

ESTUDO TERMODINÂMICO DA LIXIVIAÇÃO DE ZINCO E COBRE CONTIDOS EM CINZAS DE LATÃO

Mateus Rodrigues de Sousa Oliveira

Projeto de Graduação apresentado ao Curso de Engenharia de Materiais da Escola Politécnica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Engenheiro.

Orientadores: Marcelo Borges Mansur

Alexandre Silva Guimarães

Rio de Janeiro

Outubro de 2020

ESTUDO TERMODINÂMICO DA LIXIVIAÇÃO DE ZINCO E COBRE CONTIDOS EM CINZAS DE LATÃO

Mateus Rodrigues de Sousa Oliveira

PROJETO DE GRADUAÇÃO SUBMETIDO AO CORPO DOCENTE DO CURSO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS DA ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE ENGENHEIRO DE MATERIAIS.

Examinado por:

Prof. Marcelo Borges Mansur, D. Sc PEMM-COPPE/UFRJ

Alexandre Silva Guimarães, D. Sc PEMM-COPPE/UFRJ

Prof. Achilles Junqueira Bourdot Dutra, D. Sc PEMM-COPPE/UFRJ

> Júlia Mont'Alverne Martins, M. Sc PEMM-COPPE/UFRJ (Doutoranda)

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL OUTUBRO de 2020 Oliveira, Mateus Rodrigues de Sousa

Estudo termodinâmico da lixiviação de zinco e cobre contidos em cinzas de latão. – Rio de Janeiro:

UFRJ/ Escola Politécnica, 2020.

XII, 90 p.: il, 29,7 cm

Orientador: Marcelo Borges Mansur

Orientador: Alexandre Silva Guimarães

Projeto de graduação - UFRJ/Escola Politécnica/

Curso de Engenharia de Materiais, 2020.

Referências Bibliográficas: p. 80-90

 Análise termodinâmica. 2. Lixiviação. 3. Cinzas de Latão. 4. Zinco. 5. Cobre.

I. Mansur, Marcelo Borges II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título.

Dedico à minha família. É a base de tudo.

Agradecimentos

A Deus, por permitir que eu chegasse até aqui.

À minha família, que foi essencial para a formação do meu caráter e que faz de tudo por mim. Em especial meus pais, Fernanda e Ulisses, meus avós Isabel, Nilson, Maria e Oswaldo, minha namorada Kamylla, meu padrasto Alexandre, minha madrasta Eliete, minha irmã Raquel, meus tios e padrinhos Sergio e Silvana e minha prima Giovana.

A todos os meus amigos e professores do Colégio Lemos de Castro e Colégio Pentágono por terem sido muito importantes na minha formação.

Aos meus amigos e companheiros de curso da UFRJ por toda a ajuda e convívio nesses últimos sete anos. Em especial, Gabriel Pimenta, Gabriel Benício, Guilherme Monsores e Matheus Teles por estarem comigo desde as primeiras semanas, onde desde então vivemos grandes momentos juntos construindo uma grande amizade. Também a Caio Sergio, Kaíque Oliveira e Rafael Cony pela formação do grupo Quiosque Metalmat.

A outros amigos que conheci ao longo do curso e que também foram muito importantes: Artur, Manhães, Vivas, Lorenzo, Kappes, Caio Petrópolis, Caio Bahia, Cayão, Wesley, Ilusca, Igor, Gaciba, Werdan, Bob, Jair, Daniela, Anna, PH, Paulo Cysne, Vitonho, Guilherme Berto, Porto, Rocha, Ismael, Franz, Leozinho, Ricardo, Vitória, Tienne, Adriano, Ayme, Bernardo, Jorge, Larissa, Hendrick, Isabela, Douglas da Física, Tulio, Thiago e Kawan.

A todo o corpo docente e aos demais profissionais do departamento de metalurgia e materiais, com o auxílio no conteúdo das disciplinas ou nas atividades de pesquisa. Em especial ao Laercio, por todo o conhecimento transmitido e pela amizade construída.

A toda equipe do Laboratório de Processos Hidrometalúrgicos pela grande oportunidade de aprendizado. Em especial, meus orientadores Mansur e Alexandre por toda a dedicação e auxílio para que este trabalho ficasse o melhor possível e à Marcelle por sempre estar solícita à ajuda.

Aos companheiros e amigos de trabalho nos estágios realizados nas empresas ArcelorMittal Tubarão e Ternium Brasil onde adquiri conhecimentos muito importantes sobre a minha área de estudo. Resumo do Projeto de Graduação apresentado à Escola Politécnica/UFRJ como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenheiro de Materiais.

ESTUDO TERMODINÂMICO DA LIXIVIAÇÃO DE ZINCO E COBRE CONTIDOS EM CINZAS DE LATÃO

Mateus Rodrigues de Sousa Oliveira

Outubro/2020

Orientadores: Marcelo Borges Mansur

Alexandre Silva Guimarães

Curso: Engenharia de Materiais

Neste trabalho, foram avaliadas a espontaneidade das reações de lixiviação das principais espécies constituintes das cinzas de latão e as regiões de estabilidade termodinâmica visando a lixiviação seletiva de zinco em detrimento ao cobre, assim como a lixiviação simultânea de zinco e cobre das cinzas de latão. Os agentes lixiviantes selecionados para este estudo termodinâmico foram o ácido sulfúrico (H2SO4) e o hidróxido de sódio (NaOH). As fases majoritárias ZnO, CuO, Zn₂SiO₄, Zn e Cu metálicos identificadas por difração de raios X e os teores elementares das principias espécies constituintes das cinzas de latão foram utilizados para calcular os valores das energias livres padrão de Gibbs, e para construir os diagramas Eh x pH utilizando-se o software HSC Chemistry 6.1 para 30 \leq T(°C) \leq 90 a 1 atm. Observou-se que as reações de lixiviação ácida sulfúrica das espécies de Zn e Cu, assim como dos contaminantes contidos nas cinzas de latão, são predominantemente espontâneas. Já as reações de dissolução alcalina são majoritariamente não espontâneas, indicando a necessidade de se utilizar excesso de NaOH para haver deslocamento de equilíbrio termodinâmico visando a recuperação de zinco e cobre em solução aquosa. Verificou-se que a lixiviação ácida sulfúrica seletiva de Zn, teoricamente, pode ocorrer em detrimento ao Cu, Fe e Al, e em relação ao Cu e Co na dissolução alcalina. A recuperação simultânea de zinco e cobre das cinzas de latão é passível de ocorrência e também pode ser seletiva em relação ao Fe na lixiviação ácida e ao Co na lixiviação alcalina.

