a ordem de reação para os íons férrico foi 0,62. Este resultado está em conformidade com os obtidos por Dutrizac et al. (1978).

Jin et al. (1984) estudaram a lixiviação de um concentrado de esfalerita em solução de cloreto férrico (0,5 a 2mol/L). Verificou-se que, a princípio, uma elevação na concentração de íons férrico resultava num aumento da taxa de dissolução da esfalerita. Porém, havia uma concentração crítica acima da qual a elevação na concentração destes íons não influenciava na taxa de dissolução do mineral. Este valor dependia do tamanho das partículas do mineral, de forma que, quanto maior a partícula menor o valor da concentração crítica. Observou-se que para partículas com diâmetro de 53 a 63 μ m a concentração crítica foi de 0,8mol/L, enquanto, para partículas com diâmetro de 105 a 125 μ m, a concentração crítica foi de 0,6mol/L. Além disso, os autores observaram uma cinética de dissolução linear e verificaram que a ordem de reação em relação à concentração de íons férrico foi de 0,5 para valores abaixo da concentração crítica confirmando os resultados obtidos por Dutrizac et al. (1978).

Bobeck e Su (1985) estudaram a dissolução de cristais e de um concentrado de esfalerita em presença de cloreto férrico (0,01 a 1mol/L). Estes autores verificaram que a taxa de dissolução do sulfeto era diretamente proporcional à concentração de íons férrico quando esta era inferior a 0,1mol/L e que, para valores superiores a este, a reação não dependia mais da concentração desses íons. Neste trabalho, a concentração de íons férrico considerada crítica para dissolução da esfalerita foi 6 vezes menor que a descrita por Jin et al. (1984), apesar do tamanho das partículas do mineral ter sido o mesmo em ambos os estudos. Bobeck e Su (1985) observaram também uma cinética linear de dissolução no início do processo e uma cinética parabólica para um percentual de extração de zinco superior a 60%.

Warren et al. (1985) conduziram experimentos de cinética de lixiviação de sulfeto de zinco em solução de cloreto férrico e observaram uma cinética de dissolução linear e uma ordem de reação em relação ao ferro(III) igual a 0,5, para concentrações de íons férrico menores que 0,8mol/L. Para explicar esta relação, os autores propuseram um modelo eletroquímico baseado na equação de Butler-Volmer. Este modelo descrevia adequadamente os resultados experimentais.

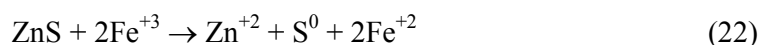
Perez et al. (1990) estudaram a cinética de lixiviação de 15 amostras diferentes de sulfeto de zinco contendo porcentagens de ferro que variavam de 0,04 a 14,7%, utilizando para isto soluções de cloreto e de sulfato férrico, a 0,3mol/L. A cinética de dissolução observada para ambas as soluções foi linear. Lochmann et al. (1994) confirmaram os resultados obtidos por Perez et al. (1990) ao realizarem ensaios de dissolução de diversos concentrados de esfalerita, com teores de ferro entre 4,35 e 12,9%, em presença de soluções de cloreto e de sulfato férrico, a 0,2mol/L.

2.4.2 Concentração de íons ferroso

Dutrizac et al. (1978) verificaram que a presença de íons ferroso em solução reduzia a taxa de oxidação da esfalerita. Esta redução foi de aproximadamente 50% para 100g/L de FeCl₂. Para valores acima de 250g/L de FeCl₂ a reação de dissolução foi totalmente interrompida.

2.4.3 A formação de enxofre elementar

Dutrizac e MacDonald (1978) observaram a formação de uma fina camada de enxofre elementar recobrando a superfície da esfalerita, durante o processo de dissolução. O enxofre era formado preferencialmente ao íon sulfato segundo a equação 22:



Observou-se que 85 a 95% do sulfeto era oxidado a enxofre elementar. O processo era controlado pela reação química e nenhum efeito inibitório foi notado na taxa de oxidação devido à formação desta camada de enxofre elementar.

Em oposição aos resultados obtidos por Dutrizac et al. (1978), Lochmann et al. (1994) e Venkataswamy e Khangaonkar (1980), observaram que a presença de enxofre elementar na superfície do mineral causava uma diminuição da taxa de dissolução. Estes resultados foram confirmados comparando-se ensaios realizados na presença e na ausência de solventes

orgânicos (tetracloroetileno e lignosulfonato de magnésio). Sendo que a taxa de dissolução do sulfeto de zinco foi maior na presença dos solventes do que na ausência destes, em ensaios realizados a 105°C. Efeito semelhante do enxofre sobre a dissolução da esfalerita foi observado por Rath et al. (1980) e Perez et al. (1991).

Bobeck e Su (1985) verificaram que durante o estágio inicial do experimento, a taxa de oxidação era controlada pela reação na superfície do mineral e que acima de um percentual de extração de zinco de aproximadamente 60% a etapa limitante passava a ser o transporte de reagentes e produtos através da camada de enxofre elementar.

2.4.4 Temperatura

A temperatura tem um efeito importante na taxa de dissolução da esfalerita. Um aumento desta causa um aumento na taxa de dissolução. Este efeito foi verificado em todos os estudos descritos nesta revisão. A dependência da taxa de lixiviação com a temperatura pode ser descrita pela equação de Arrhenius através da energia de ativação da reação. Um elevado valor da 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 mineral. Em contraste, um baixo valor da energia de ativação indica que o processo é fracamente influenciado pela temperatura e que a etapa limitante pode ser o transporte de reagentes e produtos através da camada de enxofre elementar. Os valores da energia de ativação encontrados, para o processo de dissolução da esfalerita, na presença de íons férrico, variam entre 30 e 90kJ/mol (Svens et al., 2003), sugerindo que a etapa limitante é a reação na superfície do mineral.

3 RELEVÂNCIA

Atualmente, o processo mais comum para o tratamento de concentrados sulfetados é o “RLE” (Feneau, 2002). Porém, diante da obrigatoriedade de se produzir, concomitantemente ao zinco, quantidades expressivas de ácido sulfúrico ou mesmo dióxido de enxofre liquefeito (ambos de difícil armazenamento), impõe-se a procura por novas alternativas. Assim, desde a década de 70, vêm sendo desenvolvidas rotas tecnológicas alternativas para tratamento de concentrados sulfetados de zinco. Outras razões incluem a redução do consumo mundial do ácido sulfúrico, em alguns momentos, e seu baixo preço de mercado nos países desenvolvidos.

As opções que lograram relativo êxito em aplicações industriais foram a lixiviação sob pressão dos concentrados sulfetados (Ozberk et al., 1995) e a lixiviação direta atmosférica (Svens et al., 2003). Estas tecnologias têm o mesmo fundamento processual entre si, baseando-se na oxidação direta do ZnS com oxigênio, na presença de íons ferro(III) e ferro(II), com ou sem pressão, produzindo o sulfato de zinco e enxofre elementar sólido.

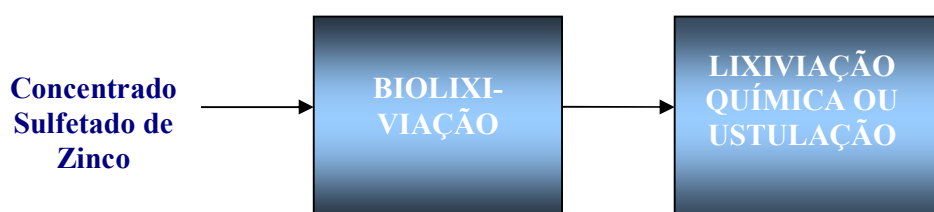
Contudo, a expansão destas alternativas de lixiviação direta junto às indústrias de zinco não apresentou a continuidade inicialmente esperada pelas detentoras destas patentes, Outokumpu Oy em Lixiviação Atmosférica Direta e Sherrit-Gordon, em Lixiviação Sob Pressão. Apesar de serem processos de baixos investimentos, o custo operacional destas rotas alternativas ainda é muito elevado, devido principalmente ao acentuado consumo de oxigênio industrial, matéria-prima extremamente cara. Além disto, o enxofre gerado nestes processos, durante a oxidação do ZnS com ferro(III), não tem conseguido valor comercial, por conter diversas impurezas.

Não há que se negar, contudo, que estas alternativas de lixiviação direta de concentrados de zinco constituíram evoluções tecnológicas mais amigáveis ambientalmente, por não gerarem emissões atmosféricas semelhantes às produzidas na ustulação, nem estarem vinculadas à produção de ácido sulfúrico ou dióxido de enxofre liquefeito.

Surge daí a necessidade, após 30 anos de estagnação tecnológica para o tratamento de sulfetos de zinco, de novas contribuições à indústria, mesmo que conservando os conceitos existentes de oxidação do ZnS pelo íon ferro(III), mas procurando-se formas de redução do consumo do gás oxigênio industrial. Uma alternativa é o uso de bactérias. Estas bactérias além de oxidar o íon ferro(II) devem reduzir sensivelmente a produção de enxofre elementar, pois também oxidam o enxofre a sulfatos em alguma proporção, como será demonstrada no presente trabalho.

Neste sentido, a relevância desta dissertação está em estudar os fatores que influenciam a utilização da biolixiviação de concentrados de zinco. Ratificar os resultados com experiências similares, para discutir a proposição de uma nova rota de processo, como alternativa competitiva, levando-se em conta a integração com os processos existentes de produção de zinco, sem qualquer perda ou alteração de balanços.

A partir da revisão dos diversos processos existentes para a produção de zinco, estudos e experimentos de biolixiviação e lixiviação química, este projeto propõe um novo processo de lixiviação direta de concentrados sulfetados de zinco, integrado com os processos existentes, que poderá proporcionar um menor custo operacional, através da redução do consumo de oxigênio industrial e de investimentos. A concepção do projeto está apresentada no fluxograma a seguir:



Como os processos biohidrometalúrgicos são relativamente lentos, a concepção adotada envolve uma etapa de lixiviação onde parte do concentrado de sulfeto de zinco é oxidado biologicamente a temperaturas mais baixas (30-34°C) seguida de uma etapa química complementar, conduzida a temperaturas na ordem de 90-95°C. Nesse sentido, o consumo de oxigênio industrial tende a ser reduzido quando comparado com o processo totalmente químico. Similar metodologia já é aplicada na usina de São Bento Mineração, em Minas

Gerais, no Brasil, para minérios refratários de ouro e é inédita no processamento de sulfetos de zinco.

Além do enfoque produtivo, de geração de valor para a sociedade, via método produtivo mais barato e menos agressivo ambientalmente, o novo processo é uma inovação no meio acadêmico ao propor um novo tópico de pesquisa contínua, pois certamente não será apenas com este trabalho o fim da linha na obtenção dos resultados atrativos. Com certeza, é apenas um começo, ao mencionar viabilidade econômica na busca da redução custos operacionais e de capital, num mundo competitivo e globalizado, onde a concorrência principalmente de “commodity” como o metal zinco traz a necessidade de redução constante dos custos.

4 OBJETIVOS:

4.1. Geral

Propor uma nova tecnologia para produção de zinco, com a introdução da biotecnologia na lixiviação atmosférica integrada com processos convencionais, visando principalmente à redução de custos operacionais e de capital.

4.2. Específicos

- Avaliar os parâmetros que influenciam a biolixiviação e lixiviação química de concentrados de zinco, em sistemas de lixiviação contínua e de batelada.
- Apresentar balanço de massa que justifique a integração deste processo aos convencionais sem perda das características mínimas necessárias para a produção e com manutenção de elevados rendimentos de recuperação do metal dos processos de benchmarking mundiais.

5. METODOLOGIA

5.1. Ensaio de biolixiviação

Nesta dissertação, os ensaios de biolixiviação foram conduzidos em sistema contínuo enquanto os ensaios de lixiviação química foram realizados em batelada. A configuração geral do sistema de biolixiviação utilizou uma linha de bio-reatores, em série, alimentada, separadamente, por uma polpa, formada pelo concentrado, água e ácido; e por uma solução de ferro férrico contendo bactérias.

A figura 5 apresenta o esquema do sistema contínuo, constituído de um tanque para crescimento bacteriano e de oxidação do íon ferroso (6L) e três tanques de biolixiviação (bio-reatores R2, R3 e R4). Os tanques possuíam volume de 12L, exceto o bio-reator R2, com 20L. Além dos bio-reatores, também foram empregados outros dois tanques: um para alimentação da polpa e outro para solução de íon ferroso, ambos contendo meio de cultura. Esta estrutura foi disposta em sala climatizada (33°C) e todos os tanques foram agitados mecanicamente.

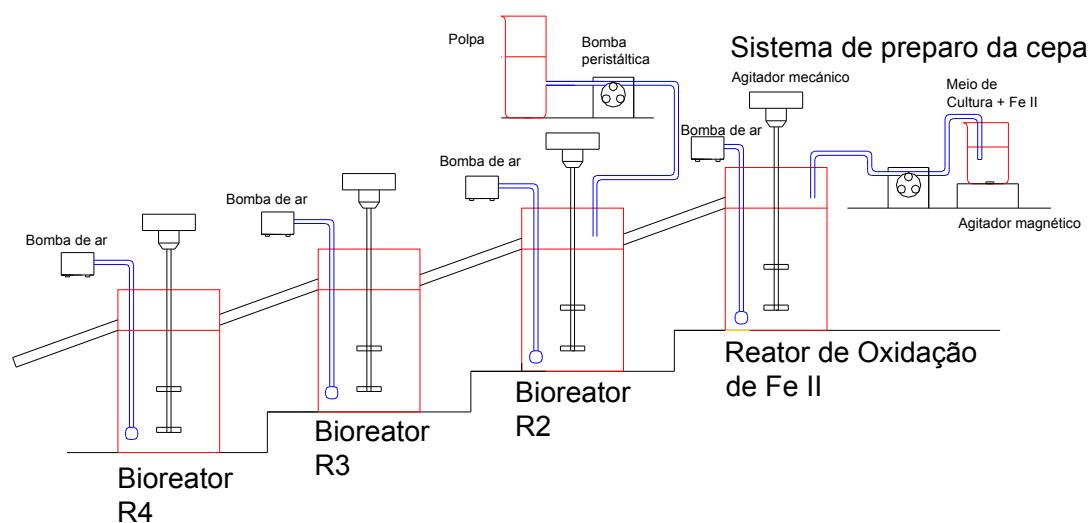


Figura 5. Esquema da montagem experimental do sistema de biolixiviação em contínuo. O reator de oxidação de ferro (II) tem volume de 6L; o bio-reator R2 tem volume de 20L e os bio-reatores R3 e R4, 12L.

Foram empregados nos ensaios de biolixiviação em contínuo microrganismos mesófilos, quimiolitotróficos e aeróbios, do gênero *Acidithiobacillus sp*, isolados na mina de sulfetos de Morro Agudo da Votorantim Metais e cultivados em meio seletivo, contendo o concentrado sulfetado de zinco e ferro ferroso como fontes de energia, durante 3 anos (Pina et al., 2005). A taxionomia da população bacteriana não foi conduzida.

O meio de cultura empregado no processo continha 0,1g/L de K_2HPO_4 , 0,2g/L de $(NH_4)_2SO_4$ e 0,4g/L de $MgSO_4.H_2O$. A concentração de íon ferroso, alimentada no reator de oxidação de ferro(II), a partir de $FeSO_4.7H_2O$ PA, era inicialmente de 10g/L. Com o progresso do trabalho, esta concentração foi elevada para 20g/L (55º dia).

O concentrado empregado continha 51,42% Zn; 1,87% Pb; 31,84% S e 8,95% Fe. A espectroscopia de difração de Raios-X indicou que o concentrado se constituiu de mais de 95% esfalerita. Previamente aos ensaios de biolixiviação, este era seco, à temperatura de 140°C, durante, pelo menos, 24h. A porcentagem de sólidos da polpa, que alimentava o sistema, foi mantida constante durante todo o período em 10% (peso/volume). A polpa formada era aerada utilizando-se mini bombas de ar e dispersores cerâmicos. A aeração do sistema era monitorada a partir da concentração de oxigênio dissolvido. Quando a concentração de oxigênio dissolvido no sistema caía e se aproximava de 1mg/L, os dispersores cerâmicos eram substituídos.

A granulometria empregada, inicialmente, era 85% inferior a 20 μ m, ou 1,18 m²/g, e foi reduzida a 93% passante na mesma malha (a partir do 132º dia) ou 1,70 m²/g.

O tempo de residência do sistema foi controlado pela vazão de alimentação dos reatores de oxidação de ferro(II) e do bio-reator R2. As vazões foram reguladas por bombas peristálticas. Uma bomba alimentava o reator de oxidação de ferro(II) com meio de cultura e solução de íon ferroso. A segunda, alimentava o bio-reator R2 com a polpa contendo 10% de sólidos e meio de cultura. O sistema era controlado de forma que a porcentagem de sólidos, na saída do bio-reator R4 era aproximadamente 10%.

O pH dos bio-reatores foi mantido constante no intervalo entre 1,70 e 1,90. Era controlado pela adição de ácido sulfúrico na polpa (alimentada no bio-reator R2) e na solução de íon ferroso (alimentada ao reator de oxidação de ferro(II)).

O progresso dos ensaios de biolixiviação foi monitorado a partir dos seguintes fatores: concentração de zinco; de ferro total; de ferro ferroso; de oxigênio dissolvido; população bacteriana; potencial de oxidação da polpa (Eh) e pH. Foram realizadas também análises morfológicas do sólido lixiviado para vários tempos de residência de biolixiviação, através de microscopia eletrônica de varredura (MEV modelo JEOL JSM 501) acoplada a um EDS (detector de energia dispersiva de raios x).

Não foi conduzido ensaio de controle no sistema contínuo, mas estudos anteriores mostraram que a extração de zinco é catalizada na presença do microrganismo (Daman, 2003).

As análises de zinco e ferro total foram realizadas por espectrofotometria de absorção atômica (modelo Perkin Elmer AAnalyst 100). O ferro ferroso foi medido por titulação contra dicromato de potássio em titulador automático (Titroline alpha, Schott). O oxigênio dissolvido foi determinado em oxímetro (Digimed); a população bacteriana, por contagem direta em câmara de Neubauer e microscópio ótico (Leica). O potencial de oxidação e pH foram medidos em pHmetro e Ehmetro (Digimed). As análises morfológicas foram determinadas por MEV e EDS, no departamento de Geologia da UFOP.

O percentual de extração de zinco foi determinado a partir da concentração em metal na fase aquosa (polpa) e no concentrado que alimenta o sistema. Para tal, o volume de sólido foi considerado desprezível em relação ao volume de solução, ou seja, o volume de polpa era considerado igual ao volume de solução. A medida da vazão de polpa na saída dos bio-reatores permitiu contornar efeitos que pudessem afetar a porcentagem de sólidos no sistema.

Considerando os fatores de conversão de unidades (mL/min para L/h (60/1000) e kg/h para g/h (1000) e os parâmetros citados acima, o percentual de extração de zinco era determinado da seguinte forma.

$$\%Ext.Zn = \frac{[Zn] \cdot Q_s \cdot \frac{60}{1000}}{Q_e \cdot (\%Sp) \cdot (\%Zn) \cdot \frac{60}{1000} \cdot 1000} \quad (25)$$

Simplificando:

$$\%Ext.Zn = \frac{[Zn] \cdot Q_s}{1000 \cdot Q_e \cdot (\%Sp) \cdot (\%Zn)} \quad (26)$$

onde:

- Q_e é a vazão de alimentação da polpa no bio-reator R2 em mL/min;
- $\%Sp$ é a porcentagem de sólido na polpa na alimentação do bio-reator R2;
- $\%Zn$ é a porcentagem de zinco no sólido;
- $[Zn]$ é a concentração de zinco em solução nos bio-reatores R2, R3 e R4, em g/L; e
- Q_s é a vazão de polpa na saída dos respectivos reatores, em mL/min.

5.2. Ensaio de lixiviação química

Os experimentos de lixiviação química foram realizados durante 10 meses contínuos, em regime de turno de 12 horas ininterruptas, com finalidade principal testar diversos fatores que influenciam o processo para obtenção de atrativo rendimento global de recuperação de zinco. Os ensaios foram conduzidos em batelada, em escala de bancada.

A configuração do sistema foi formada por um reator alimentado contendo polpa formada pelo resíduo da biolixiviação, solução férrica, solução sulfúrica e aeração com oxigênio comercial, 99,0%.

A figura 6 apresenta o esquema montado em bancada. Esta é constituída de chapa aquecedora (marca Quimis, com termostato e controle de temperatura), um reator (4000mL), agitador mecânico com controle de velocidade (300min^{-1}) e cilindro de oxigênio comercial (99,0% de pureza).

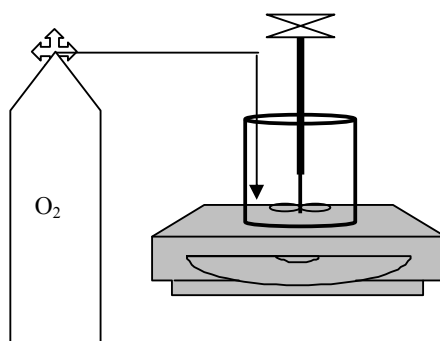


Figura 6: Esquema de montagem experimental do sistema de lixiviação química em batelada.

O material utilizado na lixiviação química, cuja análise granulométrica está apresentada na tabela I, foi proveniente do processo da biolixiviação e contém 47 a 51% de zinco e 5,0% de ferro. A polpa foi mantida sob agitação constante, aerada com oxigênio com válvula dosadora (rotâmetro) com controle de vazão e pressão. A vazão de oxigênio era da ordem de 1 a 2L/min.

Tabela I. Análise granulométrica do resíduo de biolixiviação empregado nos ensaios de lixiviação química.