Palavras-chave: zinco, cobre, cinzas de latão, lixiviação.

Abstract of Undergraduate Project presented to POLI/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Materials Engineer

THERMODYNAMIC STUDY OF ZINC AND COPPER LEACHING FROM BRASS ASHES

Mateus Rodrigues de Sousa Oliveira

October/2020

Advisor: Marcelo Borges Mansur

Co-advisor: Alexandre Silva Guimarães

Course: Materials Engineering

In this work, the spontaneity of the leaching reactions of the main constituent species of brass ash and the regions of thermodynamic stability aiming at the selective leaching of zinc over copper, as well as the simultaneous leaching of zinc and copper from brass ash were evaluated.. The leaching agents selected for this thermodynamic study were sulfuric acid (H₂SO₄) and sodium hydroxide (NaOH). The major phases ZnO, CuO, Zn₂SiO₄ and metallics Zn and Cu identified by X-ray diffraction and the elementary contents of the main species constituting the brass ashes were used to calculate the values of standard Gibbs free energy, as well as to construct the Eh x pH diagrams using the software HSC Chemistry 6.1 at $30 \le T(^{\circ}C) \le 90$ and 1 atm. It was observed that the sulfuric acid leaching reactions of the Zn and Cu species, as the contaminants contained in the brass ashes, are predominantly spontaneous. The alkaline dissolution reactions are mostly nonspontaneous, indicating the need to use excess of NaOH to displace the thermodynamic equilibrium to recover zinc and copper in aqueous solution. It was found that Zn selective sulfuric acid leaching of Zn, theoretically, can occur to the detriment of Cu, Fe, and Al, and in relation to Cu and Co in alkaline dissolution. The simultaneous recovery of zinc and copper from brass ashes is susceptible to occur and may also be selective in relation to Fe in acid leaching and Co in alkaline leaching.

Keywords: zinc, copper, brass ashes, leaching.

Lista de Figuras

| Figura 1: Principais aplicações comerciais de zinco (ILZSG, 2019) |
|---|
| Figura 2: Principais setores comerciais consumidores de cobre (COPPER |
| DEVELOPMENT ASSOCIATION INC., 2019) |
| Figura 3: Cotação média (US\$/ton) mensal de zinco e cobre no período de janeiro de 2011 |
| a janeiro de 2020 (LME, 2020; SHOCKMETAIS, 2020) |
| Figura 4: Oferta e demanda de cobre e zinco no período 2012-2017 (ICSG, 2019; NEXA |
| RESOURCES, 2018; DNPM, 2017)7 |
| Figura 5: Pressões de vapor do zinco puro e de suas ligas com o cobre (latão) em função |
| da temperatura e da composição da liga metálica (CAMPBELL, 2003; HULL, 1950). |
| |
| Figura 6: Difratograma da amostra inicial de cinzas de latão (a), do produto obtido final |
| de zinco (b) e do resíduo (c) (KAHVECIOGLU et al., 2003) 13 |
| Figura 7: Efeito do tempo e da temperatura no teor remanescente de zinco (a) e cobre (b) |
| contidos nas cinzas de latão (KAHVECIOGLU et al., 2003) 14 |
| Figura 8: Difratograma da escória de latão em função do tempo a 1000°C de temperatura |
| de redução (LEE <i>et al.</i> , 2016a)16 |
| Figura 9: Efeito do tempo e da temperatura de redução no teor residual de zinco (a) e |
| cobre (b) na escória de latão (LEE et al., 2016a)16 |
| Figura 10: Pressão de vapor de zinco, chumbo e de seus cloretos e óxidos em função da |
| temperatura (KAHVECIOGLU et al., 2003) 17 |
| Figura 11: Fluxograma de processo de lixiviação "ácida + amoniacal" de cinzas de latão |
| (TIMUR et al., 2000) |
| Figura 12: Efeito da concentração de ácido sulfúrico na lixiviação de zinco e cobre (t = |
| 10 min, razão s/l = 20%, agitação = 150 rpm e T = 35°C) (AHMED <i>et al.</i> , 2016). 20 |
| Figura 13: Efeito da temperatura na lixiviação de zinco e cobre (t = 10 min, razão s/l = |
| 20%, agitação = 150 rpm e concentração de $H_2SO_4 = 30\% v/v$) (AHMED et al., |
| 2016) |
| Figura 14: Recuperação de Zn, Cu e Pb contidos em escória de latão em função da |
| concentração de NH4OH (BASIR e RABAH, 1999) 22 |
| Figura 15: Recuperação de Zn, Cu e Pb contidos em escória de latão em função da |
| concentração de HCl (BASIR e RABAH, 1999) 22 |