Peneira		Retido (g)	Retido (%)	Retido acumulado (%)	Passante (%)
# Tyler	# em μm				
100	150	0,016	0,03	0,03	99,97
170	88	0,356	0,68	0,71	99,29
270	53	1,837	3,52	4,23	95,77
325	45	2,995	5,74	9,97	90,03
400	37	1,78	3,41	13,38	86,62
-400	-37	45,216	86,62	100,00	-

A fonte de ferro férrico e acidez, denominada “overácido”, era uma solução proveniente do circuito de lixiviação ácida e continha zinco entre 140 e 160g/L; Fe(III), entre 30 e 40g/L; Fe(II), máximo de 1,0g/L e acidez entre 35 e 50g/L. Ácido sulfúrico (50%) também era utilizado para elevar o nível de acidez.

Nos ensaios, as polpas foram preparadas a partir da diluição do “overácido” na polpa de concentrado biolixiviado, água destilada e solução exaurida¹. O ensaio padrão era conduzido com 10% de sólidos, 14-16g/L de ferro férrico, temperatura de 95°C e acidez de 170-181g/L. Estes valores eram mantidos em todos os ensaios, com exceção daqueles onde os efeitos individuais sobre a dissolução do zinco eram estudados.

O tempo de residência nos ensaios iniciais foi de 60 horas, chegando a atingir, com o progresso do trabalho, 72 horas, para avaliar se era significativo o aumento de extração de zinco aumentando-se em 12 horas o tempo de residência.

O processo da lixiviação química foi monitorado quanto aos seguintes controles:

- Vazão de oxigênio: 1 - 2mL/min;
- Concentração de ferro total (1,0 a 15,0g/L), ferroso (0 a 15,0g/L)
- Acidez livre na polpa (50 a 181g/L):
- Volume de polpa;
- Temperatura de 90 a 95 °C;
- Coleta de amostra sólida de 12 em 12 horas;
- Análises morfológicas do sólido lixiviado para diferentes tempos de reação;
- Porcentagem de sólidos.

As análises de zinco e ferro total foram realizadas por absorção atômica (modelo Perkin Elme AAnalyst. 100) e via espectrofotometria de emissão atômica com fonte plasma (Modelo Espectro flame tipo FMV 05). O íon ferroso foi determinado por volumetria de oxi-redução (permanganimetria); e a acidez livre, por volumetria de neutralização (carbonato de sódio e indicador verde bromo cresol), após eliminação da interferência do íon ferro com iodeto de potássio e tiosulfato de sódio. As análises morfológicas dos sólidos lixiviados foram determinadas por MEV e EDS.

O percentual de extração de zinco foi determinado a partir do teor do metal na fase sólida da polpa e no concentrado não reagido na etapa de biolixiviação.

No balanço de massa, foram considerados:

- A massa usada de concentrado lixiviado não reagido, proveniente da biolixiviação;
- A percentagem de zinco no sólido alimentado no reator e no resíduo;
- O volume da polpa no sistema, em litros;
- A concentração de sólidos na polpa, em g/L;

O cálculo percentual de extração de zinco foi determinado da seguinte forma:

$$\%Ext.Zn = \frac{(massa \cdot a \text{ lim entaçõ}x\%Zn - massa \cdot resíduox\%Zn) \times 100}{massa \cdot a \text{ lim entaçõ}x\%Zn} \quad (27)$$

onde % Zn é o teor de zinco na amostra.

¹ A solução exaurida é proveniente da eletrólise de zinco. Contém Zn = 50 a 55g/L; acidez livre = 180g/L; Mg = 12 a 16g/L e Mn = 3 a 5g/L.

6. RESULTADOS

6.1. ETAPA DE BIOLIXIVIAÇÃO

Na etapa de biolixiviação do concentrado de esfalerita, em sistema contínuo, utilizando o *Acidithiobacillus sp.*, os parâmetros que influenciam na extração de zinco, tais como concentrações de ferro total, ferroso e férrico, granulometria e tempo de residência, foram acompanhados e avaliados, sendo discutidos a seguir.

6.1.1. Comportamento do concentrado no sistema de biolixiviação

No decorrer da pesquisa, observou-se que a polpa formada pelo concentrado e a fase aquosa apresentavam, de maneira aleatória, espumação no bio-reator R2 e no tanque de alimentação, R1 (figura 5). Esta espumação impedia que o pH nestes reatores e nos seguintes (R3 e R4) se estabilizasse nos valores desejados (1,70-1,90) o que acarretava a inibição da atividade bacteriana. Este problema teve influência direta sobre a extração do zinco e foi contornado pela secagem prévia do concentrado, a 140°C. No entanto, não foi escopo deste trabalho estudar a causa deste problema específico.

6.1.2. Variação da concentração de oxigênio dissolvido

A concentração de oxigênio dissolvido no sistema era bastante variável (1 a 8mg/L). Entretanto, permaneceu superior à concentração crítica (1mg/L) na maior parte do tempo.

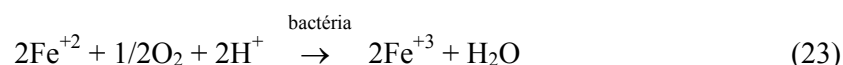
Com relação à concentração mínima de oxigênio no sistema, Nemati et al. (1998), estudando a cinética da bio-oxidação do sulfato ferroso por *Acidithiobacillus ferrooxidans* sobre um concentrado de esfalerita, encontraram que o oxigênio não era substrato limitante para o crescimento bacteriano, para concentrações mais elevadas, em experimentos realizados a 30°C. No entanto, os autores reportaram que o oxigênio passa a ser limitante quando sua

concentração torna-se menor que 0,29mg/L, sendo que o *A. ferrooxidans* não cresce em culturas quando a concentração de oxigênio dissolvido for menor que 0,2mg/L.

Desta forma, a concentração de oxigênio dissolvido, sempre superior a 1mg/L, foi suficiente para garantir e manter a atividade bacteriana, pois o microrganismo é aeróbio. Além desta concentração indicar a disponibilidade de oxigênio, também avaliava a eficiência da aeração do sistema. A redução na concentração de oxigênio dissolvido indicava o entupimento parcial dos dispersores de ar. Após a substituição destes, o nível de oxigênio dissolvido voltava a se aproximar do valor máximo (8mg/L).

6.1.3 A oxidação do ferro ferroso

O reator R1, de oxidação do ferro ferroso, tinha como objetivo gerar uma solução oxidante, a partir da biooxidação do íon Fe(II) a Fe(III) (reação 23, item 2.3), além da produção de biomassa, ambos necessários à biolixiviação do concentrado.



A concentração de íon férrico na saída do reator de oxidação do ferro(II) era muito próxima da concentração de ferro total, o que indicou que o ferro ferroso era quase totalmente oxidado pelo microrganismo (figura 7). O reator apresentou grande flexibilidade em termos de concentração em ferro. Pode-se observar, na figura 7, que mesmo com a elevação da concentração de íon férrico de 10g/L para 20g/L (a partir do 55º dia), a atividade bacteriana não foi afetada e o percentual de oxidação do íon ferroso permaneceu elevado durante todo o período de trabalho.

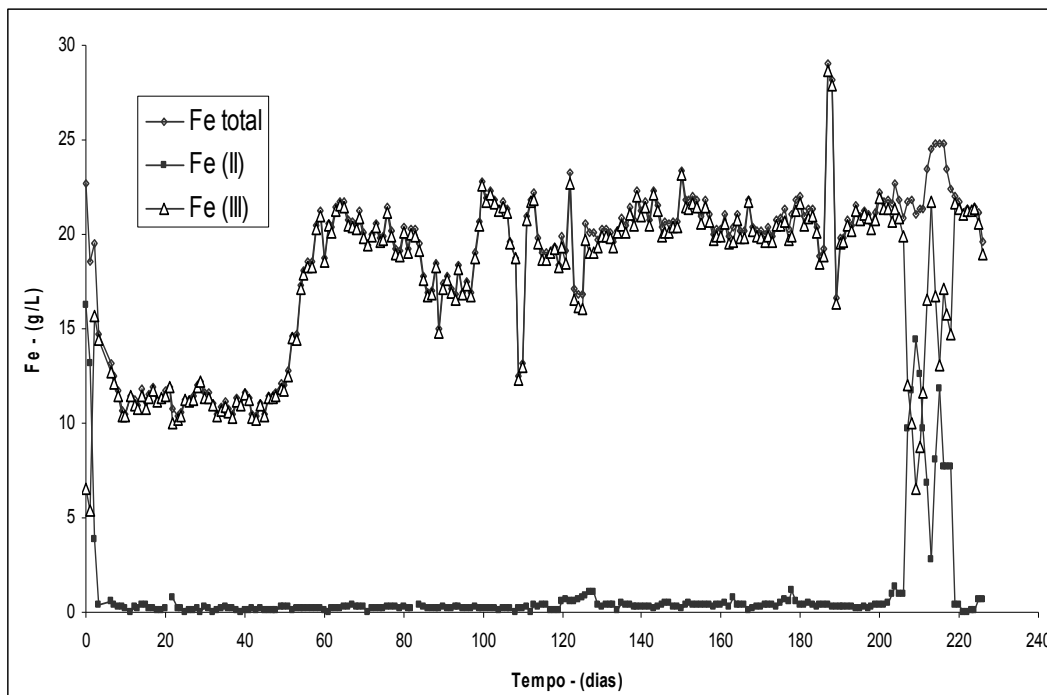


Figura 7. Evolução da concentração de Fe_{total} , $Fe(II)$ e $Fe(III)$ no reator de oxidação de $Fe(II)$.

A queda na concentração de íon férrico e a elevação da concentração de íon ferroso, ocorrida a partir do 200º dia, foram devidas à adição de 50% de solução secundária² na solução de alimentação do bio-reator R2. O efeito de adição desta solução será discutido posteriormente no item 6.1.7 “Ensaio com solução secundária”. Esta alteração brusca no percentual de participação de solução secundária provocou uma perturbação na atividade bacteriana. Entretanto, a concentração de íon férrico voltou a se aproximar da concentração de ferro total (a partir do 220º dia) quando o percentual de solução secundária alimentada ao reator de oxidação de ferro(II) foi reduzido para 40%.

Assim, observou-se que praticamente todo ferro(II) foi oxidado a ferro(III) pela ação bacteriana, de acordo com a reação 23.

² A solução secundária é proveniente da lavagem de filtros dos resíduos de lixiviação ácida de usina de zinco. Contém 40 a 50g/L de zinco, 2 a 4g/L de magnésio e pH entre 4,0 e 4,5.

Boon et al. (1998) compararam a cinética de biolixiviação e de lixiviação química, utilizando esfalerita sintética na presença de *Acidithiobacillus ferrooxidans*. Os experimentos foram conduzidos em fermentadores, com agitação, a 30°C. O reator contendo bactéria foi aerado com ar enriquecido com dióxido de carbono a fim de evitar a exaustão de CO₂ na fase aquosa. O inóculo foi preparado com *A. ferrooxidans* adaptado a sulfeto de zinco sintético por cerca de três meses, em batelada (0,21mol/L de ferro total, 0,205mol/L de ZnS, 30°C e pH 1,8). Amostras foram retiradas a cada 30 minutos para análises de zinco por absorção atômica, ferro total e ferro ferroso (método ortofenantrolina) e carbono orgânico total (COT). No fermentador, sem bactéria, peróxido de hidrogênio foi adicionado para regenerar o íon férrico e manter a concentração de ferro(II) igual ao do fermentador com bactéria. Os autores verificaram que nenhuma diferença foi encontrada na taxa de oxidação do sulfeto de zinco na polpa com e sem bactérias, a iguais concentrações de ferro(II) e ferro(III). Conseqüentemente, o mecanismo indireto determinava a taxa de oxidação do ZnS no processo de oxidação bacteriana. Da mesma forma, Fowler e Crundwell (1999) concluíram que a função do microrganismo foi oxidar o íon ferroso e manter o valor do Eh da solução elevado.

Nemati et al. (1998) estudaram os diferentes aspectos da oxidação biológica do sulfato ferroso por *Acidithiobacillus ferrooxidans* dos pontos de vista microbiológico e de engenharia. Para os autores, o *Acidithiobacillus ferrooxidans* é uma bactéria que tem habilidade de oxidar íon ferroso em solução de ácido sulfúrico, usando a energia então derivada para dar suporte à fixação do dióxido de carbono e crescimento. O mecanismo de oxidação do ferro envolve a oxidação de ferro (II) fora da membrana celular, em pH em torno de 2,0. Os autores sugerem que os íons sulfato agem como estabilizadores aniônico do complexo hexaquoso de ferro (II) que serve como um substrato direto para o sistema de enzimas de oxidação de ferro. Neste mesmo trabalho (Nemati et al., 1998), os autores propõem a relação entre o crescimento do *Acidithiobacillus ferrooxidans* com a oxidação de ferro (II), a taxa de injeção de O₂ e o consumo de CO₂. Também encontraram que a taxa de oxidação de ferro (II) pelo *A. ferrooxidans* está diretamente relacionada com a concentração disponível de nitrogênio no sistema.

Conforme apresentado na literatura (Boon et al., 1998; Nemati et al., 1998) o mecanismo indireto é muito importante na biolixiviação da esfalerita. Por isso, a capacidade do *A. ferrooxidans* em oxidar o íon Fe(II) faz dele um microrganismo ideal para a dissolução do

sulfeto de zinco. Estas observações justificam a abordagem adotada no presente trabalho do uso de um reator de biolixiviação do Fe(II) anterior aos reatores contendo esfalerita.

6.1.4 – A influência do ferro total na extração do zinco

Pelos dados obtidos durante toda a fase de tratamento contínuo do concentrado sulfetado de zinco, por biolixiviação, pode-se obter um gráfico como o da figura 8, que correlaciona a concentração de ferro total na alimentação do sistema (predominantemente ferro (III), no reator R2) com a extração de zinco na saída do sistema (bio-reator R4).

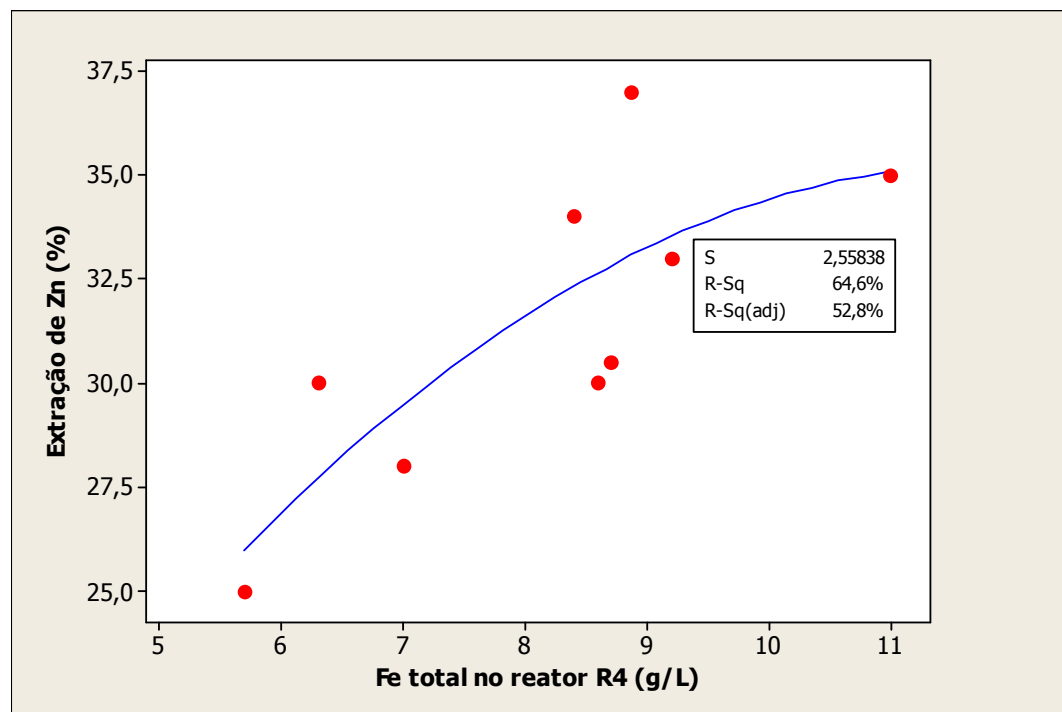


Figura 8 – Efeito do ferro total de alimentação na extração de zinco.

Existe uma tendência ao aumento global de extração de zinco (saída do reator R4) com a elevação da concentração de ferro total (predominantemente ferro(III) na alimentação do bio-reator R1 para o R2.

Konishi et al. (1992), estudando a biolixiviação de esfalerita contendo 57,7%Zn, 31,6%S e 3%Fe, em presença de *Acidithiobacillus ferrooxidans*, verificaram que a presença de microrganismos e íon férrico em solução aumentava a taxa de dissolução do mineral. Da mesma forma, Shi et al. (2005) também estudaram a influência da adição de ferro na biolixiviação de um concentrado de marmatita, com 40,61%Zn; 15,81%Fe; 31,66%S; 2,63%Pb; 0,37%Cu; 0,14%Mn; 0,003%Ni e 0,0012%Co, utilizando culturas de *Acidithiobacillus ferrooxidans* e *Leptospirillum ferrooxidans*. Os ensaios foram conduzidos em reatores tipo “air-lift”, com um volume de trabalho de 10L. O pH foi mantido em torno de 2,0 e a temperatura em 35°C, com densidade de polpas variando entre 5 e 15%. Os resultados demonstraram que a extração de zinco foi superior a 80% quando se adicionou ferro enquanto a mesma foi inferior a 50% sem adição do elemento.

Deveci et al. (2004) estudaram a biolixiviação de um concentrado com 43,3%Zn; 2,89%Fe; 26,8%S e 11%Pb, usando cepas de microrganismos mesófilos, termófilos moderados e extremos. Os autores examinaram a influência do pH e da adição externa de íons ferro(II) sobre a dissolução do zinco, em erlenmeyers agitados, em sistema orbital à temperatura de 30°C para as mesófilas; 50°C, para as termófilas moderadas e 70°C, para as termófilas extremas. Extrações acima de 90% foram obtidas para todos os grupos de bactérias usadas. Os resultados obtidos do efeito da adição de ferro na biolixiviação da marmatita são mostrados na figura 9.

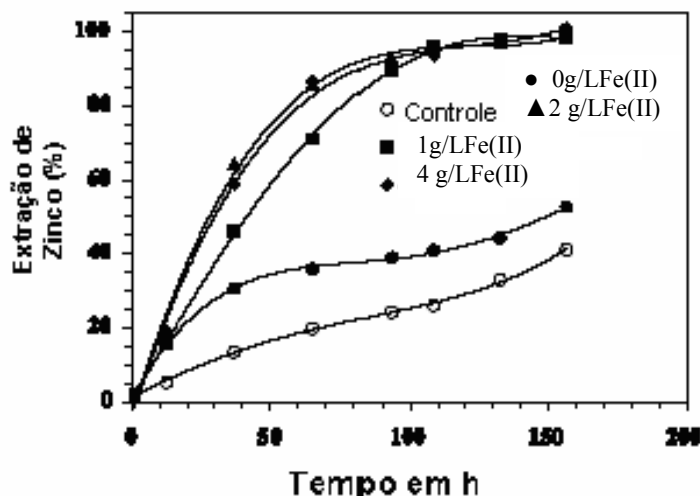


Figura 9 – Efeito da adição de ferro na biolixiviação da marmatita. Condições dos ensaios: pH 1,6, temperatura 50°C, cultura de bactérias termófilas moderadas (Deveci et al., 2004).

Segundo Deveci et al. (2004), os resultados demonstraram que a biolixiviação do concentrado aumentou em torno de 12% a recuperação de zinco se comparada com o controle. A adição de 2-4g/L de ferro ao sistema de biolixiviação teve efeito ainda mais significativo na recuperação. Em 100 horas de tempo de residência, a recuperação de zinco subiu de cerca de 40% sem ferro, para perto de 90%, com 4g/L de ferro adicionada.

Pina et al. (2005) estudaram a influência da adição de ferro durante a biolixiviação de concentrado de esfalerita. Foi utilizado um concentrado com 48,13% Zn; 31,02% S e 12,12% Fe. Os experimentos foram conduzidos em erlenmeyers contendo 100mL de solução, 1g de esfalerita, usando um sistema orbital de agitação. Os autores concluíram, tal como nos resultados apresentados na figura 8, que a presença de ferro(III) acelerou a biolixiviação da esfalerita. Segundo os autores, nas primeiras 12 horas de biolixiviação, na presença de 5g/L de ferro(III), a recuperação de zinco atingiu valores em torno de 33%, três vezes maior do que o encontrado sem a presença do oxidante.

Também Rodríguez et al. (2003) estudaram o mecanismo de biolixiviação da esfalerita e mostraram que a adição de ferro era fundamental para o controle da taxa das reações participantes no processo. Eles utilizaram um concentrado sulfetado de zinco, proveniente da empresa Asturiana de Zinc, com 62,8%Zn; 1,51%Fe; 0,09%Cu e 30,8%S. Para a biolixiviação em baixas temperaturas, a 35°C, utilizaram bactérias mesófilas e para altas temperaturas, 68°C, termófilas. Os autores avaliaram o efeito da presença de íon ferro na extração de zinco. Concluíram que a extração do metal foi mais elevada na presença de 2,0g/L de ferro(II) do que na ausência.

6.1.5 - Vazão de polpa e tempo de residência (bio-reatores R2, R3 e R4)

A figura 10 apresenta a evolução das vazões de polpa e de solução de sulfato ferroso no sistema contínuo. O gráfico foi construído com os valores coletados a partir do 60º dia, devido a grande dispersão nos dados obtidos até esta data. Esta dispersão foi devida à dificuldade, inicialmente encontrada, para bombear polpa, o que provocava constantes entupimentos do sistema de alimentação e, conseqüentemente, paradas indesejáveis no sistema de biolixiviação.

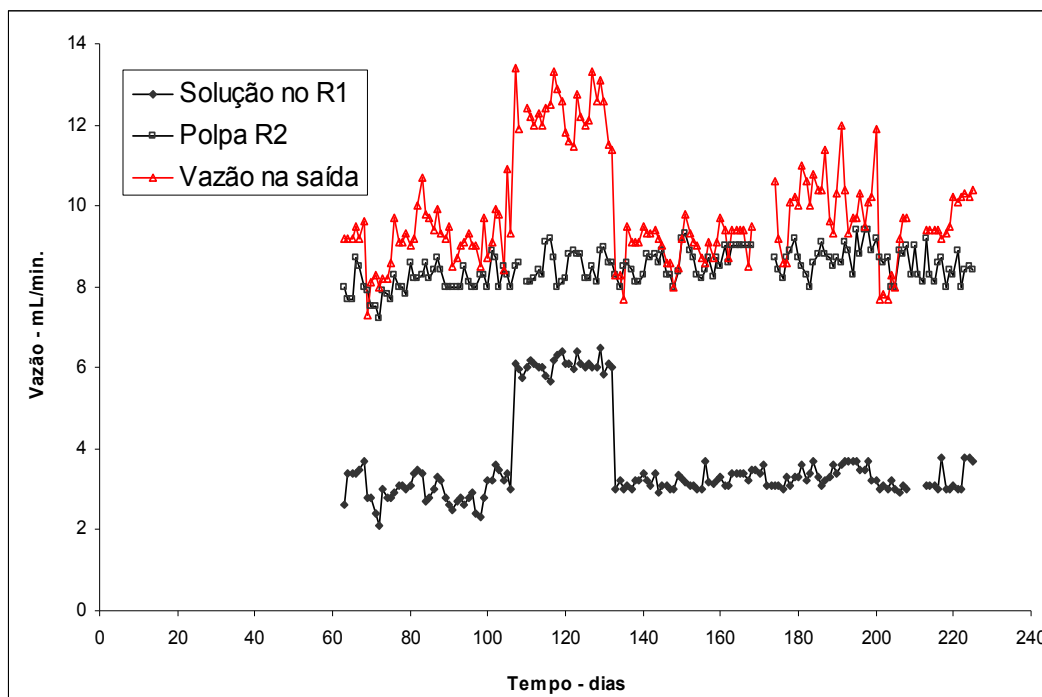
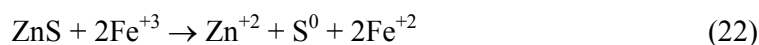


Figura 10. Variação da vazão de polpa e solução a partir da entrada do sistema em regime.

A vazão de alimentação de polpa foi mantida constante durante todo o período de trabalho, em cerca de 8mL/min (figura 10). A vazão de solução de sulfato ferroso e meio de cultura que alimentava o reator de oxidação de ferro(II) também foi mantida, a maior parte do tempo, constante em aproximadamente 3mL/min. Entretanto, entre os dias 107º e 132º, a vazão de alimentação do reator de oxidação de ferro(II) foi elevada de 3 para 6mL/min. Esta alteração visou, entre outros, reduzir o tempo de residência no reator de oxidação de ferro(II) na faixa de 100 horas, com o objetivo de bombear a biomassa para o bio-reator R2 em plena fase logarítmica de crescimento bacteriano. Também visou aumentar, proporcionalmente, a quantidade de íon férrico alimentada ao bio-reator R2. Esta nova configuração experimental permitiu elevar a extração de zinco de 20 para 30%, de acordo com a reação 22.



O aumento da vazão de alimentação (107º dia) provocou a queda no tempo de residência no reator de oxidação de ferro(II) para cerca de 45 horas (figura 11). Já no sistema de

biolixiviação (bio-reactores R2, R3 e R4), o tempo de residência da polpa não foi alterado, permanecendo em aproximadamente 60 horas, uma vez que houve o aumento no volume do bio-reactor R2 (de 12 para 20 litros).

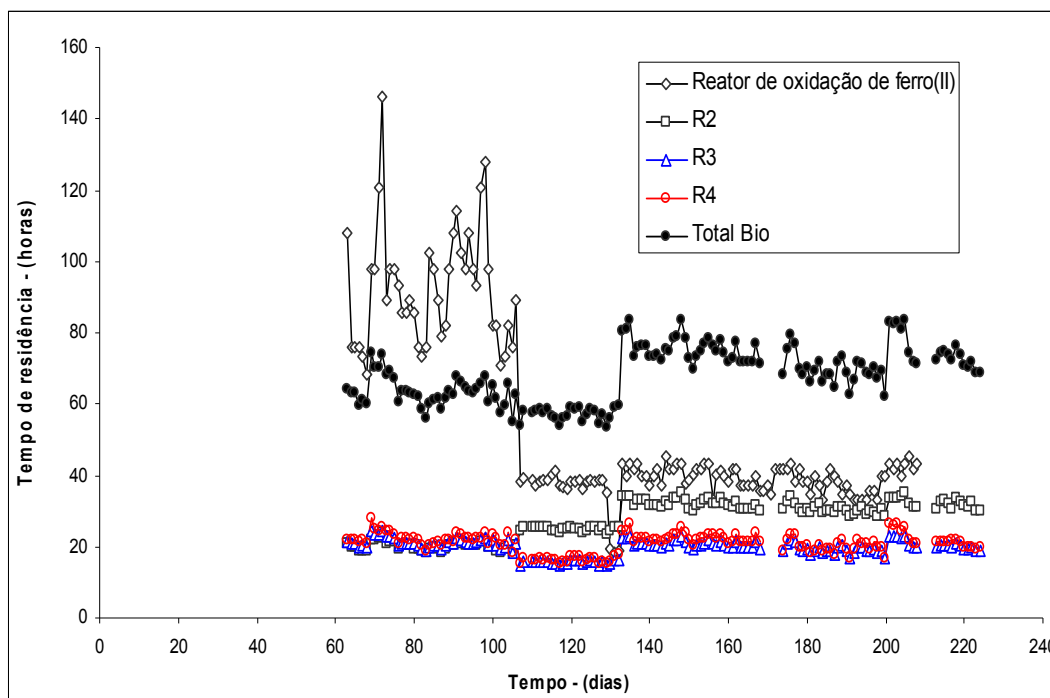


Figura 11. Variação do tempo de residência nos bio-reactores. O termo “Total Bio” significa o somatório dos tempos de residência nos bio-reactores R2, R3 e R4.

Apesar da elevação no percentual de extração de zinco de 20 para 30% na figura 10, foi necessário retornar à vazão inicial (132º dia), já que a concentração de zinco na polpa de saída do sistema sofreu redução. Isto foi devido à diluição da polpa, uma vez que o percentual de sólidos na alimentação do bio-reactor R2 não pode ser alterado, face a limitações do procedimento experimental. Com o retorno ao valor original da vazão da solução de ferro(II) (132º dia) (3mL/min), o reator de oxidação de ferro(II) teve seu volume reduzido para 6L de forma a garantir o mesmo tempo de residência neste reator. Além disso, a redução da vazão de alimentação do reator de oxidação de ferro(II) de 6 para 3mL/min, provocou o aumento do tempo de residência global de 60 para 70 horas, permanecendo constante até o final do ensaio (figura 11). O efeito da variação da vazão na extração de zinco está apresentado na figura 12.

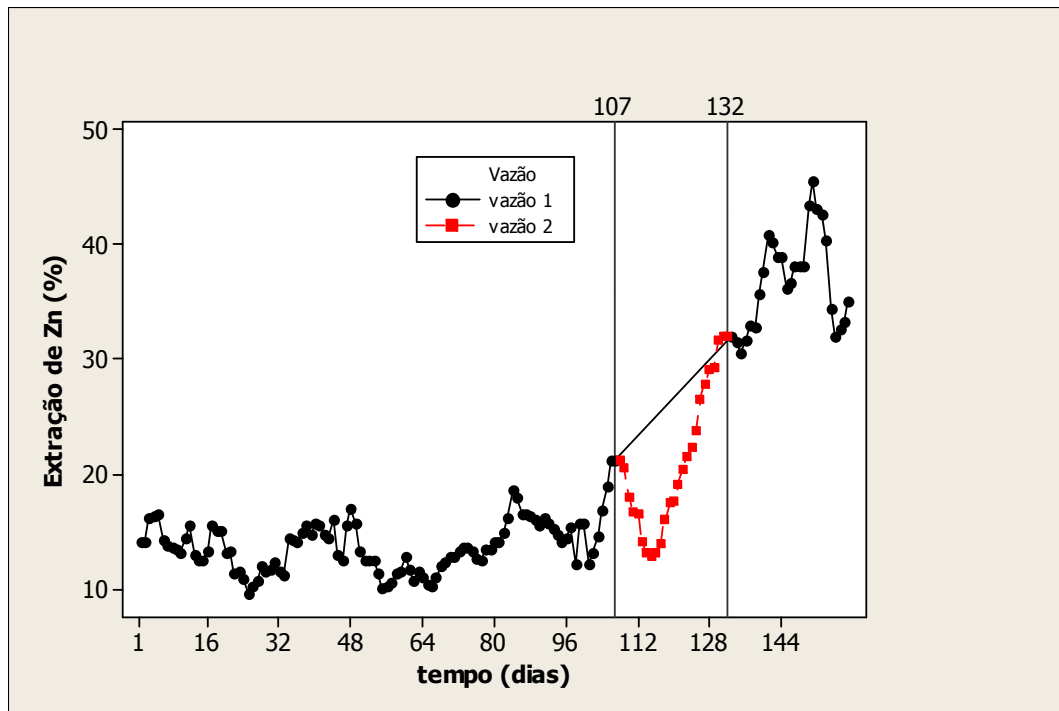


Figura 12 – Extração de zinco em função da vazão no reator R1. Vazão 1: 3mL/min e vazão 2: 6mL/min.

O tempo de residência da polpa, considerando-se apenas os bio-reatores R2 e R3, era de aproximadamente 50 horas e o percentual de extração de zinco, obtido a partir da análise da concentração do metal no bio-reator R3, era ligeiramente superior a 25% (132° - 170° dia). Isto indica que uma elevação de 20 horas no tempo de residência, comparando-se com a concentração de zinco no bio-reator R4, provocou um aumento próximo a 10% na extração de zinco neste sistema.

Pani et al. (2003) realizaram ensaios de biolixiviação de sulfeto de zinco em 4 reatores contínuos. Eles utilizaram concentrado proveniente da Sikkim Mining Corporation (Orissa, Índia) contendo 33,7%Zn; 16,5%Fe; 1,6% Pb; 25,6% S e traços de Co, Cu e Ni. A montagem de bio-reatores contínuos consistia de um tanque de crescimento de bactérias, tanque de polpa e quatro bio-reatores com fundo hemisférico, com capacidade de 40L, conectados em série, em cascata. A cultura de *Acidithiobacillus ferrooxidans* cresceu em meio 9K. O pH foi ajustado para 1,5 e a temperatura em 33°C. A concentração de ferro férrico no tanque de crescimento de bactérias, tanque de polpa e bio-reatores variou de 1,5 a 5,6g/L. Os autores

concluíram que a extração de zinco subiu de 60,23% (ao final de 240 horas) para 90,5% (ao final de 408 horas), isto é, 30% de acréscimo, para maiores tempos de residência.

6.1.6 Efeito da granulometria do concentrado

A granulometria do concentrado também foi modificada no período entre 132º e o 170º dia, passando de 85% inferior a 20µm (granulometria 1) para 93% passante na mesma malha (granulometria 2). Visava verificar o efeito da redução do tamanho de partícula sobre a extração do zinco. A correlação entre granulometria e extração de zinco é apresentada na figura 13.

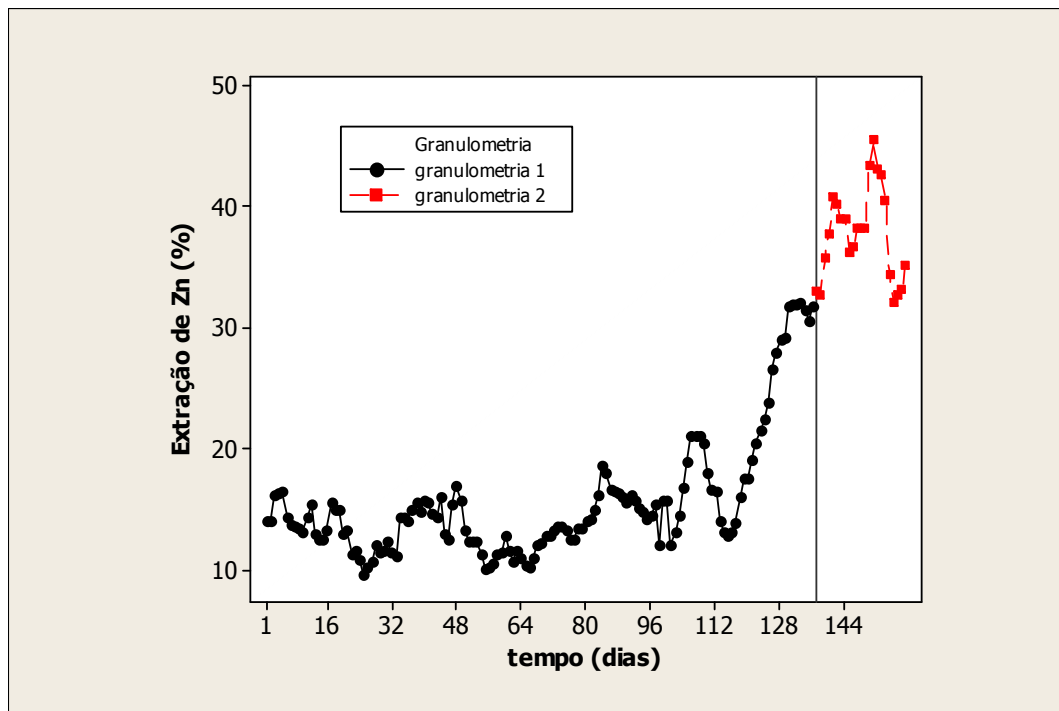


Figura 13 – Efeito da granulometria sobre a extração de zinco. Granulometria 1: 85% inferior a 20µm; Granulometria 2: 93% inferior a 20µm.

Como, durante o período compreendido entre o 107º e o 132º dia, houve aumento de vazão, a figura 14 correlacionou para todo o período, a extração de zinco em função da vazão total e da granulometria. Pode-se observar que a redução da granulometria aumentou significativamente a extração de zinco, para a mesma vazão.

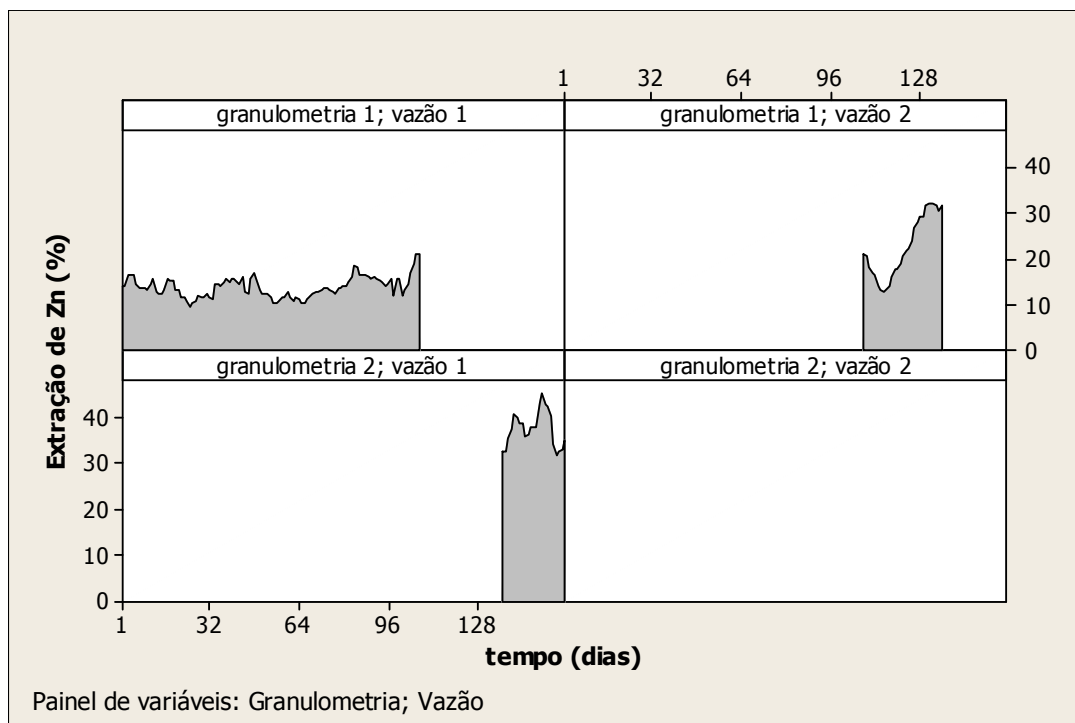


Figura 14 – Efeito da granulometria do concentrado e vazão total sobre a extração de zinco. Vazão 1: 3mL/min e Vazão 2: 6mL/min. Granulometria 1: 85% inferior a 20 μ m; Granulometria 2: 93% inferior a 20 μ m.

Esta mesma tendência de aumento da extração de zinco com a redução da granulometria ou aumento da superfície específica foi confirmado por Gomerly et al. (1975), que fizeram ensaios de biolixiviação de um concentrado de esfalerita proveniente da Mina Sullivan (Cominco), que continha 55,7%Zn; 4,81%Fe e 31,6%S. O pH foi mantido em 2,0-2,5. Os resultados indicaram que quanto maior a superfície específica, maior a taxa de dissolução da esfalerita. Resultados semelhantes foram obtidos por Konishi et al. (1992) e Lizama et al. (2002).

6.1.7 Ensaios com solução secundária

A partir do 180º dia de experimento, solução secundária começou a ser adicionada ao sistema para elevar a concentração final de zinco e adaptar os microrganismos às condições reinantes no processo industrial. Esta solução continha em torno de 50g/L de zinco. A concentração de

zinco na solução final é importante para evitar diluições na integração com outros processos. Objetivou-se atingir participação de 50% de solução secundária no sistema e verificar seu efeito sobre a atividade bacteriana. Não foi considerado seu efeito sobre o percentual de extração do metal, pois o sistema não se encontrava em regime. Inicialmente, 10% (volume/volume) de solução secundária foram adicionados à polpa e à solução de ferro ferroso. Este percentual foi posteriormente elevado para 30%, no 188º dia, e para 50%, no 201º dia, à medida que o microrganismo se adaptava à presença da solução industrial.

O Eh do sistema foi o parâmetro utilizado para avaliar a adaptação do microrganismo à presença de solução industrial. A não alteração no Eh indicava que aquela proporção de solução secundária não afetava a atividade bacteriana.

Não foram observados efeitos negativos da presença de solução secundária sobre o sistema de biolixiviação até 30% de sua participação. Entretanto, os microrganismos presentes no reator de crescimento bacteriano não suportaram o aumento brusco do percentual de solução secundária de 30% para 50% (houve queda no valor do potencial de oxidação, neste reator). O percentual de participação da solução secundária foi, então, reduzido para 40%, no 216º dia (que não teve efeito deletério sobre a atividade bacteriana).

Cabrera et al. (2005) estudaram a cinética de oxidação do íon Fe(II) por *Acidithiobacillus ferrooxidans* na presença de metais pesados, utilizando o meio 9K para crescimento do *A. ferrooxidans* e uma solução de sulfato ferroso (10g/L de ferro(II)). O pH foi ajustado para próximo de 2,0 e a temperatura para 30°C. Os autores relatam não haver inibição no crescimento bacteriano para concentração de zinco até 40g/L, o que indica ser possível a utilização de 100% da solução secundária no processo de biolixiviação. Com isto, o efeito da redução do crescimento bacteriano está associado mais à adição brusca da solução, que não proporcionou tempo necessário para a devida adaptação do microrganismo ao meio.

6.1.8 Análises da morfologia do concentrado biolixiviado

Segundo Sand e Schippers (1999), a oxidação química da esfalerita produz enxofre elementar, que poderia reduzir a taxa de dissolução do zinco. Crundwell (1999) enfatiza o papel da ação

bacteriana na dissolução do enxofre elementar formado. Com o objetivo de verificar a presença de enxofre elementar no concentrado, foram realizados ensaios, em batelada, com a mesma cepa estudada no sistema contínuo, baseando-se na metodologia proposta por Pina et al. (2005). A observação, por microscopia eletrônica de varredura (MEV) do sólido, após oxidação biológica, está apresentada na figura 15, para vários estágios de oxidação.