| Figura 16: Efeito do pH na extração de zinco e cobre com D2EHPA ($[Zn^{2+}]_{inicial} = 28,6$ |
|---|
| g/L , $[Cu^{2+}]_{inicial} = 1,5 g/L$, $[D2EHPA] = 30\% v/v$, razão A/O = 1, T = 25°C) |
| (MARTINS et al., 2020) |
| Figura 17: Efeito do pH na extração de alguns contaminantes com D2EHPA ($[Fe^{3+}]_{inicial}$ |
| $= 0,43 \text{ g/L}, \text{ [Ni}^{2+}]_{\text{inicial}} = 5,3 \text{ mg/L}, \text{ [Ca}^{2+}]_{\text{inicial}} = 0,45 \text{ g/L}, \text{ [Cl}^{-}]_{\text{inicial}} = 0,22 \text{ g/L}, \text{ [F}^{-})$ |
|] _{inicial} = 0,09 g/L, [D2EHPA] = 30% v/v, razão A/O = 1, T = 25°C) (MARTINS <i>et al.</i> , |
| 2020) |
| Figura 18: Efeito do tempo na lavagem de Cl e F das cinzas de latão na ausência (curva |
| contínua) e na presença de Na_2CO_3 (4% m/m, curva pontilhada) (razão s/l = 1/6 g/mL |
| e T = 25°C) (MARTINS <i>et al.</i> , 2019) |
| Figura 19: Efeito da razão s/l na lixiviação de Cl e F das cinzas de latão na ausência (curva |
| contínua) e na presença de Na ₂ CO ₃ (4% m/m, curva pontilhada) (T = 25° C e t = 30 |
| min) (MARTINS et al., 2019) |
| Figura 20: Efeito da temperatura na lixiviação de Cl e F das cinzas de latão na ausência |
| (curva contínua) e na presença de Na ₂ CO ₃ (4% m/m, curva pontilhada) (razão s/l = |
| 1/4 g/mL e t = 30 min) (MARTINS <i>et al.</i> , 2019) |
| Figura 21: Efeito da lixiviação de Cl e F das cinzas de latão em estágios sucessivos (razão |
| s/l = 1/4 g/mL, T = 90°C, [Na ₂ CO ₃] = 4% m/m e t = 30 min) (MARTINS <i>et al.</i> , |
| |
| 2019) |
| 2019) |
| 2019) |
| 2019) |

| Figura 30: Diagramas Eh-pH para o sistema Zn-Cu-Pb-Al-H2O em diferentes nív | eis de |
|---|--------|
| temperatura (a) 30°C, (b) 60°C e (c) 90°C a 1 atm. | 55 |

Lista de Tabelas

| Tabela 1: Composição química percentual das cinzas de latão utilizadas no trabalho de |
|--|
| KAHVECIOGLU et al. (2003) 11 |
| Tabela 2: Composição química percentual das escórias de latão utilizadas no trabalho de |
| LEE et al. (2016a) |
| Tabela 3: Composição química percentual da escória de latão utilizada no trabalho de |
| AHMED et al. (2016) |
| Tabela 4: Composição química percentual das cinzas de latão utilizadas no trabalho de |
| MARTINS et al. (2020) |
| Tabela 5: Composição química do licor de lixiviação das cinzas de latão usado no trabalho |
| de MARTINS et al. (2020) 24 |
| Tabela 6: Concentração das espécies no licor sulfúrico de lixiviação das cinzas de latão e |
| no reextrato em cada estágio de extração e reextração (adaptado de MARTINS et al., |
| 2020) |
| Tabela 7: Composição química percentual das cinzas de latão utilizadas no trabalho de |
| MARTINS et al. (2019) |
| Tabela 8: Lixiviação de Cl e F de amostras de cinzas de latão conforme recebida e lavada |
| nas condições de lixiviação de zinco: pH = 1 (H ₂ SO ₄), T = 60° C, razão s/l = 1/4 g/mL |
| e t = 2 h (MARTINS <i>et al.</i> , 2019) |
| Tabela 9: Composição química das cinzas de latão após a lixiviação com Na ₂ CO ₃ 34 |
| Tabela 10: Concentrações mínimas dos principais contaminantes na eletrólise do zinco |
| (FOSNACHT e O'KEEFE, 1983; ADHIA, 1969) 42 |
| Tabela 11: Condições ótimas de pH e Eh para lixiviação ácida das cinzas de latão |
| utilizando-se H ₂ SO ₄ |
| Tabela 12: Planejamento experimental da lixiviação ácida sulfúrica das cinzas de latão à |
| pressão atmosférica |
| Tabela 13: Condições ótimas de pH e Eh para lixiviação alcalina das cinzas de latão |
| utilizando-se NaOH |
| Tabela 14: Planejamento experimental para lixiviação alcalina das cinzas de latão |
| utilizando-se NaOH como agente lixiviante à pressão atmosférica |

Sumário

| 1. Introdução 1 |
|---|
| 2. Objetivos |
| 3. Revisão de literatura 4 |
| 3.1 Zinco e cobre: aplicações, produção, fontes primárias e secundárias 4 |
| 3.2 Cinzas de latão: conceito, geração anual e importância metalúrgica 8 |
| 3.3 Processamento das cinzas de latão visando a recuperação de Zn e Cu 11 |
| 3.3.1 Processamento pirometalúrgico11 |
| 3.3.2 Processamento hidrometalúrgico |
| 3.4 Diagrama Eh x pH 30 |
| 4. Metodologia |
| 4.1 Difração de raios X 34 |
| 4.2 Estudo termodinâmico de lixiviação das cinzas de latão |
| 5. Resultados e Discussão |
| 5.1 Caracterização das cinzas de latão por DRX |
| 5.2 Estudo termodinâmico de lixiviação das cinzas de latão |
| 5.2.1 Avaliação termodinâmica da lixiviação com H ₂ SO ₄ |
| 5.2.2 Estudo de diagramas Eh x pH para lixiviação com H ₂ SO ₄ 42 |
| 5.2.3 Proposta de planejamento experimental para lixiviação com H_2SO_4 60 |
| 5.2.4 Avaliação termodinâmica da lixiviação com NaOH 62 |
| 5.2.5 Estudo de diagramas Eh x pH para lixiviação com NaOH 66 |
| 5.2.6 Proposta de planejamento experimental para lixiviação com NaOH 76 |
| 6. Conclusões |
| 7. Referências bibliográficas |

1. Introdução

Diante da concepção de finitude dos recursos minerais portadores de zinco e cobre e do maior rigor em leis ambientais, torna-se imperativo a aplicação da economia circular fundamentada na reutilização e reciclagem de produtos. Na indústria metalúrgica, é notável o emprego cada vez maior de resíduos como fonte de matérias-primas secundárias de zinco e cobre, evidenciando a importância do desenvolvimento de novos processos para a extração e recuperação desses metais de fontes alternativas (MARTINS, 2017; LOBATO *et al.*, 2015; WORRELL e REUTER, 2014).

As principais fontes secundárias industriais de zinco e cobre são as cinzas e borras de galvanização, escórias, pós de fundição e de aciaria elétrica, cinzas de fundição de latão e outras ligas contendo zinco e/ou cobre. Nesses resíduos, zinco e cobre podem estar presentes em suas formas metálicas, como óxidos, elementos de liga, além de estarem associados a diversos tipos de impureza, tais como ferro, alumínio, cádmio, níquel, cobalto, cloro, flúor, etc.. As taxas de reciclagem de zinco e cobre nesses resíduos já variam de 15 a 35% e de 30 a 40%, respectivamente (MARTINS, 2017; SHAH *et al.*, 2017; LEE *et al.*, 2016b; ANTREKOWITSCH *et al.*, 2014; SAMUELSSON *et al.*, 2014; KAHVECIOGLU *et al.*, 2003).

Dentre essas fontes alternativas, destacam-se as cinzas de latão devido ao elevado teor de zinco (28-72%) e cobre (1-22%), sendo, muitas vezes, maiores que em suas fontes primárias (MARTINS, 2017; LEE *et al.*, 2016b; AHMED, 2016; ANTREKOWITSCH *et al.*, 2014; KAHVECIOGLU *et al.*, 2003; TIMUR *et al.*, 2000). As cinzas de latão pertencem à Classe I de Resíduos Sólidos e, portanto, são classificadas como um resíduo perigoso. Logo, a recuperação de zinco e cobre das cinzas de latão pode reduzir o impacto ambiental de disposição desse tipo de resíduo, além de preservar as fontes portadoras naturais desses dois metais (MARTINS, 2017; ANTREKOWITSCH *et al.*, 2014; EL DESSOUKY *et al.*, 2008; KAHVECIOGLU *et al.*, 2003).

Há essencialmente duas vias de extração de zinco e/ou cobre a partir das cinzas de latão, a pirometalúrgica e a hidrometalúrgica, sendo possível considerar uma terceira via, híbrida, a partir da combinação de etapas típicas das duas primeiras. Embora robusto e adequado ao tratamento de materiais com elevado teor, o processamento pirometalúrgico requer maior custo energético e, geralmente, obtém-se um produto condensado de zinco e um resíduo concentrado de cobre, normalmente impuros e de baixo

valor comercial, necessitando, ambos, de etapas posteriores de tratamento para obtenção de produtos metálicos de maior pureza (KUKURUGYA et al., 2015; KAHVECIOGLU et al., 2003; FUERSTENAU e HAN, 1983; AGRAWAL et al., 1976). Assim, o processamento hidrometalúrgico, mais versátil e que permite a obtenção de produtos com elevada pureza com baixo custo energético, tem se destacado no tratamento de resíduos, incluindo materiais secundários contendo zinco e cobre (ANTREKOWITSCH et al., 2014; JHA et al., 2001; BASIR e RABAH, 1999). Após passar por etapas opcionais de tratamento preliminar para adequação granulométrica, conversão química e/ou remoção de impurezas, o material sólido é encaminhado à lixiviação, que consiste na solubilização de espécies de interesse presentes no sólido via contato com uma solução aquosa adequada. No caso das cinzas de latão, a lixiviação pode ocorrer utilizando-se soluções aquosas ácidas ou alcalinas, face ao caráter anfótero do zinco. A lixiviação ácida é, em geral, caracterizada pela maior rapidez da cinética de dissolução do zinco, melhor reciclagem de licores, pelo uso de reagentes de menor custo e a não exigência de soluções concentradas em relação à lixiviação alcalina (KUKURUGYA et al., 2015). Entretanto, a lixiviação alcalina pode ter caráter mais seletivo gerando um licor menos impuro (CHAIRAKSA et al., 2015). Logo, diante desse contexto, este trabalho avaliou a possibilidade de recuperação (i) seletiva de zinco em detrimento do cobre, e (ii) simultânea de zinco e cobre, a partir da lixiviação ácida com H₂SO₄ e lixiviação alcalina com NaOH das cinzas de latão através de processamento hidrometalúrgico empregandose diagramas termodinâmicos de Eh-pH, também conhecidos como diagramas de Pourbaix.

2. Objetivos

O objetivo geral deste trabalho consiste em avaliar a espontaneidade das reações de lixiviação das principais espécies constituintes das cinzas de latão, assim como identificar condições apropriadas de pH e potencial eletroquímico (Eh) visando (i) a recuperação simultânea de zinco e cobre, e (ii) a recuperação seletiva de zinco em relação ao cobre.

Como objetivos específicos, tem-se:

- Identificação de fases majoritárias portadoras de Zn e Cu contidos nas cinzas de latão via DRX das cinzas de latão previamente tratadas com solução de Na₂CO₃;
- Avaliação termodinâmica das reações de lixiviação das espécies portadoras de zinco e cobre, assim como dos contaminantes Fe, Ni, Pb, Al, Co, Cd e Si utilizando-se como agentes lixiviantes o ácido sulfúrico (H₂SO₄) e o hidróxido de sódio (NaOH);
- Construção de diagramas Eh-pH para os sistemas Zn-Cu-H₂O, Zn-Cu-Fe-Ni-H₂O, Zn-Cu-Pb-Al-H₂O, Zn-Cu-Co-Cd-H₂O e Zn-Si-H₂O utilizando-se o software HSC Chemistry 6.1 em diferentes níveis de temperatura; e,
- Seleção das condições de pH e Eh para traçar estratégias que permitam a lixiviação simultânea de zinco e cobre, e lixiviação seletiva de zinco em detrimento ao cobre, baseando-se em análise termodinâmica dos diagramas Eh-pH.