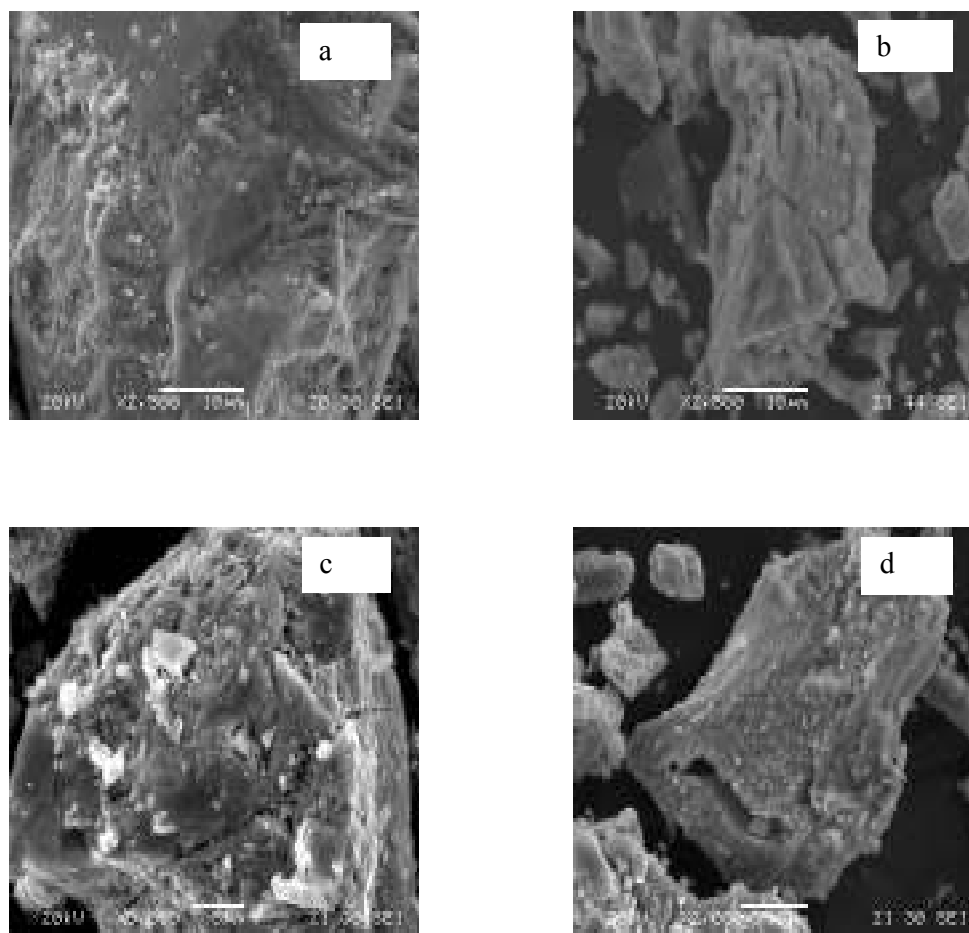


Figura 15 – Micrografias de elétrons secundários obtidas durante a biolixiviação do concentrado de esfalerita. a: superfície do concentrado antes dos ensaios de biolixiviação; b: superfície após 25% de oxidação biológica; c: superfície após 50% de oxidação biológica e d: superfície após 75% de oxidação biológica. Condições dos ensaios: pH=1,8; 10% sólidos; 34°C, 2,0 g/L de ferro total e meio Norris.

A figura 15.a mostra a superfície do concentrado antes dos ensaios de biolixiviação e as Figuras 15.b (25% oxidação biológica), 15.c (50% oxidação biológica) e 15.d (75% oxidação biológica) mostram a superfície do concentrado após o contato com o microrganismo. Nota-se um aumento progressivo da degradação do sulfeto com aumento do grau de oxidação do

concentrado. Verifica-se, igualmente, que a superfície do concentrado não está recoberta com enxofre elementar e/ou outro material que pudesse levar a uma passivação da superfície do sulfeto (jarosita, sulfato de chumbo, outros), mesmo com um grau de oxidação do sulfeto superior a 50%. Isto indica que o microrganismo foi capaz de oxidar o enxofre elementar produzido durante a oxidação do sulfeto de zinco pelo íon férrico e que o valor de pH empregado nos ensaios de biolixiviação (pH 1,80) desfavoreceu a precipitação de jarosita.

Fowler e Crundwell (1999) estudaram a biolixiviação de uma amostra de esfalerita moída e classificada na fração -53+45 μ m, contendo 53,3%Zn; 7,84%Fe; 32,5%S; 1,9%Mn e 0,24%Pb, em pH 1,6, com *Acidithiobacillus ferrooxidans*, a temperatura de 35 \pm 1°C. Os resultados demonstram inicialmente que a superfície do mineral estava coberta por enxofre, um produto da reação de dissolução. Depois de um período de 48h, observou-se a presença de grande número de bactérias na superfície do mineral. Além disto, o enxofre que estava presente já não era tão significativo, sugerindo que a bactéria oxidou o enxofre a sulfato.

6.1.9 Extração de zinco

Para uma visão geral da extração de zinco no decorrer dos experimentos de biolixiviação, discutidos nos itens anteriores, a figura 16 apresenta a evolução do percentual de extração do metal nos bio-reatores R2, R3 e R4. Para um tempo de residência no sistema de biolixiviação da ordem de 60 horas e com uma vazão de solução de íon ferroso de 3mL/min (entre o 60º e o 107º dia), o percentual máximo de extração de zinco ficou aproximadamente constante e próximo a 30%.

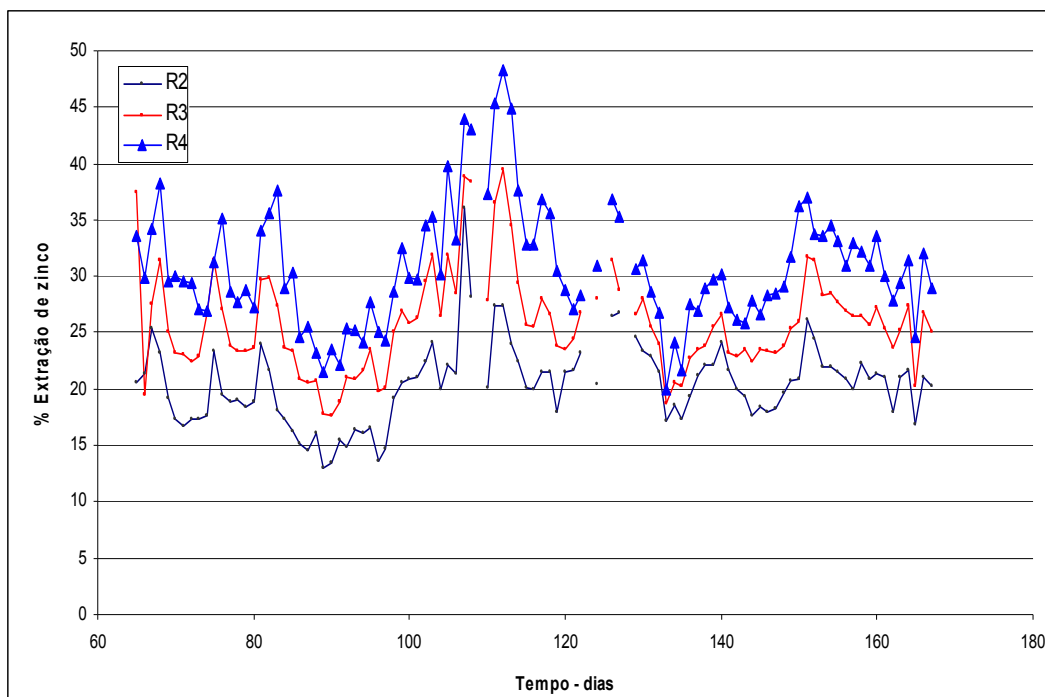


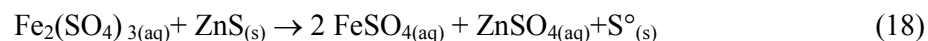
Figura 16 - Evolução do percentual de extração de zinco nos bio-reatores R2, R3 e R4.

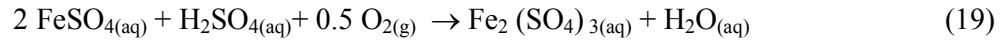
Os ensaios demonstraram que a biolixiviação da esfalerita é factível. Além disso, a concentração de ferro total que alimenta o sistema parece ter um efeito muito importante, sugerindo o efeito significativo do mecanismo indireto na biolixiviação do concentrado.

6.2. Etapa de lixiviação química

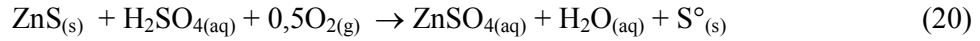
A lixiviação química consiste em tratar o concentrado não solubilizado na etapa de biolixiviação, com solução secundária de zinco, proveniente das lavagens de resíduos da usina de zinco e uma fonte de ferro(III) denominado “overácido”, proveniente da lixiviação ácida a quente conduzida no processo RLE (reação 5).

Na lixiviação química, o íon ferro(III) oxida o concentrado de esfalerita, para produzir ferro(II) e enxofre elementar (S⁰). As reações deste processo são (18 - 20).





A reação global é:



No presente estudo, o objetivo é integrar esta rota com a lixiviação bacteriana. Inicialmente, o concentrado foi parcialmente biolixiviado (em torno de 30% de oxidação). Em seguida, o mesmo foi submetido à oxidação química. Objetiva-se oxidação global superior a 95%.

6.2.1. Variação da concentração de ferro na alimentação

Foram avaliadas várias concentrações de ferro total para se verificar o efeito da concentração do oxidante na extração do zinco. Os resultados estão apresentados na figura 17.

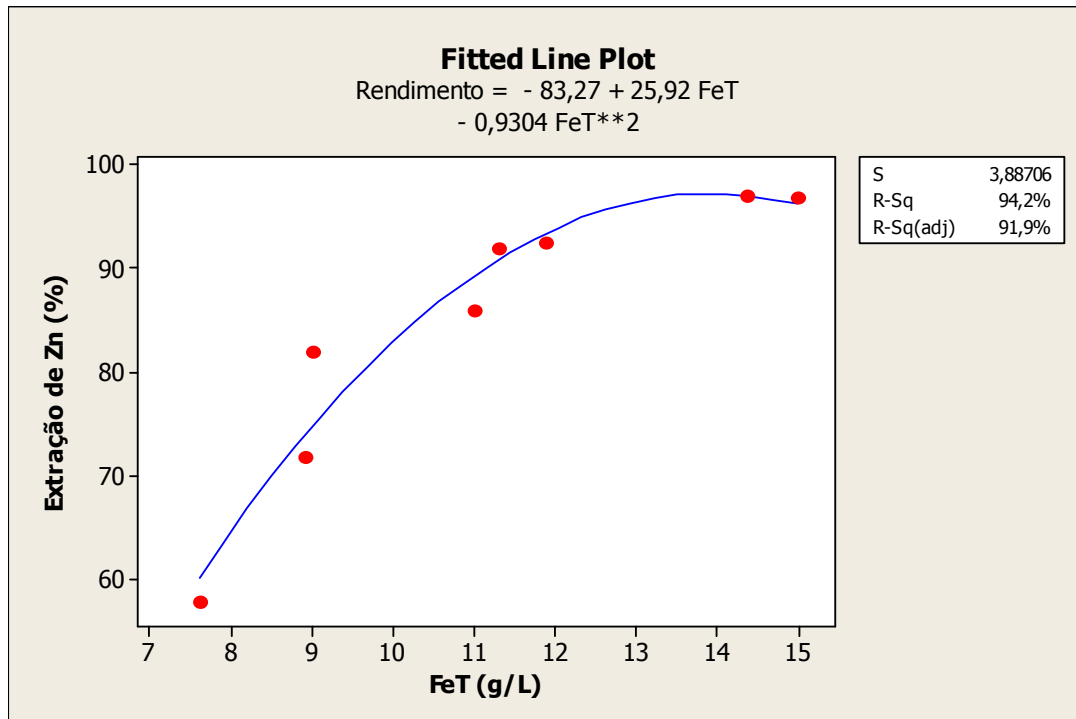


Figura 17 – Efeito da concentração de ferro (III) na eficiência de extração de zinco. Condições dos ensaios: temperatura 95°C, percentual de sólidos 10%, acidez inicial 175g/L.

De modo semelhante à tendência observada nos ensaios de biolixiviação, observou-se que a concentração de ferro influenciou na extração de zinco. A partir da concentração de 12g/L (0,21mol/L) em ferro(III), não houve mais aumento de extração, para as condições experimentais do presente trabalho.

Diferentemente do meio utilizado para lixiviação química nesta dissertação, Bobeck e Su (1985) realizaram uma série de experimentos para verificar os efeitos das concentrações ferro férrico e ferroso na taxa de extração de zinco de concentrados de zinco e em cristais de esfalerita polidos, em meio clorídrico. Para tal, eles utilizaram concentrados obtidos de St. Joe Minerals (Balmat, New York), U. V. Industries, Inc. (Utah) e ASARCO, Inc. Colorado. Os concentrados foram peneirados na fração $-150\mu\text{m}+105\mu\text{m}$. Os experimentos de lixiviação foram conduzidos à temperatura constante entre 44 e 90°C. Os autores concluíram que a taxa de dissolução foi máxima quando a concentração de íon férrico atingia 0,1mol/L ou 5,6g/L, isto é, a taxa de dissolução se mostrou insensível a uma concentração de íon férrico acima deste valor nas condições experimentais daquele estudo. Apesar do meio não ser o sulfúrico, utilizado nos experimentos nesta dissertação, pode-se observar claramente que a concentração de ferro tem um limite acima do qual não influencia a extração do zinco.

Jin et al. (1984) ao estudar a influência da concentração de íons ferro(III) na lixiviação clorídrica de concentrado de esfalerita, também verificaram que havia uma concentração crítica de ferro(III), acima da qual a elevação na concentração destes íons também não influenciava na taxa de dissolução do mineral. Os resultados obtidos para a fração de tamanho $-63+53\mu\text{m}$, demonstram que um aumento na concentração de ferro férrico aumentou também a taxa de extração de zinco, até 0,8mol/L de ferro(III). Acima deste valor, ganho adicional de velocidade de extração pôde ser detectado. Resultados similares foram observados para tamanhos de partícula entre $-125+105\mu\text{m}$, com exceção de que o aumento da taxa de extração ocorreu apenas até 0,6mol/L de ferro(III).

6.2.2. Variação das concentrações de Fe(II) e Fe(III) durante a lixiviação química

A variação das concentrações de ferro(II) e ferro(III) foi acompanhada durante a lixiviação química do concentrado biolixiviado. Os resultados se encontram na tabela II.

Tabela II – Variação das concentrações de ferro(II) e ferro(III) durante a lixiviação química do concentrado biolixiviado. Condições do ensaio: temperatura 95°C, percentagem de sólidos 10%.

Amostra	Nº	Entrada	1	2	3	4	5	6
Tempo Residência	h	0	12	24	36	48	60	72
FeT	g/L	14,9	15	15,02	14,9	16,1	15,3	15,54
Fe ⁺²	g/L	14,9	14,11	14,11	13,94	14	10,75	9,3
Fe ⁺³	g/L	0	0,89	0,91	0,96	2,1	4,55	6,24
H+	g/L	180	167,4	145,8	116,4	100,9	69,6	56,6
Extração Zn	%	0	29	41	55	83	90	95

Pelos resultados, verificou-se que a concentração de ferro(III) foi menor que 3,0g/L durante quase todo o período de lixiviação química, somente elevando-se a partir da 60ª hora. Isto indica que a reação 18, de oxidação do ZnS do concentrado biolixiviado, foi mais rápida que a reação 19, de oxidação do ferro(II) a ferro(III), ou seja, a demanda de oxidante não foi satisfeita pelo processo de adição de oxigênio gasoso. Uma das razões para esta diferença de velocidade entre as reações pode ser a baixa eficiência de absorção do gás de oxigênio no sistema, devido à engenharia ainda inadequada dos equipamentos, ou pela maior concentração de ZnS durante este período. Observou-se que a partir da 60ª hora, a concentração de ferro(III) aumentou, devido à redução da concentração do ZnS. Conseqüentemente, a velocidade de reação de redução de ferro(III) diminuiu. Comportamento semelhante foi observado em todos os ensaios de lixiviação química.

6.2.3. Influência da adição de lignosulfonato de sódio

A formação de enxofre pode afetar a extração de zinco. Este efeito é mais importante para temperaturas acima da qual o enxofre funde. Neste caso, este tende a recobrir a superfície do

sólido. Este comportamento pode ser desfavorecido pela adição de surfatantes como, por exemplo, o lignosulfonato.

Dutrizac et al. (1978), Lochmann et al. (1994) e Venkataswamy e Khangaonkar (1980), observaram que a presença do enxofre na superfície do mineral causava uma diminuição da taxa de dissolução da esfalerita. Estes resultados foram confirmados comparando-se ensaios realizados na presença e na ausência de solventes orgânicos (tetracloroetileno e lignosulfonato de magnésio). A taxa de dissolução do sulfeto de zinco foi maior na presença dos solventes do que na sua ausência, em ensaios realizados a 105°C. O efeito do enxofre sobre a dissolução da esfalerita também foi observada Rath et al. (1980) e Perez et al. (1991).

O efeito da adição de lignosulfonato de sódio nos ensaios de lixiviação química está mostrada na figura 18. Não se observou alteração significativa sobre a extração de zinco.

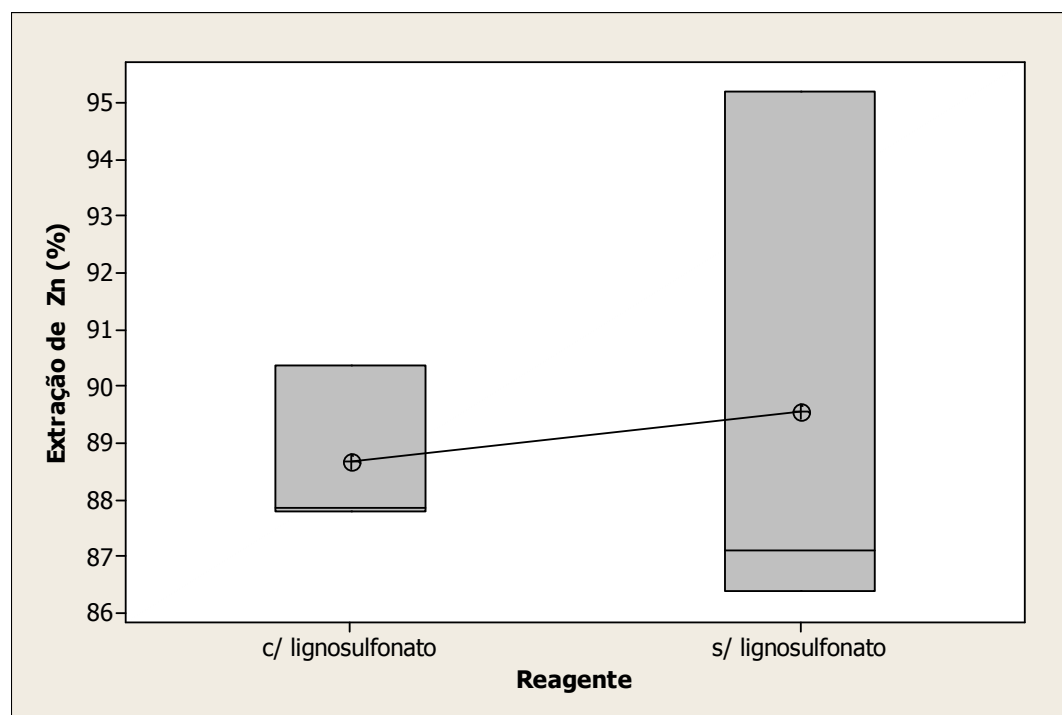


Figura 18 – Influência da presença do reagente lignosulfonato de sódio na extração de zinco. O ponto ⊕ indica a média dos resultados. A barra indica a mediana. Condições dos ensaios: temperatura 95°C, percentual de sólidos 10%, ferro(III) adicionado inicialmente 15g/L, acidez inicial 175g/L.

Um teste de hipóteses (apêndice 3) indicou que não houve qualquer influência do solvente lignosulfonato de sódio (lignosol) na extração do zinco, contrariando as referências citadas, que trabalharam a temperaturas de 105°C. Segundo Habashi (1993), o enxofre é um sólido rômboico que passa a monoclinico à temperatura de 95,4°C. A função do lignosol é mudar a estrutura do enxofre, monoclinico, para a forma porosa ou atuar como substância ativadora superficial na coagulação do enxofre fundido e neste caso, permitir então a continuidade das reações. Como nos experimentos, a temperatura não foi suficiente para mudar a forma cristalina nem fundir o enxofre, o reagente lignosol não produziu qualquer efeito.

6.2.4. Análises da morfologia do concentrado lixiviado quimicamente

A figura 19 (a, b, c e d) apresenta as micrografias de amostras de sólido analisadas por EDS. As amostras foram obtidas em intervalos de 12 horas, para um ensaio global de 48 horas.

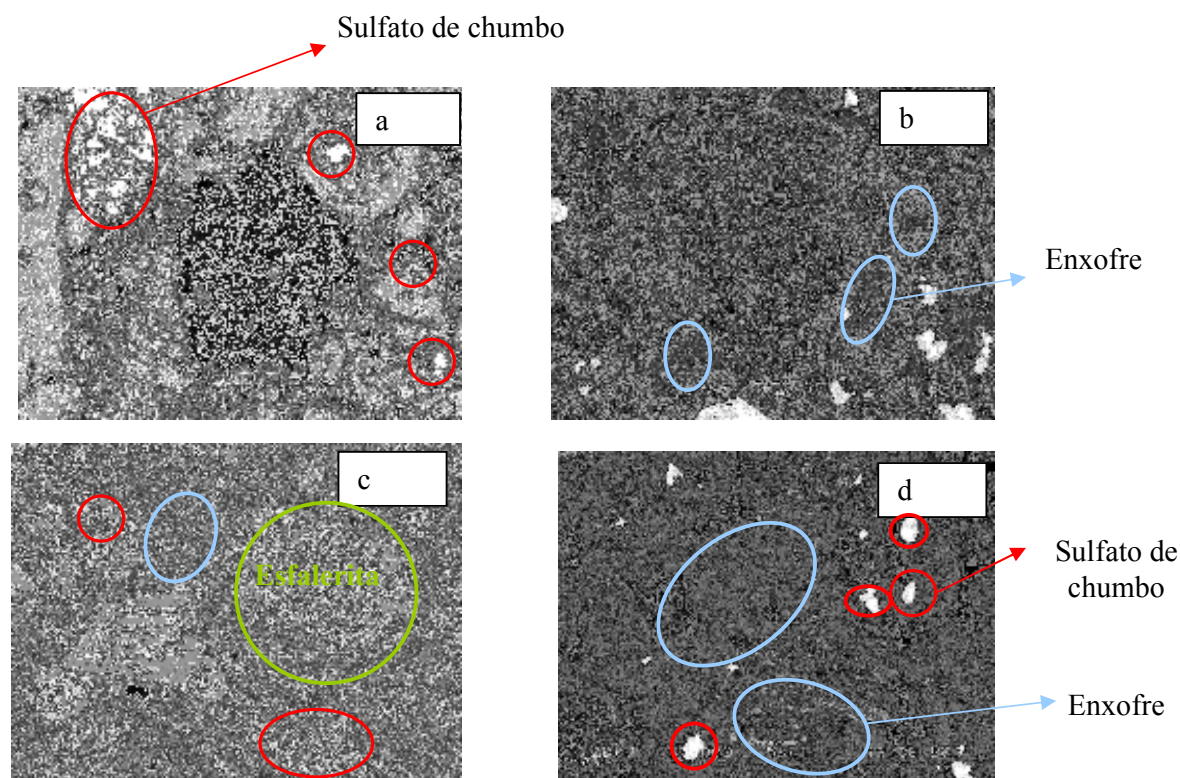


Figura 19 – Micrografias do resíduo sólido após lixiviação química. Os círculos em azul indicam enxofre elementar, os verdes esfalerita e os vermelhos $PbSO_4$

A figura 19-a apresenta a micrografia do sulfeto, após 12 horas de lixiviação química. A fase mais clara é formada por sulfato de chumbo. A fase de cor cinza representa a esfalerita e a fase escura, no centro da micrografia, é formada por silicato.

Após 12 horas de lixiviação, praticamente todo chumbo existente no concentrado, cerca de 2%, foi convertido em sulfato de chumbo, conforme demonstrado nos espectros de EDS (apêndice 4) e apenas uma pequena fração do sulfeto de zinco foi solubilizada. A quantidade de enxofre elementar formada, nestas 12 horas iniciais é muito pequena. Com o progresso da reação de oxidação, ocorre uma evolução na quantidade de enxofre elementar que se deposita sobre a superfície da esfalerita (figuras 19-b, 19-c, 19-d). Após 36 horas de ensaios (figura 19-c), a superfície das partículas de esfalerita está quase completamente recoberta por uma camada de enxofre elementar (fase cinza escura de aparência amorfa ou pastosa).

Como os rendimentos de lixiviação química atingiram até 97% de recuperação do zinco (a ser discutido posteriormente), porém utilizando elevada acidez, conclui-se que a camada de enxofre formada não foi limitante para a continuidade da reação química, nesta condição. Isto foi também observado por Dutrizac e MacDonald (1978) onde entre 85 e 95% do sulfeto era oxidado a enxofre elementar. Os autores concluíram que o processo era controlado pela reação química e nenhum efeito inibitório foi notado na taxa de oxidação devido à formação desta camada de enxofre elementar.

6.2.5. Efeito do percentual de sólidos da polpa na extração de zinco

A figura 20 mostra a correlação entre o teor de sólidos na polpa e a extração de zinco.

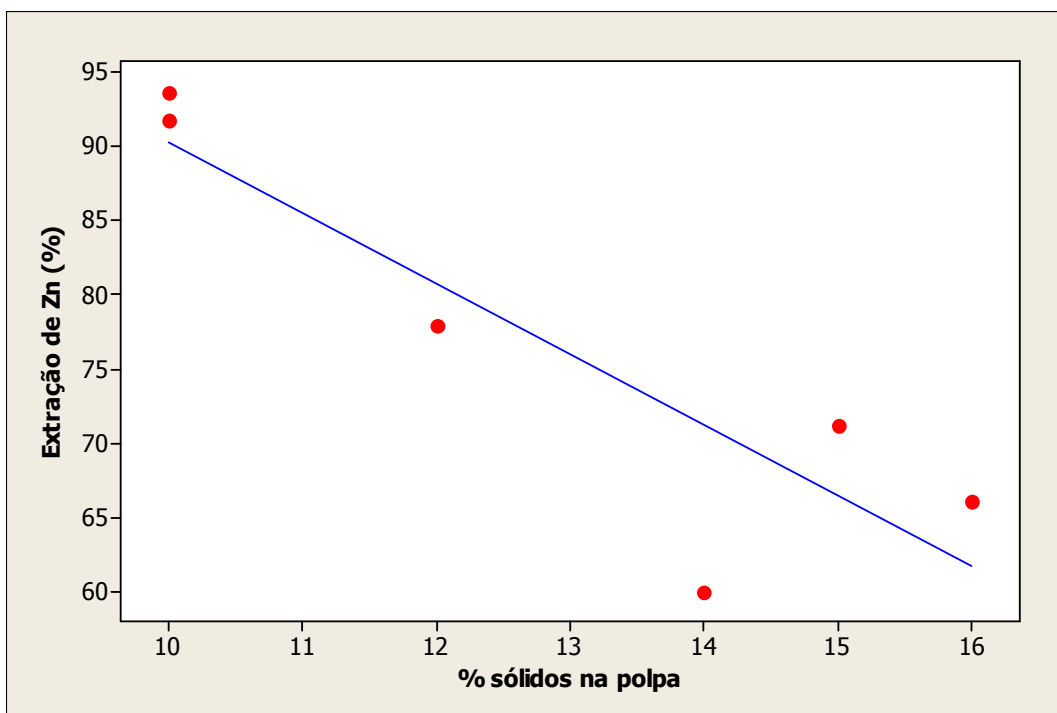


Figura 20 – Efeito da concentração de sólidos na extração de zinco. Condição dos Ensaios: temperatura de 90-95°C, ferro(III) adicionado inicialmente 15g/L, acidez inicial de 175g/L e tempo de residência 72h.

Foi verificado que ao aumentar a concentração de sólidos da polpa (acima de 10% de sólidos), houve uma sensível redução na taxa de dissolução do mineral. Sugere-se, entre outros fatores, que esta redução pode ter sido causada pela limitação na transferência de O_2 da fase gasosa para a solução, devido à elevada concentração de sólidos. Isto implica que a concentração de sólidos não deve ser maior que 144,5g/L ou 10% de sólidos.

Babu et al. (2002) estudaram o efeito da elevação da densidade de sólidos na extração de zinco em ensaios de lixiviação química. Os experimentos de lixiviação foram feitos com agitação magnética e temperatura constante, com concentrados de zinco, contendo 49,5%Zn; 31%S e 9,29%Fe. Os resultados indicaram que um aumento na densidade de polpa propiciou uma elevação na extração de zinco em até 10% de sólidos, mas acima deste valor, a taxa de extração foi reduzida, confirmando os resultados dos experimentos desta dissertação.

6.2.6. Efeito da acidez inicial na extração de zinco

A figura 21 apresenta a correlação entre a acidez inicial de empolpamento e a extração de zinco.

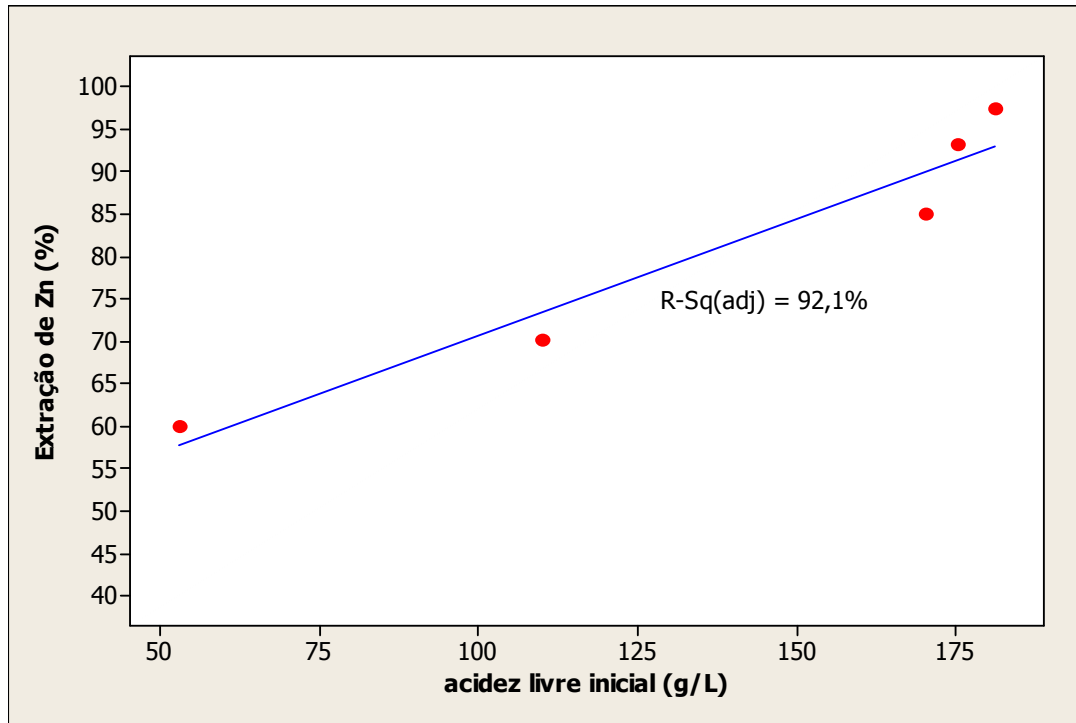
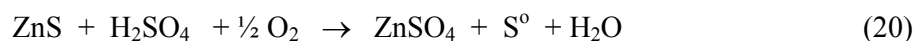


Figura 21 – Efeito da acidez sobre a extração de zinco. Condições dos ensaios: temperatura 95°C, percentual de sólidos 10%, acidez inicial 175g/L e ferro(III) adicionado inicialmente 15g/L, tempo de residência 72 horas.

Pode-se observar que a variação de extração de zinco com a acidez foi linear. A máxima recuperação global de zinco de 97,5% foi obtida com a acidez inicial de empolpamento de 181g/L. Não se analisou o efeito de acidez superior a 181g/L, porque a extração de zinco foi atrativa e uma neutralização posterior da acidez residual colocaria o processo numa rota inviável, pois exigiria introdução de neutralizante externo ao processo, tal como calcário ou cal.

O efeito exclusivo da acidez na lixiviação do concentrado sulfetado de zinco foi discutido por Daman (2003), Fowler e Crundwell (1998 e 1999), através da reação do sulfeto com ácido e oxigênio, sem a presença de ferro (reação 20).



Além destes autores, não há registro desta reação em outras literaturas pesquisadas. Em ensaio de lixiviação sobre o concentrado de esfalerita, objeto desta dissertação, também não foi possível demonstrar a influência exclusiva da acidez sobre o concentrado, porque durante a lixiviação o ferro contido no mineral se dissolveu em até 3,9g/L, influenciando diretamente na extração do zinco, através das reações 22 e 23, conforme tabela III e figura 22.

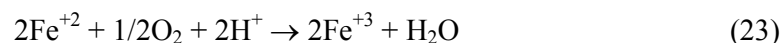
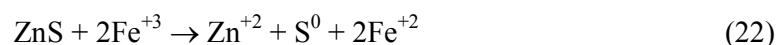


Tabela III - Resultados de lixiviação de concentrado de esfalerita com ácido sulfúrico e oxigênio, sem adição de ferro (10% sólidos iniciais).

	Amostra		Inicial	1	2	4	6
	Tempo Residência.	h	0	12	24	48	72
Líquido	Fe total	g/L		1,48	2,26	2,92	3,93
	Fe ⁺²	g/L					3,4
	H ⁺	g/L	165,3	166	138,2	91,3	65,4
Resíduo	Zn	%	44,7	39,78	34,03	25,27	17,69
	Pb	%					5,68
	Fe total	%					4,39
	Relação S/L	g/L	146,2	108	100	80	64

A figura 22 a seguir mostra o rendimento de recuperação de zinco com base na tabela III.

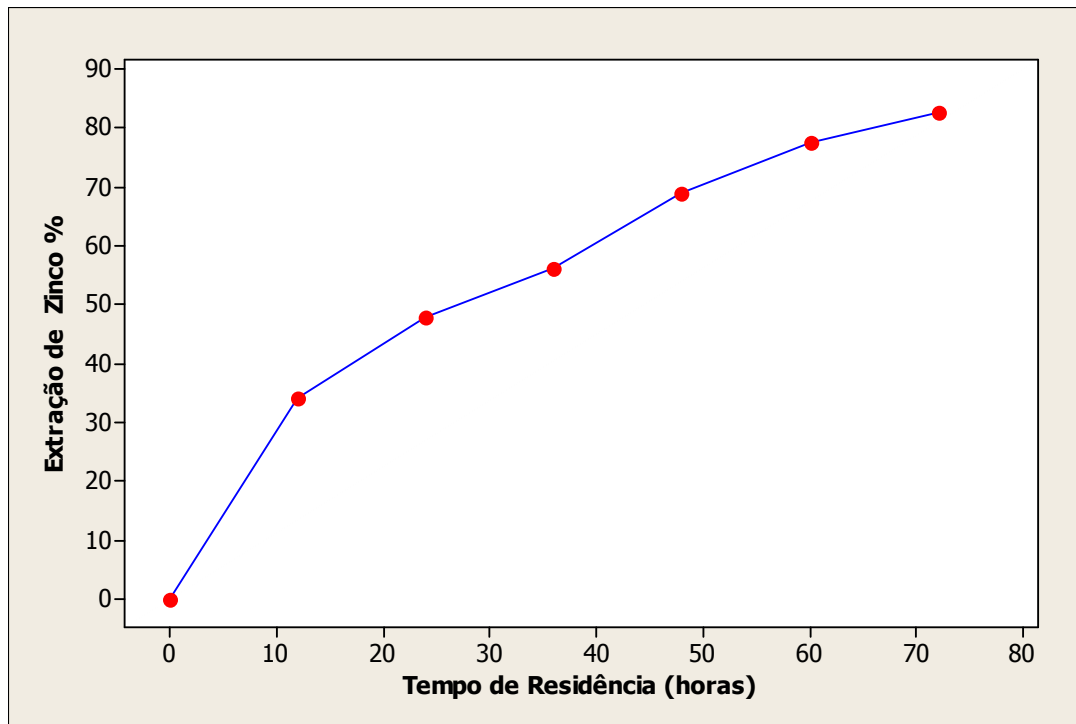


Figura 22 – Rendimento de recuperação de zinco na lixiviação de esfalerita, sem adição de ferro. Ensaios realizados a temperaturas de 90-95°C, tempo de residência 72 horas e acidez inicial de 175g/L.

Babu et al. (2002) estudaram entre outros fatores, o efeito da concentração de ácido sobre a dissolução de zinco. Eles demonstraram que o aumento de acidez foi benéfico na dissolução do zinco do concentrado de esfalerita, tal qual obtido nos experimentos desta dissertação, mas o concentrado ensaiado também continha elevado teor de ferro (9,59%, em média). Pôde-se observar uma recuperação máxima de 95% de zinco quando se utilizou solução de ácido sulfúrico, 5%(v/v), enquanto a recuperação sem ácido foi de cerca de 80%, o mesmo nível de recuperação encontrado no experimento desta dissertação.

6.2.7. Efeitos da variação de acidez e tempo de residência

A figura 23 apresenta a correlação da extração total de zinco com as variações de acidez e tempo de residência, durante os ensaios de lixiviação química do resíduo sólido da biolixiviação.

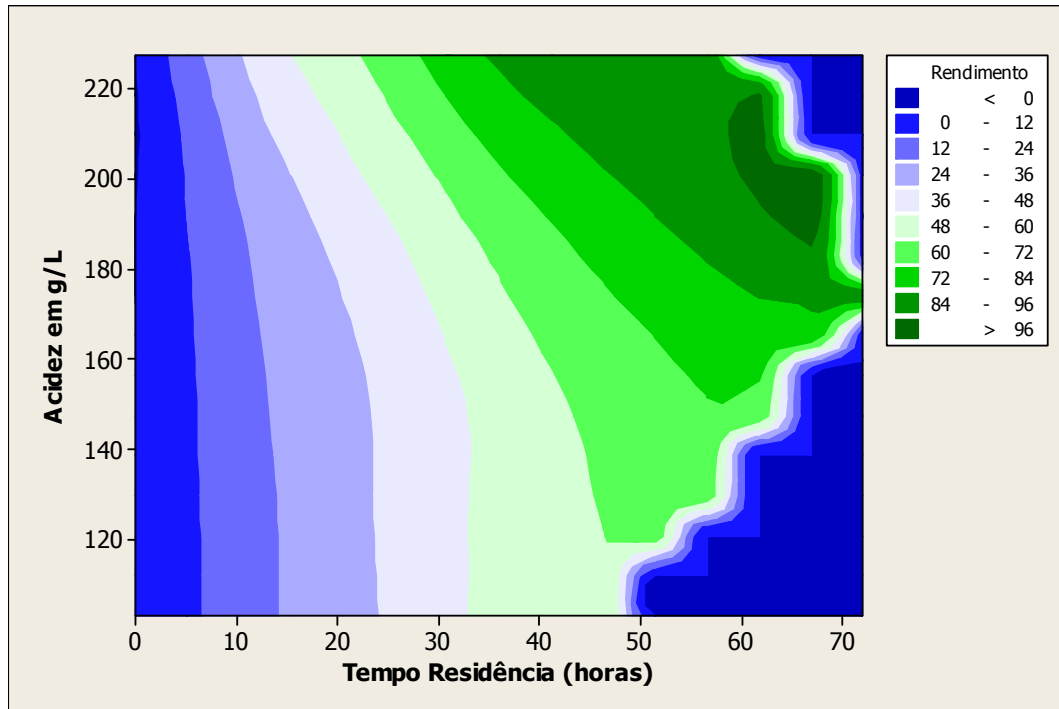


Figura 23 – Variação do tempo de residência, faixa de acidez e faixa de extração de zinco. Condições dos ensaios: temperatura 95°C, acidez inicial 175g/L, ferro(III) adicionado inicialmente 15g/L.

O gráfico demonstra que há uma região ótima de trabalho (a partir de um tempo de residência de 58 horas e acidez acima de 180g/L), onde os rendimentos da recuperação de zinco superam 96%, valor típico de rendimento de usinas convencionais baseados no processo RLE.

7. BALANÇO DE MASSAS

Um balanço de massa para integração do processo RLE com a biolixiviação e a lixiviação química é mostrado na figura 24.

Propõe-se que a composição da polpa deve conter percentual de sólidos entre 10 e 15% para que o sistema possa se integrar com as tecnologias existentes RLE ou ZDL. Neste caso, deve ser considerado que ao se comprovar que uma eficiência mínima de 25% na biolixiviação já está garantida, a solução final produzida com a lixiviação química atmosférica do resíduo da biolixiviação produz uma solução com no mínimo 97,5g/Lde zinco, a 10% de sólidos, conforme balanço demonstrado na figura 24.

1º Cenário

10% Sólido (P/V) – 50 m³/h
 1200 m³ /dia – 120 t concentrado = 60t Zn/dia
 95% extração = 57t Zn/dia
 100% Solução secundária (50gZn/L) = 60 t Zn/dia
 Total = 117 t Zn/dia = 97,5 gZn/L

Balço de Massa – 2º Cenário

15% Sólido (P/V) – 50 m³/h
 1200 m³ /dia – 180t de concentrado = 90 t de Zn/dia
 95% extração = 85,5 t de Zn/dia
 100% Solução secundária (50gZn/L) = 60 t de Zn/dia
 Total = 145,5 tZn/dia = 121,25 gZn/L

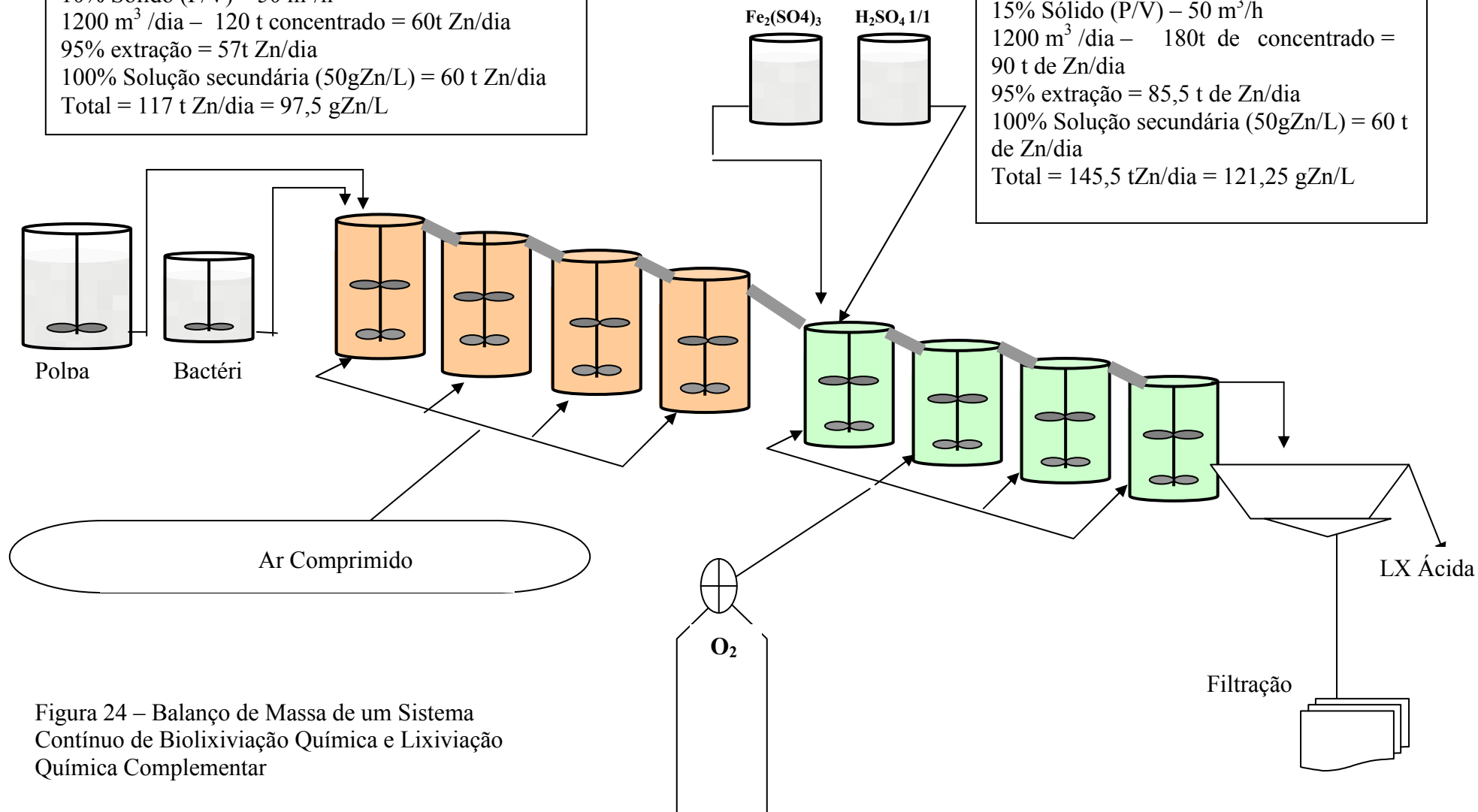


Figura 24 – Balço de Massa de um Sistema Contínuo de Biolixiviação Química e Lixiviação Química Complementar

Um fluxograma esquemático da integração destes processos com a nova proposição do processo de biolixiviação e lixiviação química do concentrado de esfalerita está mostrado na figura 25.