3. Revisão de literatura

3.1 Zinco e cobre: aplicações, produção, fontes primárias e secundárias

O zinco é um dos metais mais utilizados e relevantes comercialmente. É encontrado principalmente em minérios sulfetado e oxidado cujo teor varia de 3 a 20% (HABASHI, 1970). Possui ótima resistência à corrosão devido à formação de um filme de passivação na superfície dos materiais metálicos, o que lhe permite atuar na proteção do aço por galvanização. Apresenta ainda boa fluidez e baixo ponto de fusão favorecendo à produção de peças de geometria complexa na fundição sob pressão (ILZSG, 2019). Essas características associadas à facilidade de ligação com outros metais tornam o zinco significantemente relevante nas indústrias de construção civil, automobilística e eletrônica (XIN et al., 2013). Suas principais aplicações estão sumarizadas na Figura 1. Aproximadamente 50% do zinco produzido mundialmente destina-se a galvanização de peças metálicas. Cerca de 17% desse metal é encaminhado para a produção de latão e bronze. Outros 17% são utilizados na composição de outras ligas, tais como Zn-Al-Mg-Cu (Zamac), Mg-Zn e Al-Zn (DA SILVA et al., 2019; ASM, 1990). A fabricação de produtos semimanufaturados e químicos consome em torno de 12% e o restante do Zn (4%) destina-se a outras aplicações, como produtos farmacêuticos, fertilizantes etc. (ILZSG, 2019; IZA, 2019).



Figura 1: Principais aplicações comerciais de zinco (ILZSG, 2019).

O cobre é um metal que, assim como o zinco, é predominantemente encontrado em minérios sulfetado e oxidado com teores variando de 0,5 e 2% (SCHLESINGER et al., 2011; HABASHI, 1970). Sua variedade de propriedades, tais como alta condutividade elétrica e térmica, elevada maleabilidade, excelente resistência à corrosão, boa resistência mecânica e à fadiga, o torna bastante atrativo em diversas aplicações, conforme mostrado na Figura 2 (ANTREKOWITSCH et al., 2014; ASM, 1990; BROOKS, 1982). A demanda majoritária de cobre ocorre em equipamentos e sistemas elétricos como conectores eletrônicos, fiações e placas de circuitos elétricos, microchips, semicondutores, magnetrons, eletroímãs, comutadores e eletrodos de solda, representando um consumo de aproximadamente 66%. Cerca de 25% do cobre destinase à construção civil: tubos trocadores de calor, sistemas de irrigação e aspersão agrícola, linhas de alimentação de água do mar, tubos para distribuição de petróleo e gás combustível, entre outros. Uma parcela de 6% corresponde a conexões, fiações, parafusos, linhas hidráulicas e mancais utilizados diretamente nos sistemas de transportes. Os 3% restantes correspondem a outras aplicações como alças, maçanetas, fechaduras, dobradiças, torneiras, aparelhos de iluminação, instrumentos musicais e cunhagem (COPPER DEVELOPMENT ASSOCIATION, 2019; ASM, 1990; ANTREKOWITSCH et al., 2014).



Figura 2: Principais setores comerciais consumidores de cobre (COPPER DEVELOPMENT ASSOCIATION INC., 2019).

Os preços médios comerciais de zinco e cobre cotados pela London Metal Exchange (2020) de janeiro de 2011 a dezembro de 2019 estão apresentados na Figura 3. O preço médio de zinco (2050 US\$/t) sofreu variações pouco significativas de 2011 a meados de 2014 como consequência da estabilidade de sua demanda mundial nesse período. De 2015 até metade de 2016, o preço do zinco teve uma redução aproximada de 10% (1880 US\$/t) devido a uma diminuição do déficit na balança comercial internacional. A partir de 2017, o preço médio do zinco se elevou para 2880 US\$/t em decorrência do decréscimo da oferta de zinco concentrado e a escassez de zinco refinado (BURGERING, 2018; DNPM, 2017). A elevação do preço do zinco nos últimos três anos acarretou na reiniciação e/ou investimento em projetos de mineração e extração via fontes secundárias de zinco (BURGERING, 2018; DNPM, 2017). Em relação ao cobre, verifica-se que o seu preço diminuiu de 9560 US\$/t em janeiro de 2011 para 4460 US\$/t em janeiro de 2016 em função majoritariamente da redução da demanda mundial, especialmente pela China. Em janeiro de 2017, o preço de cobre aumentou para 5740 US\$/t, elevando-se gradualmente até atingir 7080 US\$/t em janeiro de 2018, como consequência da maior demanda de cobre no cenário mundial, que foi impulsionada pela China (BBC MUNDO, 2018; DNPM, 2017; MAGRATH et al., 2016; BURGERING, 2016; ZHANG et al., 2016; BURGERING, 2014).



Figura 3: Cotação média (US\$/ton) mensal de zinco e cobre no período de janeiro de 2011 a janeiro de 2020 (LME, 2020; SHOCKMETAIS, 2020).

As reservas mundiais estimadas de zinco e cobre reduziram de 431 e 950 milhões de toneladas em meados da década passada para 220 e 720 milhões, respectivamente, em 2016, ocorrendo uma depleção das fontes naturais portadoras destes metais (DNPM, 2017; DNPM, 2008; DNPM, 2000). No Brasil, as reservas minerais de Zn e Cu decresceram de 6,5 e 14,3 milhões de toneladas em 2007 para aproximadamente 2,5 e 11,2 milhões de toneladas no ano de 2016, respectivamente (DNPM, 2017; DNPM, 2008). Uma das possíveis causas para essa diminuição está no fato de a demanda mundial de zinco e cobre refinados ter aumentado nos últimos anos em decorrência da variedade de aplicações (vide Figuras 1 e 2) que requerem a presença destes metais (ICSG, 2019; ILZSG, 2019). Por exemplo, de 2012 a 2017, o consumo de Zn e Cu excedeu a oferta em 480 e 260 mil toneladas média, respectivamente, conforme mostrado na Figura 4. Com relação à produção brasileira, a geração de cobre concentrado e refinado atingiu 339 e 264 mil toneladas em 2016 tendo uma participação global menor que 2% em ambos os casos. Para o zinco, a produção de concentrado e refinado foi de 158 e 284 mil toneladas com participação de 1,2 e 2,1%, respectivamente (DNPM, 2017).