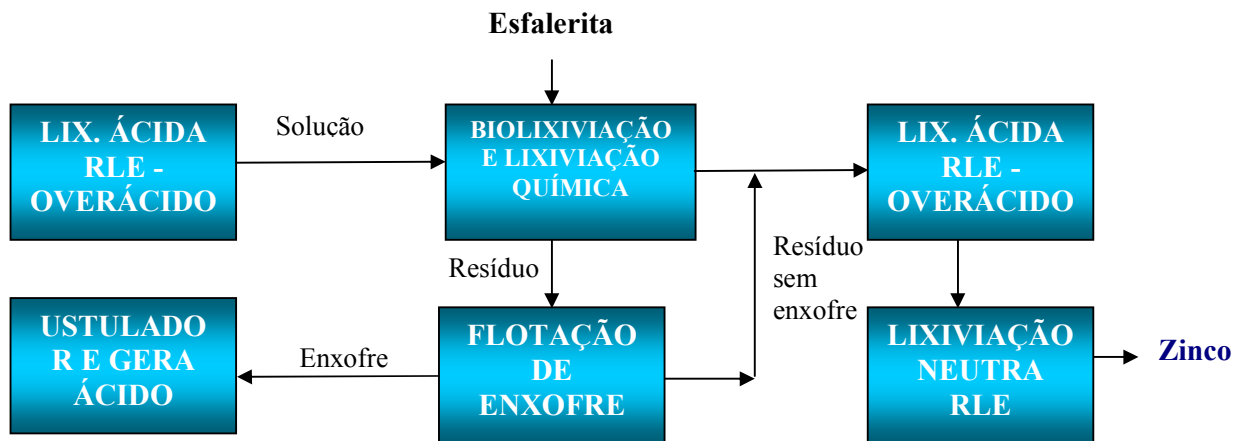


Figura 25- Fluxograma geral de integração dos processos Bioquímico e RLE

Vê-se, pelo balanço, que ao se introduzir esta solução com zinco e ácido na unidade de lixiviação ácida, do processo RLE, poderá haver economia de ácido para dissolver as ferritas remanescentes da lixiviação neutra. Além disso, no processo convencional, sem integração, esta é uma fase de diluição. Com a integração, há uma elevação na concentração de zinco em solução. Como o teor de sólidos é muito baixo no processo de biolixiviação e lixiviação química, o acréscimo de produção via integração, causado pela proposta implicará em menor área de filtração se comparado ao processo convencional, em função do menor volume de resíduos da oxidação do enxofre (pelos microorganismos), conforme demonstrado nas análises de MEV. Também o enxofre produzido na etapa de lixiviação química, poderia ser recuperado, como ácido sulfúrico, ao se flotar o resíduo de lixiviação e seu correspondente tratamento no ustulador.

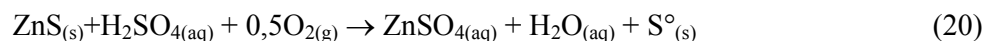
O aumento da concentração de sulfatos derivados da biooxidação do concentrado poderá reduzir a quantidade de ácido sulfúrico que atualmente é repostado no processo, gerando ganhos com a venda deste sub-produto ou a redução no consumo de ácido produzido na usina. Isto

deverá ser confirmado em ensaios piloto, onde o circuito poderão ser avaliados com mais precisão, todos os demais parâmetros.

Contudo, mesmo se o novo processo fosse implantado sem integração com outros existentes, a concentração de zinco mínima de 97,5g/L já seria suficiente para alimentar a etapa de eletrólise de zinco, uma vez que já existe no mercado unidade funcionando para concentrações de zinco da ordem de 90g/L de zinco, como se pode ver na usina Skorpion Zinc, na Namíbia (Brook Hunt, 2004b).

Como citado anteriormente, a proposição da nova tecnologia se limita a unidades de baixa e restrita produção (até 20.000ton/ano), uma vez que os estudos devem evoluir para o total conhecimento da cinética e também da engenharia dos equipamentos, para melhor desempenho, a fim de reduzir o tempo de residência.

Pela reação 20:



que trata da lixiviação química direta com oxigênio, pode-se avaliar estequiometricamente que o ganho de recuperação de zinco de mais de 25% na biolixiviação proporciona uma redução de mais de 4.160ton/ano no consumo de oxigênio industrial, para o tratamento de 20.000 ton de Zn contido/ano ou 41.600 ton de concentrado de esfalerita com 50% de zinco (cálculos no apêndice 5).

8. CONCLUSÕES

Quanto à biolixiviação de concentrados, pode-se concluir que este processo para o concentrado de zinco utilizado, com microorganismos mesófilos, pode ser uma alternativa viável. No presente trabalho, utilizando-se uma polpa com 10% de sólidos (peso/volume), um percentual de extração do metal mínimo de 25% foi alcançado em um tempo de residência de aproximadamente 50 horas. A elevação no tempo de residência da biolixiviação de 50 para 70 horas resultou no aumento do percentual de extração de 25% para aproximadamente 35%. O tempo de residência é apenas indicativo, uma vez que não se considerou qualquer engenharia na construção dos equipamentos de bancada. O microrganismo apresentou boa tolerância tanto ao íon férrico (até 20g/L) na etapa bioxidação do ferro quanto ao zinco (até 45g/L).

Para os ensaios lixiviação química, o rendimento global atingido é compatível com valores de “benchmarking” mundial para extração de zinco, isto é, até 97%.

Baseado em todos os experimentos realizados de biolixiviação e lixiviação química complementar, foi possível obter uma condição ótima de operação para elevadas recuperações de zinco, isto é, utilizando percentual de sólidos de 10%, acidez de 175-181g/L, concentração de ferro total de 12-15g/L e granulometria de 85-93% inferior a 20 μ m.

Um balanço de massa demonstrou que, com quantidades mínimas de participações de cada processo, é possível obter soluções com concentrações de zinco consideradas adequadas (100g/L) para integração com o processo RLE ou mesmo para alimentar eletrólise atuais de usinas de zinco.

Como o tempo de residência de todo o processo ainda foi elevado, a utilização deste novo processo estaria ainda limitada a valores marginais, ou em um máximo 20.000ton de zinco por ano. Isto porque seria a mesma ordem de grandeza de reatores utilizados atualmente na usina de Kokkola, na Finlândia, para a lixiviação direta atmosférica.

9. RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Adaptar os microrganismos à presença de um percentual de solução secundária superior a 40% (valor já alcançado) e se possível alcançar 100%. Isto é extremamente importante para a indústria, uma vez que a concentração final de zinco em solução é elevada e desta forma elimina-se a necessidade de adicionar água ao processo.
- Substituir os microrganismos acidófilos e mesófilos, por microrganismos termófilos, para evitar ou simplificar o circuito industrial de refrigeração da solução. Estes microrganismos podem suportar temperaturas superiores a 45°C. Temperaturas mais elevadas proporcionam melhorias na cinética das reações de extração dos metais.
- Testar em Planta Piloto toda a integração do processo de biolixiviação e lixiviação química, num processo único, de acordo com o fluxograma da figura 24.
- Trabalhar no dimensionamento e engenharia dos equipamentos, para redução do tempo de residência. Os equipamentos utilizados nos ensaios não levaram em conta os melhores desempenhos para aproveitamento do oxigênio, inclusive sua eficiência não foi medida.

10. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BABU, M.N.; SAHU, K.K.; PANDEY, B.D.(2002) “Zinc recovery from sphalerite concentrate by direct oxidative leaching with ammonium, sodium and potassium persulfates” *Hydrometallurgy*, 64, pp.119 – 129.

BOBECK G.E., SU H.(1985) “The kinetics of dissolution of sphalerite in ferric chloride solutions”. *Metall. Trans. B*, 16, 413 – 424.

BOON M. (1996) “Theoretical and experimental methods in the modelling of bio-oxidation kinetics of sulphide minerals”. Ph.D. Thesis, Technische Universiteit Delft, Neederlands, 442 páginas.

BOON M., SNIJDER G.S., HANSFORD G.S., HEIJNEN J.J.(1998) “The oxidation kinetics of zinc sulphide with *Acidithiobacillus ferrooxidans*”. *Hydrometallurgy*, 48, pp 171-186.

BOYANOV, B.S.; KONAREV, V. V.; KOLEV, N.K. (2004), “Publication of zinc sulfate solutions from cobalt and nickel through activates cementation”. *Hydrometallurgy* 73, pp 163-168.

BROOK HUNT (2004a) Mining and Metal Consultants, “Zinc Concentrates 2003/2004”.

BROOK HUNT (2004b) Mining and Metal Consultants, “Zinc Smelter Study CD”.

CARVALHO (1998), Daltro Oliveira, Mercado de Capitais, cap. Commodities, publicações Unesp, Franca, São Paulo.

CABRERA, G.; GÓMEZ, J.M.; CANTERO, D. (2005), “Kinetic study of ferrous sulphate oxidation of *Acidithiobacillus ferrooxidans* in the presence of heavy metal ions”, *Enzyme and Microbial Technology*, 36, pp 301-306.

Commercial Zinc Alloys. “The information hub on zinc, applications zinc” - www.iza.com (2005).

DAMAN, DOMINIQUE (2003), “A biolixiviação de um concentrado de esfalerita (ZnS) com *Acidithiobacillus sp.*”, Dissertação de mestrado – REDEMAT, UFOP.

DEVECI, H; AKEIL, A; ALP, I. “Bioleaching of complex zinc sulphides using mesophilic and thermophilic bacteria: comparative importance of pH and iron”. *Hydrometallurgy*, 73, pp 293-303.

DRIESSENS, Y.P.M., FOWLER T. A., CRUNDWELL K.K. (1999) “A comparison of the bacterial and chemical of sphalérite at the same solution conditions. Biohydrometallurgy and environmental toward the mine of the 21st century”, Amils R., Ballester A., Elsevier, Amsterdam, pp 201-208.

DUTRIZAC J. E. & McDonald, R. J. C. (1978) “The dissolution of sphalerite in ferric chloride solutions”. Metallurgical Transactions B, 9, pp 543-553.

Henke, D. M. James S. E. Siegmund, A. H. J. (eds). TMS Annual Meeting 2000. pp 751 – 761

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

FOWLER, T.A., CRUNDWELL, F.K.(1999) “Leaching of zinc sulphide by *Thiobacillus ferrooxidans*: Bacterial oxidation of the sulphur product layer increases the rate of zinc sulphide dissolution at high concentrations of ferrous iron. Applied and environmental microbiology”, 65(12), pp 5285 – 5292.

FOWLER T. A., CRUNDWELL F.K. (1999) “The role of *Acidithiobacillus ferrooxidans* in the bacterial leaching of zinc sulphide. Biohydrometallurgy and environmental toward the mine of the 21st century”, Amils R., Ballester A., Elsevier, Amsterdam, pp 273 - 281.

GOMERLY L.S., DUNCAN D.W., BRANION R.M.R., PINDER K.L. (1975) “Continuous culture of *Acidithiobacillus ferrooxidans* en a zinc sulfide concentrate. Biotechnology and bioengineering”, 17, pp 31 - 49 , 1975.

HABASHI, F (2004). “Discovering the 8th metal”. In: The information hub on zinc, basics

IZA (2005), “International Zinc Association” , <http://www.iza.com>. Acesso em 18.01.2005.

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

JIN, Z.M.; WARREN G.W., HENEIN H. (1984) “Reaction kinetics of the ferric chloride leaching of sphalerite – an experimental study”. Metall. Trans. B, 15, pp 5 – 12

KAWABE, Y.; INOUE, C.; SUTO, K.; CHIDA, T.; (2003), “Inhibitory effect of high concentrations of ferric ions on the activity of *Acidithiobacillus ferrooxidans*”, Journal of Bioscience and Bioengineering, 96 (4), pp 375-379.

KONISHI Y., KUBO H., ASAI S. (1992) “Bioleaching of zinc sulfide concentrate by *Acidithiobacillus ferrooxidans*”, *Biotechnology and bioengineering*, 39, pp 66-74.

KONISHI Y., NISHIMURA H., ASAI S. (1998) “Bioleaching of sphalerite by the acidophilic thermophile *Acidianus brierleyi*”. *Hydrometallurgy*, 47, pp 339 – 352.

LIZAMA, H.M.; FAIR WEATHER, M.J.; DAI, Z.; ALLEGRETTO, T.D. (2003) “How does bioleaching start”, *Hydrometallurgy*”, 69, pp 109-116.

LOCHMANN J., PEDLIK M. (1994) “Kinetic anomalies of dissolution of sphalerite in ferric sulfate solution”. *Hydrometallurgy*, 37, pp 89 – 96.

NÄSI, J. (2004), “Statistical analysis of cobalt removal from zinc electrolyte using the arsenic-activated process”. *Hydrometallurgy*, 73, pp 123-132.

NEMATI M., HARRISON S.T.L., HANSFORD G.S., WEBB C. (1998) “Biological oxidation of ferrous iron by *Acidithiobacillus ferrooxidans*: a review on the kinetic aspects”. *Biochemical engineering journal*, 1, pp 171 – 190.

PANI, C.K.; SWAIN, S.; KAR, N.R.; CHAUDHURY, G.R.; SUKLA, L.B.; MISRA, V.N. (2003)“Bio-dissolution of zinc sulfide concentrate in 160L 4- stage continuous bioreactor”, *Minerals Engineering* 16, pp 1019-1021.

PEREZ, I. P.; DUTRIZAC, J. E. (1991) “The effect of the iron content of sphalerite on its rate of dissolution in ferric sulphate and ferric chloride media”, *Hydrometallurgy*, 26, pp 211-232

PINA, P.S.; LEÃO, V.A.; SILVA, C.A., DAMAN, D.; FRENAY, J.(2005), “The effect of ferrous and ferric iron on sphalerite bioleaching”, *Minerals Engineering*, 18, pp 549-551

RATH P.C., PARAMGURU R.K., JENA P.K. (1980) “Kinetics of dissolution of zinc sulphide in aqueous ferric chloride solutions”. *Hydrometallurgy*, 6, pp 219 – 225.

RATH P.C., PARAMGURU R.K., JENA P.K. (1988) “Kinetics of dissolution of sulphide minerals in ferric chloride solutions, 1: dissolution of galena, sphalerite and chalcopyrite”. *Trans. Inst. Min. Metall.*, 97, pp 150 - 158.

RAY, H.S.; SRIDHAR, R.; ABRAHAM, K.P. (1999) “Extraction of Nonferrous Metals”, capítulo 7, pp337-419

RODRIGUEZ Y., BALLESTER A., BLÁSQUEZ M.L., GONZALEZ F., MUÑOZ J.A. (2000) "New evidences on the sphalerite bioleaching mechanism at low and high temperature". Hydrometallurgy.

RODRIGUEZ Y., BALLESTER A., BLÁSQUEZ M.L., GONZALEZ F., MUÑOZ J.A. (2003) "New information on the sphalerite bioleaching mechanism at low and high temperature". Hydrometallurgy, 71, pp 57-66

RAGHAVAN, R.; MOHANAN, P.K.; VERMA, S. K. (1999) "Modified zinc sulphate solution purification technique to obtain low levels of cobalt for the zinc electrowinning process", Hydrometallurgy, 51, pp 187-206

SAND W., GEHRKE T., JOZSA P.-G., SCHIPPERS A. (2001) "(Bio)chemistry of bacterial leaching – direct vs. indirect bioleaching". Hydrometallurgy, 59, pp 159-175.

SAND W. e SCHIPPERS A. (1999) "Bacterial leaching of metal sulfides proceeds by two indirect mechanisms via thiosulfate or via polysulfides and sulfur". Applied and Environmental Microbiology, 65 (1), pp. 319-321.

SHI, SHAO-YUAN; FANG, ZHAOHENG (2005) "Bioleaching of marmatite flotation concentrate by mixed mesoacidophilic cultures in an air-lift reactor". Int. J. Miner. Process, 76, pp 3-12.

SVENS K.; KERSTIENS, BERND; RUNKEL, MARCUS (2003) "Recent Experiences with Modern Zinc Processing Technology", Erzmetall, pp 94 -103

SVENS K. Comunicação pessoal, 2003.

TIPRE, D.R., DAVE, S.R. (2004), "Bioleaching process for Cu-Pb-Zn bulk concentrate at high pulp density", Hydrometallurgy, 75, pp 37-43.

TOON, JOHN (2003) "Nanosprings: Helical piezoelectric nanostructures could be actuators & transducers in future nanosystems", Georgia Institue of Technology, October, 17th.

TORMA A.E., WALDEN C.C., BRANION R.M.R (1970) "Microbiological leaching of a zinc sulfide concentrate", Biotechnology and bioengineering, 12, pp 501 - 517.

TRIBUTSCH H., BENNETT J.C. (1981) "Semiconductor-elethrochemical aspects of bacterial leaching. I. Oxidation of metal sulphides with energy gaps", J. Chem. Tech. Biotechnol., 31, pp 565 – 577.

TYLECOTE, R. F.(1992) “A history of metallurgy”, The Institute of Materials, second edition: USA Chapter 9: The industrial revolution, pp. 122-164.

VENKATASWANY Y., KHANGAONKAR P.R. (1980) “Ferric chloride leaching of sphalerite in the presence of organic solvent for sulfur”. *Hydrometallurgy*, 7, pp 1 – 5.

VERBANN B., CRUNDWELL F. K. (1986) “An electrochemical model for the leaching of a sphalerite (ZnS) concentrate”. *Hydrometallurgy*,16, pp 345 – 359.

WARREN G.W.; HENEIN H.; JIN, Z.M. (1985) “Reaction mechanism for the ferric chloride leaching of sphalerite”. *Metall. Trans. B*, 16, pp 715 – 724.

Apêndices

Apêndice 1 – TECNOLOGIAS ATUAIS DE PRODUÇÃO DE ZINCO

1.1 FORNO IMPERIAL SMELTING

O processo Imperial Smelting foi introduzido em 1960, em Swansea, no Reino Unido (Feneau, 2002). Consiste em tratar concentrados de zinco e chumbo por processo térmico. Os concentrados são sinterizados com coque, para produzir óxido de zinco e gás de SO₂. O gás é utilizado para produzir ácido sulfúrico. O óxido de zinco, ZnO, é reduzido por carvão para produzir o zinco metálico. Esta redução ocorre em um forno “Imperial Smelting”, onde zinco metálico é volatilizado e condensado usando-se um condensador de chumbo.

Segundo Ray et al. (1999), as reações, para os óxidos de zinco e de chumbo, que tomam lugar no forno são:



Além da redução do óxido de zinco a vapor de zinco metálico, o PbO é reduzido a chumbo e o Fe₂O₃, a ferro. Certamente os sulfatos a sulfetos. A reação de redução do PbO ocorre no sentido da direita, mas pode ser reversa em algumas regiões do forno. Parte do chumbo acompanha o vapor de zinco e parte é produzido como “bullion” de chumbo (Ray et al., 1999)

Carvão pré-aquecido a 800°C e o sinter são carregados no topo do forno ISF. O chumbo do sinter flui para o fundo do forno. Os gases do forno, gerados durante a redução vão para 2 condensadores.

Estes condensadores servem para duas finalidades: eles resfriam muito rapidamente os gases, resultando numa condensação do zinco contido e também ajudam na condensação do zinco na câmara de chumbo (Ray et al., 1999). Uma representação esquemática do forno da Usina de Avonmouth (Reino Unido), o maior do mundo e já desativado, é mostrada na figura 1.

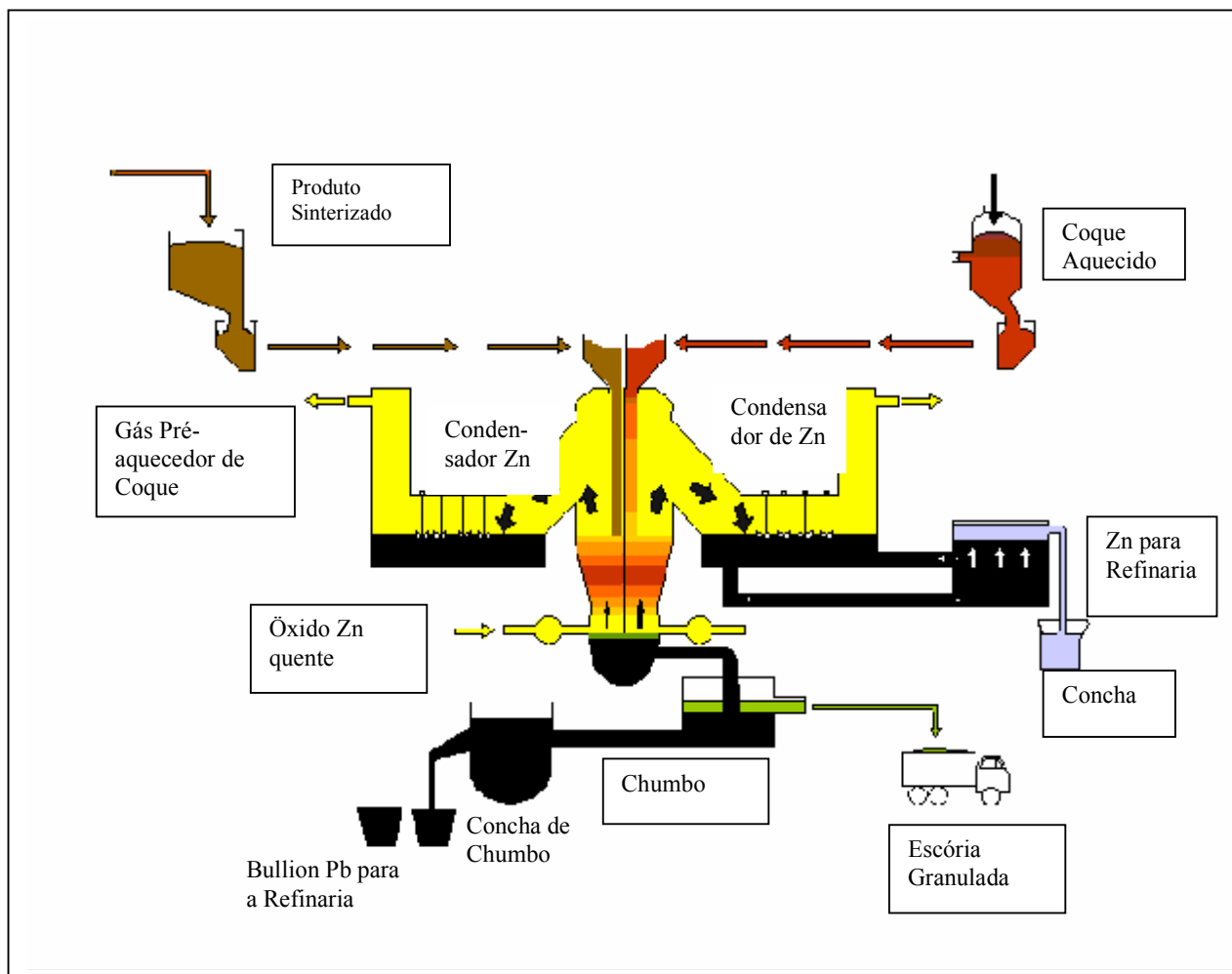


Figura 1. Representação esquemática do maior forno Imperial Smelting (ISF) - Usina de Avonmouth, no Reino Unido - (Brook Hunt, 2004).

O produto de zinco deste processo é um metal de qualidade PW “Prime Western”, inferior ao SHG (“Special High Grade”), com 0,5 a 1,4% de chumbo, 0,08% de ferro e outras impurezas que podem somar até 2,0% (ASTM B6-00, 2000). Por isso, o processo tem sido cada vez menos usado na produção do metal.

As 7 maiores usinas que utilizam o processo ISF no mundo (Brook Hunt, 2004) são Miasteczko Slaskie, na Polônia; Veles, na ex- República Iugoslava da Macedônia; Copsa Mica, na Romênia; Porto Vesme, na Itália; Sumitomo Metal Mining, no Japão; Duisburg, na Alemanha; Cockle Creek, na Austrália. Desde Setembro de 2003, a Usina de Porto Vesme se encontra paralisada por problemas devido à falta de competitividade de seu processo.

As usinas de Noyelles-Godault, de propriedade da Metaleurop SA, na França (110.000 ton/ano de zinco) e Avonmouth, de propriedade MIM (Britânia Zinc), no Reino Unido (105.000 ton/ano de zinco), que utilizavam o processo ISF, foram desativadas completamente em 2003 (Brook Hunt, 2004).

O fluxograma típico das Usinas que utilizam o processo ISF para produção de zinco SHG e PW está apresentado na figura 2.

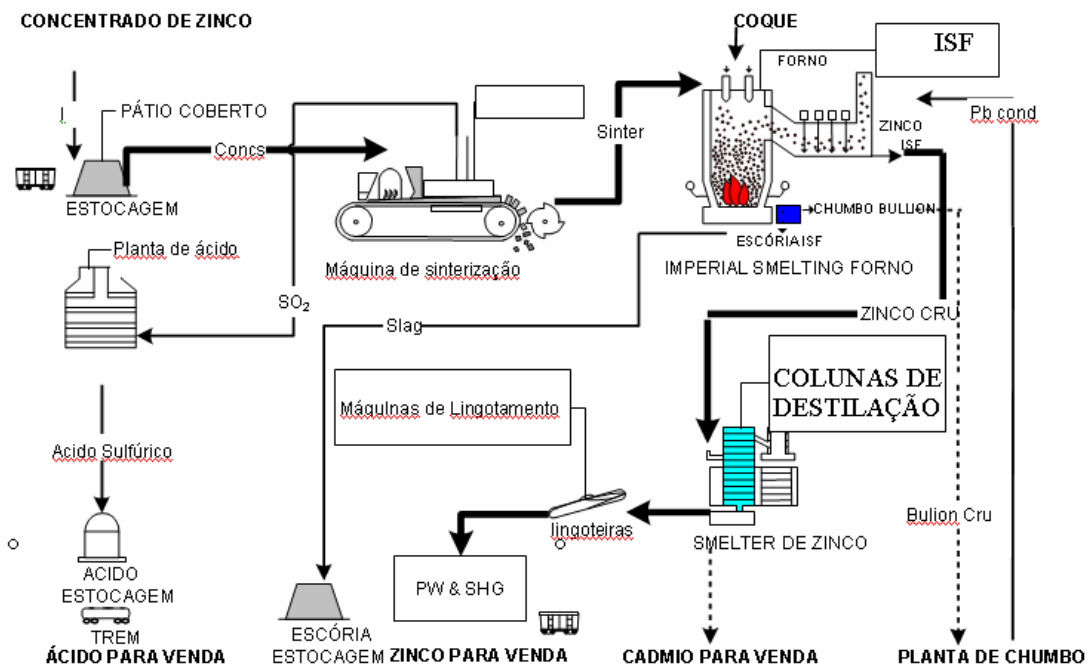


Figura 2 – Fluxograma típico de Usinas que utilizam processo Imperial Smelting ISF (Brook Hunt, 2004)

1.2 TECNOLOGIA DE LIXIVIAÇÃO DIRETA EM VASOS DE PRESSÃO OU “ZINC PRESSURE LEACHING” (ZPL)

A tecnologia é similar ao processo de lixiviação direta, mas as reações ocorrem em vasos de pressão. Acima de aproximadamente 120°C, o enxofre funde e recobre as partículas do concentrado o que reduzia a velocidade de reação. O grande avanço foi feito em 1970 (Ozberk et al., 1995), quando se descobriu que a adição de compostos orgânicos evitava a aglomeração do concentrado com o enxofre fundido. Isto possibilitou aumentar a temperatura da lixiviação para 150°C, viabilizando o processo pela redução nas dimensões das autoclaves.

Segundo Ozberk et al. (1995), a implantação industrial só veio em 1981, com a usina da Cominco Trail, em British Columbia, Canadá. Em 1983, uma segunda usina foi comissionada para as minas de Kidd Creek (hoje Falconbridge Limited), em Timmins, Ontário, Canadá. A terceira foi a Ruhr Zink, em 1991, na Alemanha.

Segundo Susan et al. (1995), as reações ocorrem em temperaturas da ordem de 145-155°C e pressões de 13-14 bar. Por isso, a operação em pressões elevadas vem exigindo experiência no trato com os periféricos dos vasos de pressão, tais como válvulas, medidores de níveis, de densidade, etc.

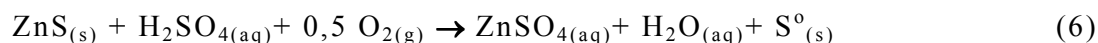
O tempo de residência das reações é da ordem de 90 minutos, contra 25 horas da lixiviação direta atmosférica e por isso admite equipamentos mais compactos.

As reações são similares às apresentadas para o processo de lixiviação direta e consome-se oxigênio puro (98%) na proporção de 0,20 tonelada de O₂ por tonelada de concentrado, o dobro verificado por lixiviação direta atmosférica.

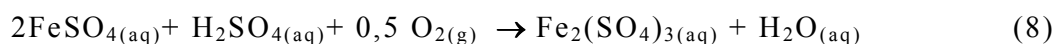
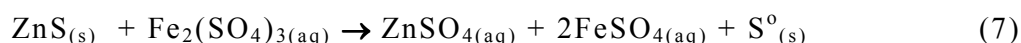
O processo de lixiviação sob pressão pode ser integrado com o circuito de Ustulação-Lixiviação (RLE), mas também pode ser único, como é o caso da Usina de Hudson Bay, no

Canadá (Collins et al., 1994). Neste caso, há um circuito de autoclaves em série e não se necessita de ustulação. Já na lixiviação direta atmosférica, o circuito deve vir integrado com o processo RLE (Svens et al., 2003)..

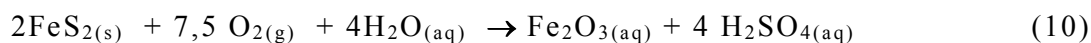
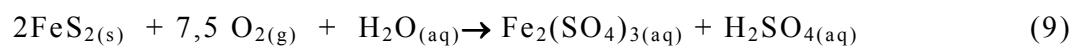
Segundo Krysa (1995), a reação química que expressa o processo de lixiviação sob pressão pode ser representada como:



O processo é melhor descrito quimicamente através das seguintes reações:



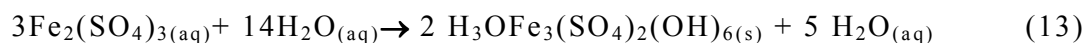
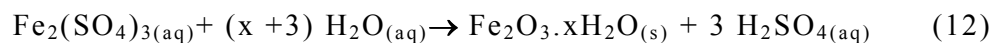
A extensão da oxidação da pirita (FeS_2) depende das condições de lixiviação. Sobre fortes condições de oxidação e em altas temperaturas a oxidação da pirita irá resultar na produção de ácido sulfúrico, sendo o ferro oxidado a Fe(III) (eq. 9) ou precipitado como hematita (eq. 10).



Segundo Collins et al. (1994), em atmosfera menos oxidante, baixas temperaturas e altas concentrações de ácido sulfúrico, a oxidação da pirita pode resultar na produção de enxofre elementar (eq 11).



A hidrólise remove o ferro da solução com a formação do óxido de ferro hidratado ou hidrônio de jarosita.



A tabela I mostra as usinas de ZPL – “Zinc Pressure Leaching” ou lixiviação direta sob pressão em operação.

Tabela I - Usinas industriais de lixiviação sob pressão (ZPL) em operação.

PARÂMETRO	COMINCO TRAIL CANADÁ	KEED CREEK CANADÁ	HUDSON BAY CANADÁ
Produção Total (Ton catodo/ano)	290.000	70.000	115.000
Produção em Autoclaves (Ton zn / ano)	80.000 – Lixiviação sob pressão e 220.000 - Ustulação	20.000- ZPL 50.000 - Ustulação	115.000 – ZPL Ustulação Desativada
Início Operação Pressure Leaching (autoclave)	1981	1983	1993
Número de Autoclaves	2, sendo uma em operação e outra desativada	1	3, sendo duas em uso
Volume das Autoclaves	100m ³	50 m ³	150 m ³
Modo de Operação	Único Estágio, com recuperação de enxofre	Único Estágio, sem recuperação de Enxofre	Dois estágios, contra- corrente
Eficiência de Recuperação de Zinco	98%	98%	99,1%

Na tabela I, verifica-se que a tecnologia de lixiviação sob pressão já é comprovada em escala industrial de produção, operando desde 1981, com rendimentos de recuperação de zinco altamente atrativos. Na Usina de Hudson Bay, o rendimento supera 99% (Collins et al., 1994). Segundo Brook Hunt (2004), a usina de Hudson Bay operou em 2003 com custos operacionais “cash”(sem depreciação) em níveis de US\$0,36 por libra de zinco produzido.

1.3 TECNOLOGIA INTEGRADA PARA TRATAMENTO DE CONCENTRADOS DE SILICATO E CONCENTRADOS SULFETADOS

Patenteada pela Votorantim Zinco, Brasil, como “Processo de integração dos tratamentos de concentrados ou minérios de zinco e ustulados de zinco sulfetado” (Souza, 2001), a tecnologia integra o tratamento de silicato com blenda de zinco no processo em operação na Usina de Três Marias (MG).

A figura 3 mostra o fluxograma geral do Processo Integrado Silicato-Sulfeto de Zinco. O concentrado cru ou calcinado de silicato de zinco é moído com solução secundária (ou pobre em zinco) proveniente do circuito de produção de zinco.

Já no tratamento do magnésio sob pressão, patente Votorantim Zinco (Souza, 2002), a polpa é submetida à temperatura de 180-200°C e pressão de 18 bar, para extrair o magnésio do concentrado, que é descartado juntamente com o magnésio da solução secundária.

A precipitação seletiva de zinco proveniente de soluções secundárias tem elevado rendimento, favorecido pela cinética de reação a elevadas temperaturas, não possíveis em reatores atmosféricos, com ganhos em produtividade.

A torta obtida do Tratamento de Magnésio é lixiviada com solução exaurida da Eletrólise (que contém cerca de 180g/L de ácido sulfúrico) para produzir uma polpa. Após espessamento ou filtração, a lixívia é enviada à Lixiviação Neutra integrando-se com a Tecnologia RLE.

Segundo Brook Hunt (2004), o custo operacional “cash” para esta tecnologia integrada está em níveis de US\$0,30 por libra de zinco.

1.4 TECNOLOGIA DE EXTRAÇÃO POR SOLVENTES PARA MINÉRIOS E CONCENTRADOS OXIDADOS DE ZINCO

Segundo García et al. (2000), o processo de tratamento de minérios oxidados de zinco por extração por solventes consiste na conjunção de lixiviação ácida do minério, neutralização com a dolomita presente no próprio rejeito do minério, extração por solventes, eletrólise e fundição. A extração por solventes orgânicos é uma evolução do Processo Zincex, então denominado MZP (Modified Zincex Process), patenteado pela empresa Técnicas Reunidas S/A, da Espanha.

Segundo Martin et al. (2002), as etapas do Processo MZP são:

- Lixiviação do mineral em pH 3,5
- Neutralização

- Extração por Solventes
- Reextração
- Eletrólise do zinco

O processo de extração por solventes é mostrado na figura 4.

Neste processo, o minério silicato ROM (“Run of Mine”), com um mínimo de 5% de zinco (Garcia et al., 2000), é britado e classificado por peneiras entre 3 e 40mm. O material produzido nesta britagem alimenta uma moagem a úmido. A polpa produzida na moagem a úmido segue a um espessador. O *underflow* do espessador segue para a unidade de lixiviação/neutralização.

Na unidade de lixiviação/neutralização o *underflow* é lixiviado com solução ácida exaurida da eletrólise e solução ácida de retorno da extração por solventes, para obter uma acidez final de 10g/L de ácido livre e rendimento de extração superior a 96%. A neutralização consiste na adição de rejeitos de dolomita, para neutralizar a acidez residual (10g/L) a fim de obter-se pH em torno de 3,5 e aproveitar o zinco contido nos rejeitos utilizados.

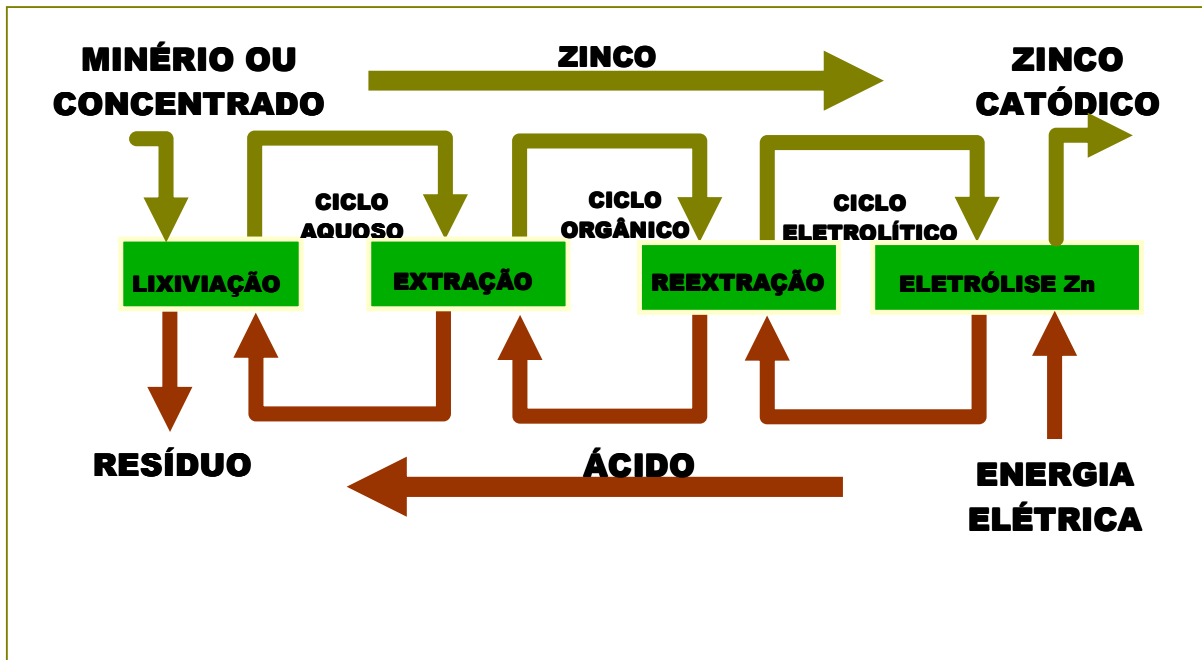


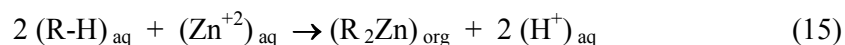
Figura 4. Representação resumida do processo MZP para produção de zinco por extração por solventes (Garcia et al., 2000)

Após a neutralização, a polpa obtida segue para um outro espessador. O overflow deste espessador segue para a unidade de extração por solventes. O underflow é filtrado, e o resíduo segue para a barragem de rejeitos. O filtrado primário segue juntamente com o *overflow* do segundo espessador para a unidade de extração por solventes e o filtrado secundário retorna para a moagem, fechando o circuito.

Na unidade de extração por solventes, são usados D2EHPA (ácido di-2-etil hexil fosfórico) e querosene. O consumo de D2EHPA é 1,1kg/t de zinco e o de Querosene é 3,0kg/ t de zinco. Esta etapa é formada por 3 estágios de extração, 3 de lavagem e 2 de reextração. A relação de orgânicos para aquosa é de 1,5 para 1,0.

A alimentação da extração por solventes é feita com 30g/L de zinco e o refinato contém 10g/L, que retorna à lixiviação. A seletividade do extratante orgânico DEHPA é extremamente elevada, não deixando que impurezas como Co, Ni, Cd, Mg, Mn, Ca, etc passem a etapa seguinte, de reextração. Esta é uma grande vantagem deste processo, a seletividade com relação a impurezas, que seriam danosas a eletrólise do zinco.

Segundo Martin et al. (2002), a extração do zinco pelo solvente D2EHPA é regida pela equação 15.



Após a reextração, a fase aquosa concentrada em zinco é enviada para a eletrólise.

A concentração de ferro antes da extração por solvente deverá ser inferior a 5mg/L (Martin et al., 2002). Quando o ferro atingir 0,5g/L na fase orgânica, é feito tratamento com ácido clorídrico, para permitir a purga de ferro. Da mesma forma, a concentração de sólidos na alimentação da unidade de extração deve ser menor que 10mg/L e há um sistema de filtração (filtros de areia, por exemplo), para garantir esta concentração máxima de sólidos.

A eletrólise, que no processo RLE recebe solução com 150g/L de zinco, tem sido adaptada para trabalhar com uma alimentação contendo 90g/L de zinco. A concentração de matéria orgânica está especificada para ser menor que 2,0mg/L na alimentação da eletrólise.

Segundo Brook Hunt (2004), uma usina de capacidade para 150.000 ton/ano de zinco SHG, localizada em Rosh Pinah, na Namíbia, foi comissionada em abril de 2003, utilizando o processo de extração por solvente MZP, O custo “cash”(sem depreciação) previsto para 2004, quando a “learning curve” for concluída será de US\$ 0,268 por lb de zinco.

1.5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASTM B6-00, 2000, “Zinc Prime Western Specification”, American Society for Testing and Materials”, 2005.

BROOK HUNT (2004) Mining and Metal Consultants, “Zinc Smelter Study CD”.

COLLINS M. J, E. J. McCONAGHY, R. F. STAUFFER, G. J. DESROCHES and B.D.KRYSA (1994) “Starting up the Sherrit Zinc Pressure Leach Process at Hudson Bay”, JOM, Abril pp 51-58

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

GARCIA, M. A., MEJÍAS, A., MARTÍN, D. DIAZ, G. (2000). “Upcoming zinc mine projects: the key for success is zincex solvent extraction”, Lead-Zinc 2000, Dutrizac J. E. González J. a.