Figura 4: Oferta e demanda de cobre e zinco no período 2012-2017 (ICSG, 2019; NEXA RESOURCES, 2018; DNPM, 2017).

A expectativa das indústrias ou do mercado internacional é de uma crescente produção de Cu e Zn até pelo menos 2022 e 2027, respectivamente (STATISTA, 2019;

DBS RESEARCH GROUP, 2018) (estimativas estas realizadas antes da pandemia mundial de COVID-19, ocorrida a partir do primeiro semestre de 2020). Para atender essa demanda, torna-se relevante o aproveitamento tanto de zinco como de cobre de materiais secundários, tais como: resíduos de galvanização, pós de aciaria, sucata de latão, produtos eletrônicos, cinzas de fundição de latão, cinzas de zinco, cinzas de cobre, limalhas de latão, decapagem de latão e etc (SHAH *et al.*, 2017; ANTREKOWITSCH *et al.*, 2014; KAHVECIOGLU *et al.*, 2003). Em torno de 30% do zinco e 40% do cobre produzidos já são oriundos desses materiais (SHAH *et al.*, 2017; SETHURAJAN *et al.*, 2017; JIACHAO e YOUCAI, 2009). Dentre essas fontes secundárias, destacam-se as cinzas de latão pela possibilidade de recuperação simultânea de Zn e Cu contidos em um mesmo resíduo.

3.2 Cinzas de latão: conceito, geração anual e importância metalúrgica

O latão é uma liga metálica constituída essencialmente de Cu e Zn cujos teores variam, respectivamente de 60-95% e 5-40% nas aplicações comerciais e industriais (objetos de decoração, tubos, válvulas, flanges, torneiras, engrenagens, rolamentos, mancais, conexões, braços de alavanca, entre outras) (ASM, 1990; BROOKS, 1982). A essa liga, são adicionados Pb, Sn, Si, Al e outros metais com o intuito de melhorar algumas propriedades específicas como resistências à corrosão e mecânica (ASM,1990).

As plantas industriais produtoras de latão geram anualmente grandes quantidades de escória, poeira de emissão nos fornos e outros subprodutos que contêm zinco e cobre (BROUWER, 2010; KAHVECIOGLU *et al.*, 2003). O processamento das ligas de latão é realizado em fornos de indução cujas temperaturas situam-se na faixa de 1100 a 1300°C. Durante a fusão da liga metálica, aproximadamente 1% do Zn se vaporiza em decorrência de sua temperatura de ebulição (907°C) ser inferior à temperatura operacional do forno, conforme mostrado na Figura 5. O Zn vaporizado reage com o ar e é, então, retido nos filtros de captação de gases (CAMPBELL, 2003). Também é formada uma quantidade considerável de escória sobrenadante ao banho metálico, cuja composição química é similar à do pó captado nos filtros, porém contendo um teor mais alto de cobre oxidado (BROUWER, 2010). A escória, depois de solidificada, é moída a úmido e peneirada para separação das partículas metálicas e não-metálicas. As não-metálicas compõem majoritariamente o *undersize*, enquanto o *oversize*, constituído predominantemente por

partículas metálicas, é reinserido no processo de fundição (KAHVECIOGLU *et al.*, 2003).



Figura 5: Pressões de vapor do zinco puro e de suas ligas com o cobre (latão) em função da temperatura e da composição da liga metálica (CAMPBELL, 2003; HULL, 1950).

O material coletado em filtros dos fornos de fusão de latão e as partículas nãometálicas passantes no peneiramento da escória são denominadas industrialmente de cinzas de latão (MARTINS, 2017; LEE *et al.*, 2016a; LEE *et al.*, 2016b; BROUWER, 2010; TIMUR *et al.*, 2000). As cinzas de latão são caracterizadas pelos elevados teores de zinco (28-72%), podendo ainda conter teores significativos de cobre (1-22%). As fases mineralógicas majoritárias comumente identificadas nas cinzas de latão correspondem ao ZnO e CuO, favorecendo a recuperação desses metais por processos piro e hidrometalúrgicos, diminuindo impactos ambientais e aumentando a vida útil das suas minas (item 3.3) (MARTINS, 2017; LEE *et al.*, 2016b; AHMED, 2016; ANTREKOWITSCH *et al.*, 2014; KAHVECIOGLU *et al.*, 2003; TIMUR *et al.*, 2000).

A geração anual de cinzas de latão de 2010 até 2019 corresponde a aproximadamente 260 mil toneladas, representando um total de cerca de 2,6 milhões de toneladas, conforme estimativa de BROUWER (2010). Economicamente, ainda que o

valor estimado de produção das cinzas de latão seja relativamente baixo, a recuperação de metal(is) a partir desse resíduo é válida devido aos teores de Zn e Cu presentes. Mesmo que a composição química dependa de diversos aspectos como tipo de latão produzido, forno utilizado, fluxante e etc, os teores são consideravelmente maiores que nos minérios (MARTINS, 2017; AHMED, 2016; ANTREKOWITSCH *et al.*, 2014; KAHVECIOGLU *et al.*, 2003; TIMUR *et al.*, 2000; ŞAHIN *et al.*, 2000).

As cinzas de latão constituem Classe I de Resíduos Sólidos, sendo consideradas assim um resíduo perigoso segundo a norma ABNT NBR 10.004 - Resíduos Sólidos -Classificação (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2004). Devido à presença de metais pesados, graves consequências são impostas ao meio ambiente com descarte inapropriado desse resíduo. Ao contrário dos contaminantes orgânicos, os metais pesados não são biodegradáveis e tendem a se acumular nos organismos vivos e muitos íons de metais pesados são conhecidos por serem tóxicos ou cancerígenos (FU e WANG, 2011). Zinco e cobre, principais elementos deste resíduo, caso ingeridos em excesso podem causar problemas de saúde eminentes, como cólicas estomacais, irritações na pele, câimbras, vômitos, náuseas, anemia e convulsões podendo levar até ao óbito (OYARO et al., 2007; PAULINO et al., 2006). Outros metais que podem estar presentes nas cinzas também provocam danos ao corpo humano. Níquel, acima do seu nível crítico, ocasiona sérios problemas nos pulmões e rins, além de desconforto gastrointestinal, fibrose pulmonar e dermatite, sendo também considerado cancerígeno (BORBA et al., 2006). O chumbo pode causar danos ao sistema nervoso central, processos celulares básicos, funções cerebrais, entre outros. Anemia, insônia, dor de cabeça, tontura, irritabilidade, fraqueza muscular, alucinação e danos renais são os principais sintomas (NASEEM e TAHIR, 2001). Estudos associados ao cádmio comprovaram que ele está ligado a surgimento de diversos tipos de câncer: de pulmão, próstata, rim, fígado, bexiga urinária, pâncreas, testículo e estômago. A exposição a ele também afeta severamente a função do sistema nervoso com sintomas como dor de cabeça, vertigem, disfunção olfativa, sintomas semelhantes ao parkinsoniano, diminuição do equilíbrio e capacidade de concentração (WANG, 2013; LÓPEZ et al., 2003; WAALKES, 2000). Outros elementos como Cl, F, Ca e seus compostos também causam anomalias no corpo humano quando ingeridos em excesso.

Portanto, a recuperação de zinco e cobre contidos nas cinzas de latão possibilita a remoção das cinzas de latão do meio ambiente, promovendo o reuso e o reciclo dessas

espécies metálicas, além de reduzir a depleção das fontes naturais portadoras desses metais. Adicionalmente, verifica-se que o processamento das cinzas de latão aumenta a produção nacional de zinco e cobre, além de favorecer a obtenção de cada um desses metais com elevado teor de pureza, permitindo um aumento da valoração dos produtos finais. Com isso, a economia circular é fortalecida e incentivada (MARTINS, 2017; AHMED *et al.*, 2016; ANTREKOWITSCH *et al.*, 2014; EL DESSOUKY *et al.*, 2008; KAHVECIOGLU *et al.*, 2003).

3.3 Processamento das cinzas de latão visando a recuperação de Zn e Cu

A obtenção de zinco e cobre a partir das cinzas de latão ocorre por meio de vias pirometalúrgicas e hidrometalúrgicas (AHMED *et al.*, 2016; ANTREKOWITSCH *et al.*, 2014; JHA *et al.*, 2001; BASIR e RABAH, 1999). Nos próximos itens, apresenta-se o processamento detalhado das cinzas de latão visando-se a recuperação de zinco e/ou cobre utilizando-se essas duas vias.

3.3.1 Processamento pirometalúrgico

KAHVECIOGLU *et al.* (2003) estudaram a recuperação de zinco oriundo das cinzas de latão, cuja composição química está presente na Tabela 1, por processamento pirometalúrgico através de redução carbotérmica, representada pelas equações 3.1 e 3.2.

$$C_{(s)} + CO_{2(g)} \rightarrow 2CO_{(g)} \tag{3.1}$$

$$ZnO_{(s)} + CO_{(g)} \rightarrow Zn_{(v)} + CO_{2(g)}$$
(3.2)

Tabela 1: Composição química percentual das cinzas de latão utilizadas no trabalho de KAHVECIOGLU
et al. (2003).

| Zn (total) | Zn metálico | Cu* | SiO ₂ | Al* | Pb* | Fe | Cl |
|------------|-------------|------|------------------|------|------|------|------|
| 59,67 | 5,72 | 9,22 | 2,61 | 1,33 | 1,45 | 1,05 | 0,36 |

* Presentes como óxidos

Na análise de difração de raios X (DRX) das cinzas de latão (Figura 6(a)), ZnO, Zn, Zn₅(OH)₈Cl₂ e CuO são as fases majoritárias de Zn e Cu identificadas. As principais impurezas encontradas foram SiO₂, Fe₂O₃, Pb₂O₂Cl e Al₂O₃. As amostras de cinzas de latão foram inseridas em um forno de retorta horizontal variando-se o tempo de residência (t) de 15 a 180 minutos e a temperatura (T) de 950 a 1200°C. Os resultados estão mostrados nas Figuras 7(a) e 7(b). Verifica-se que o teor de Zn no resíduo das cinzas de latão diminui com o aumento do tempo de reação e da temperatura do forno indicando que houve vaporização desse elemento. Para T = 1100 e $1200^{\circ}C$, somente 10% de Zn permanecem no resíduo para t \geq 120 min contra cerca de 50% e 20-30% de Zn residual para $T = 950 \text{ e } 1000^{\circ}\text{C}$, respectivamente, no mesmo intervalo de tempo. Comportamento oposto é observado para o Cu, uma vez que o aumento do tempo de residência e da temperatura favorece a elevação de sua concentração no resíduo obtido durante o tratamento pirometalúrgico. Baseando-se nesses resultados, KAHVECIOGLU et al. (2003) concluíram que os parâmetros ideais de operação para a extração de zinco são a 1100°C durante 120 minutos. Nessas condições, o material condensado possui majoritariamente ZnO, Zn e Zn₅(OH)₈Cl₂ conforme difratograma apresentado na Figura 6b. Já o resíduo obtido contém Cu, Fe, ZnAl₂O₄, Fe₂SiO₄ e Al₂O₃.SiO₂ como fases principais (Figura 6(c)). As principais desvantagens desse processo são a formação de um produto de zinco impuro devido à presença de cloro, diminuindo seu valor agregado, e a presença de ZnAl₂O₄ no resíduo de cobre indicando que não houve extração completa de zinco.



Figura 6: Difratograma da amostra inicial de cinzas de latão (a), do produto obtido final de zinco (b) e do resíduo (c) (KAHVECIOGLU *et al.*, 2003).