KRYSA, B. D. (1995) “Zinc Pressure Leaching at HBMS”, Hydrometallurgy, 39, pp 71-77.

MARTIN, D., G. DIAZ, M.A.GARCIA, F. SÁNCHEZ (2002), “Extending zinc production possibilities through solvent extraction”, ESEC, Técnicas Reunidas, R&D División, Madrid, Spain.

OZBERK E., JANKOLA W.A., VECCHIARELLI M., KRYSA B.D (1995) “Commercial operations of the Sherritt zinc pressure leach process”, Hydrometallurgy, 39, pp 49-52.

RAY, H.S.; SRIDHAR, R.; ABRAHAM, K.P. (1999) “Extraction of Nonferrous Metals”, capítulo 7, pp337-419

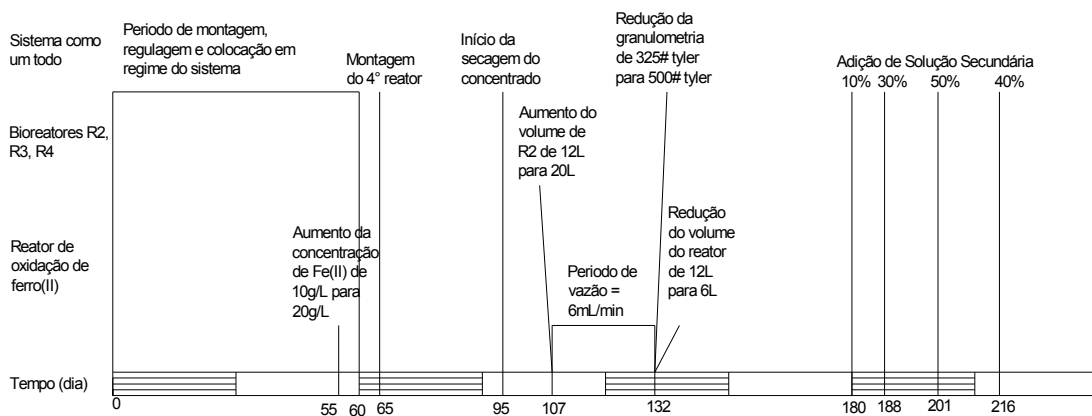
SOUZA, ADELSON (2001), Processo de integração dos tratamentos de concentrados ou minérios de zinco e ustulados de zinco sulfetado, patente PI 0106186-0

SOUZA, ADELSON (2002), Processo de eliminação de carbono total, orgânico ou inorgânico, em concentrado flotado de silicato de zinco, com adicional efeito de purga de águas e magnésio no circuito de produção de zinco, Patente PI 0205746-8.

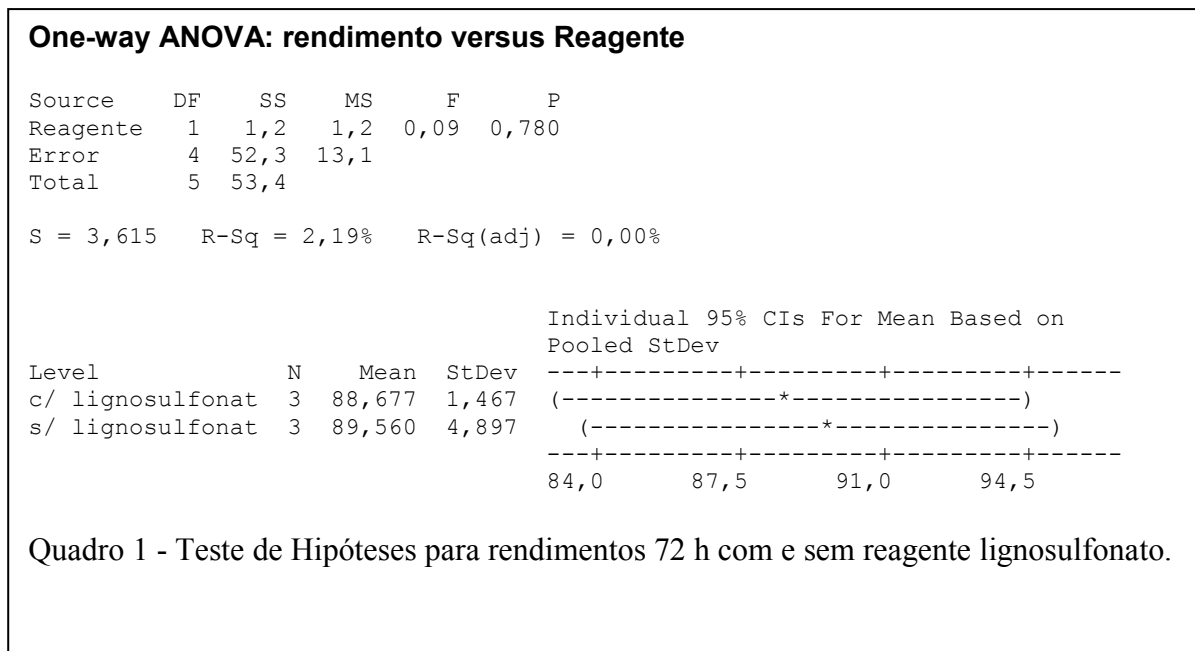
SUSAN, BALDWIN; DEMOPOULOS, GEORGE P. (1995), “Assessment of alternative iron sources in the pressure leaching of zinc concentrates using reactor model”, Hydrometallurgy, 39, pp 147-162.

SVENS K.; KERSTIENS, BERND; RUNKEL, MARCUS (2003) “Recent Experiences with Modern Zinc Processing Technology”, Erzmetall, pp 94 -103

APÊNDICE 2. SEQÜÊNCIA CRONOLÓGICA DAS ALTERAÇÕES NO SISTEMA CONTÍNUO DE BIOLIXIVIAÇÃO

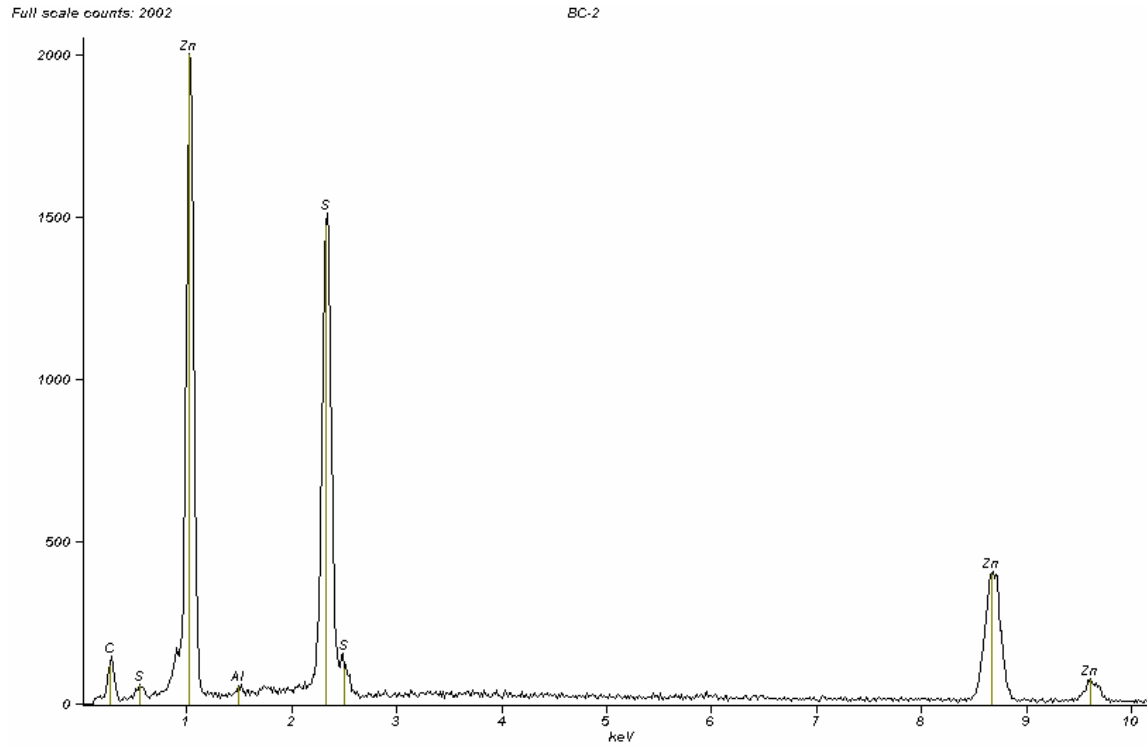


APÊNDICE 3 – TESTE DE HIPÓTESES PARA O EFEITO DA PRESENÇA DE LIGNOSULFONATO DE SÓDIO SOBRE A EXTRAÇÃO DE ZINCO



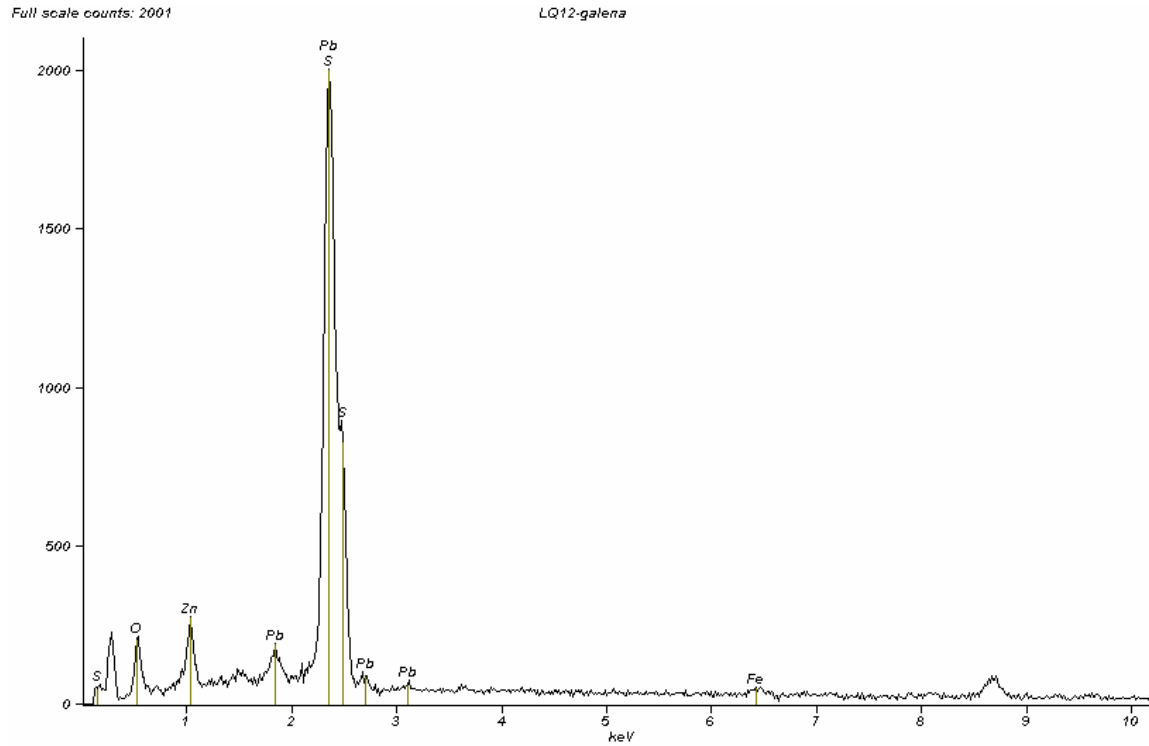
APÊNDICE 4: ESPECTROS DE EDS PARA AS AMOSTRAS

ESFALERITA



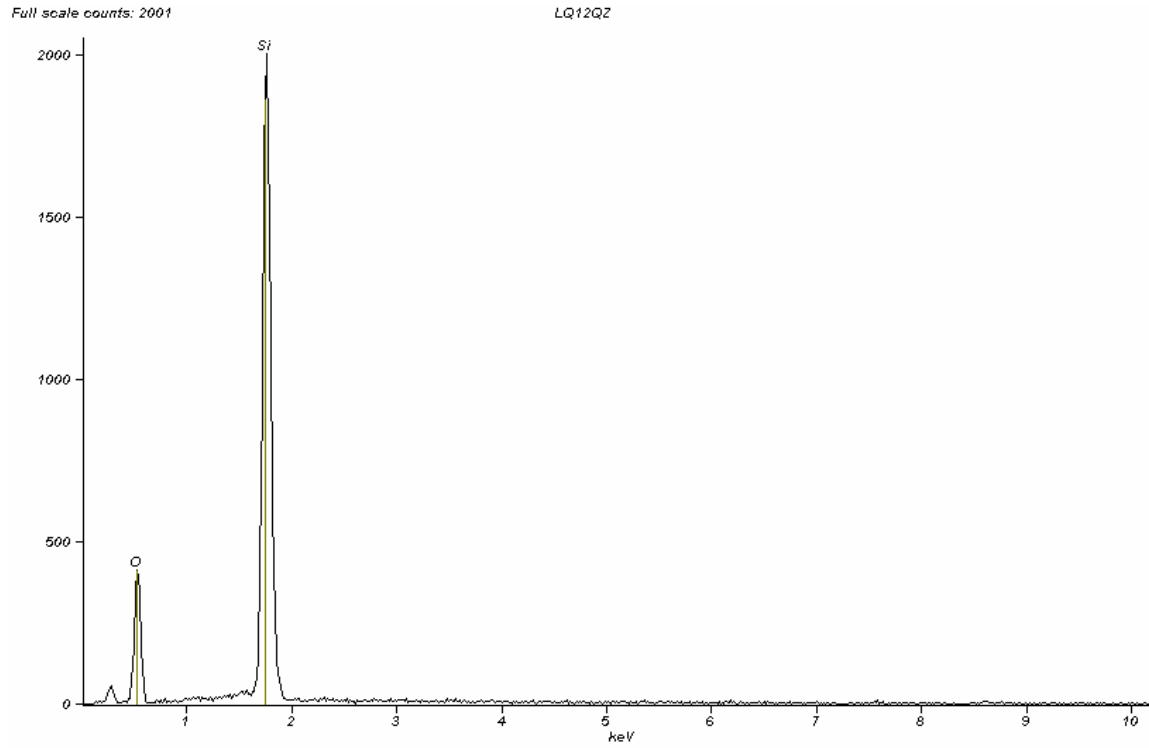
<i>Element Line</i>	<i>Net Counts</i>	<i>Net Error</i>	<i>ZAF</i>	<i>Weight Conc %</i>	<i>Weight % Error</i>	<i>Atom Conc %</i>	<i>Atom % Error</i>	<i>Formula</i>	<i>Compnd Conc %</i>
<i>C K</i>	1038	+/-36	9.858	12.87	+/-0.45	37.92	+/- 1.32	C	12.87
<i>Al K</i>	188	+/-27	3.234	0.56	+/-0.08	0.73	+/- 0.10	Al	0.56
<i>S K</i>	17408	+/-185	1.502	25.78	+/-0.27	28.45	+/- 0.30	S	25.78
<i>Zn K</i>	7991	+/-178	1.102	60.79	+/-1.35	32.90	+/- 0.73	Zn	60.79
<i>Total</i>				100.00		100.00			100.00

SULFATO DE CHUMBO



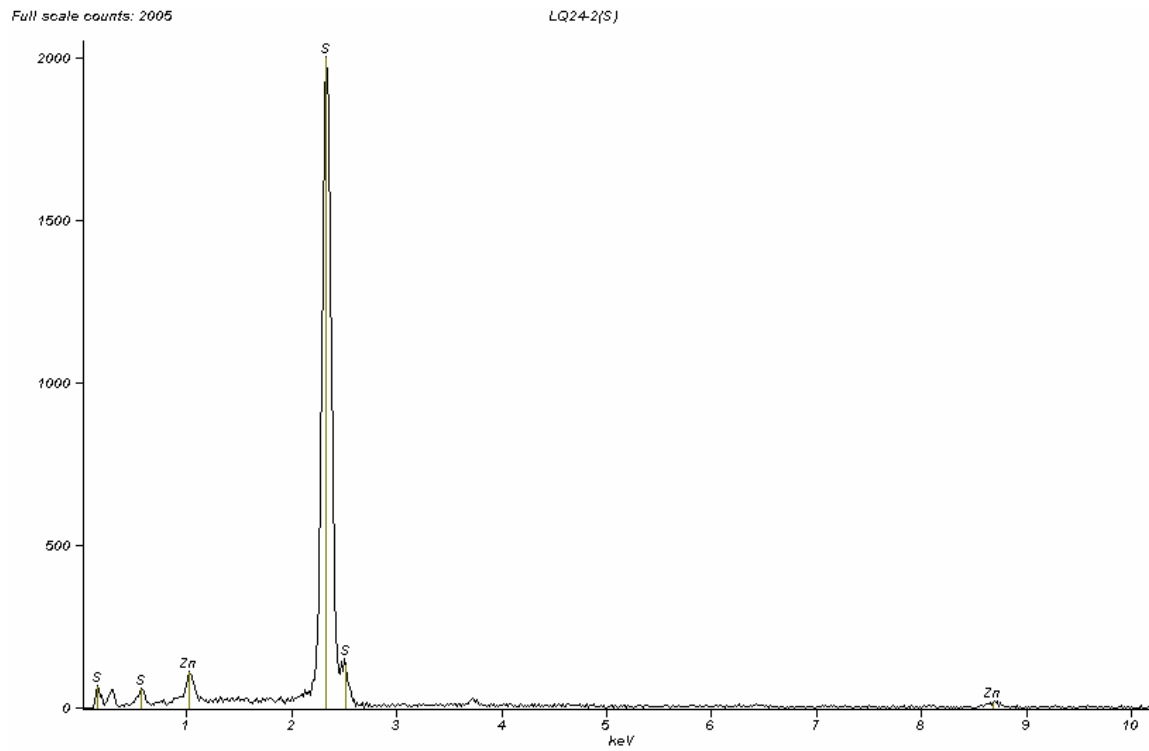
Element Line	Net Counts	Net Error	ZAF	Weight Conc %	Weight % Error	Atom Conc %	Atom % Error	Formula	Compnd Conc %
O K	1179	+/-58	4.652	11.85	+/-0.58	44.02	+/- 2.17	O	11.85
S K	11285	+/-420	1.153	15.14	+/-0.56	28.08	+/- 1.05	S	15.14
Fe K	359	+/-58	0.996	1.50	+/-0.24	1.59	+/- 0.26	Fe	1.50
Zn K	1248	+/-133	0.910	9.30	+/-0.99	8.45	+/- 0.90	Zn	9.30
Pb L	2175	+/-185	1.226	62.22	+/-5.29	17.85	+/- 1.52	Pb	62.22
Total				100.00		100.00			100.00

SILICATO



<i>Element Line</i>	<i>Net Counts</i>	<i>Net Error</i>	<i>ZAF</i>	<i>Weight Conc %</i>	<i>Weight % Error</i>	<i>Atom Conc %</i>	<i>Atom % Error</i>	<i>Formula</i>	<i>Compnd Conc %</i>
O K	2696	+/-0	3.194	53.26S	---	66.67	+/- 0.00		---
Si K	19060	+/-149	1.301	46.74	+/-0.37	33.33	+/- 0.26	SiO2	100.00
Total				100.00		100.00			100.00

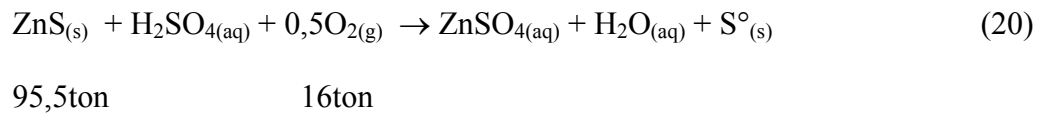
ENXOFRE



<i>Element Line</i>	<i>Net Counts</i>	<i>Net Error</i>	<i>ZAF</i>	<i>Weight Conc %</i>	<i>Weight % Error</i>	<i>Atom Conc %</i>	<i>Atom % Error</i>	<i>Formula</i>	<i>Compnd Conc %</i>
S K	23822	+/-204	1.045	93.63	+/-0.80	96.77	+/- 0.83	S	93.63
Zn K	201	+/-31	1.195	6.37	+/-0.98	3.23	+/- 0.50	Zn	6.37
Total				100.00		100.00			100.00

APÊNDICE 5: CÁLCULO DE REDUÇÃO DE CONSUMO DA MATÉRIA-PRIMA OXIGÊNIO INDUSTRIAL DURANTE A BIOLIXIVIAÇÃO

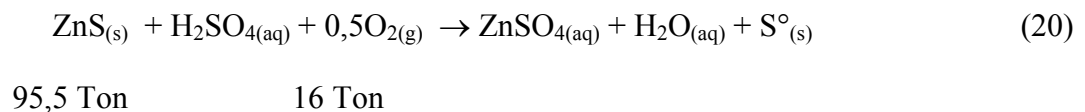
Reação (20)



Cálculo aproximado do consumo de oxigênio para eficiência de contato do gás de 85% por ton de ZnS:

Consumo de oxigênio industrial = $1000 \times 16/95,5 \times 1/0,85 = 200$ kg de O_2 /ton de ZnS ou 400 Kg por ton de concentrado de zinco (considerando teor de 50% de Zn no concentrado)

Isto representaria uma economia de cerca de 100Kg de oxigênio industrial ($400 \times 0,25$) por tonelada de concentrado tratado. Para o tratamento de 20.000 ton de zinco por ano com consumo de cerca de 41.600 de ton por ano de concentrado, teríamos 4.160 ton de oxigênio por ano de economia, por exemplo.



Consumo de oxigênio para eficiência de contato do gás de 85% por ton de ZnS

$\text{O}_2 = 1000 \times 16/95,5 \times 1/0,85 = 200$ kg/ton de ZnS ou 400 Kg por ton de concentrado de zinco.