Figura 7: Efeito do tempo e da temperatura no teor remanescente de zinco (a) e cobre (b) contidos nas cinzas de latão (KAHVECIOGLU *et al.*, 2003).

LEE *et al.* (2016a) também estudaram um processamento pirometalúrgico para extração de Zn e Cu contidos em escórias de latão através de redução por gás hidrogênio. A utilização de H₂ para redução dos óxidos presentes ocorreu conforme as equações 3.3 a 3.5:

$$ZnO_{(s)} + H_{2(g)} \rightarrow Zn_{(v)} + H_2O_{(g)}$$

$$(3.3)$$

 $ZnO.Al_2O_{3(s)} + H_{2(g)} \rightarrow Zn_{(v)} + Al_2O_{3(s)} + H_2O_{(g)}$ (3.4)

$$CuO_{(s)} + H_{2(g)} \rightarrow Cu_{(s)} + H_2O_{(g)}$$

$$(3.5)$$

Na Tabela 2, está apresentada a composição química da amostra de escória de latão analisada no trabalho de LEE *et al.* (2016a). As amostras foram inseridas em um forno tubular horizontal de alumina onde se usou temperaturas na faixa de 900 a 1050°C e tempos de 10 a 480 minutos.

Tabela 2: Composição química percentual das escórias de latão utilizadas no trabalho de LEE et al. (2016a).

| Cu* | Zn* | Si* | Al* | Pb* | Fe* | Mn* | C | Outros* |
|-------|-------|------|-----|------|------|------|-----|---------|
| 14,74 | 70,54 | 3,92 | 5,7 | 1,01 | 0,74 | 0,32 | 2,2 | 0,83 |

* Presentes como óxidos

A partir de análises de DRX (Figura 8), identificou-se ZnO como fase majoritária e em menor proporção ZnO.Al₂O₃ e CuO na amostra inicial de escória de latão. A variação das concentrações de zinco e cobre na escória de latão em função de tempo e temperatura empregadas na redução são mostradas nas Figuras 9(a) e 9(b). Verifica-se que para maiores valores desses dois parâmetros, a vaporização do zinco é favorecida, aumentando o teor de cobre no resíduo, como obtido por KAHVECIOGLU *et al.* (2003). Em t = 480 min, o teor de Zn remanescente é de aproximadamente 1-2% para T = 950 e 1050°C, enquanto o teor residual de Cu é 98-99%. Observando o DRX do tratamento pirometalúrgico a 1000°C com o tempo (Figura 8), corrobora-se o desaparecimento das fases de zinco e a predominância de cobre metálico em t = 480 min. Por essas análises, LEE *et al.* (2016a) inferiram que a reação de redução do zinco como ZnO e ZnO.Al₂O₃ ocorre conforme as reações 3.3 e 3.4, respectivamente.



Figura 8: Difratograma da escória de latão em função do tempo a 1000°C de temperatura de redução (LEE *et al.*, 2016a).



Figura 9: Efeito do tempo e da temperatura de redução no teor residual de zinco (a) e cobre (b) na escória de latão (LEE *et al.*, 2016a).

Entretanto, apesar dos resultados promissores na separação de Zn e Cu, o elevado gasto energético requerido e, em específico neste material, a vaporização de alguns compostos indesejáveis como Pb, Cl e F junto ao zinco metálico, são problemas da utilização do processamento pirometalúrgico (KAHVECIOGLU *et al.*, 2003; FUERSTENAU e HAN, 1983; AGRAWAL *et al.*, 1976). Devido à adição de fluxante durante a fundição do latão, compostos como ZnCl₂, PbCl₂ ou suas formas de oxicloretos podem ser formados nas cinzas de latão. Como mostrado na Figura 10, Zn, ZnCl₂ e PbCl₂ são muito mais voláteis que outros metais e óxidos. Assim, se a cinza de latão contiver quantidades apreciáveis de cloretos, durante a redução, os componentes de cloreto vaporizarão e condensarão junto com o zinco, conforme visto no trabalho de KAHVECIOGLU *et al.* (2003), diminuindo a pureza do produto obtido no processo pirometalúrgico. Além disso, a exposição ao vapor de ZnCl₂, por exemplo, pode causar náusea, febre, tosse e irritação nas vias aéreas (WALSH *et al.*, 1994; SCHENKER *et al.*, 1981). Portanto, essas características tornam o processo pirometalúrgico menos atraente para recuperação de Zn e Cu das cinzas de latão.



Figura 10: Pressão de vapor de zinco, chumbo e de seus cloretos e óxidos em função da temperatura (KAHVECIOGLU *et al.*, 2003).

3.3.2 Processamento hidrometalúrgico

TIMUR et al. (2000) analisaram duas rotas hidrometalúrgicas para o beneficiamento das cinzas de latão. A primeira baseia-se em uma lixiviação ácida com H₂SO₄ na presença de agentes oxidantes como ar, MnO₂ e Fe₂(SO₄)₃ para aumentar a recuperação de cobre. Na sequência, uma etapa de eletrorrecuperação do cobre e posterior cementação do cobre remanescente com pó de zinco. Desta forma, é gerada uma solução de sulfato de zinco. Segundo os autores, porém, essa rota, na época, foi considerada difícil de ser aplicável industrialmente pois não seria possível obter um circuito fechado, uma vez que necessitava de uma etapa de eletrorecuperação do zinco. Outro aspecto que inviabilizava essa rota estava na presença de íons contaminantes de Fe, Al, Na e B que são prejudiciais à eletrólise do Zn. Já a segunda rota mostrada na Figura 11 emprega duas lixiviações. A primeira é levemente ácida para lixiviação do zinco com H₂SO₄. Na solução rica em ZnSO₄ após filtração é realizada cementação para retirada de cobre, mesmo que este esteja em baixa concentração, e depois de cementada a solução é vendida para a indústria de fertilizantes, devido à presença dos contaminantes: Fe, Al, B, Na, entre outros. O resíduo sólido da lixiviação de H₂SO₄ é submetido a uma lixiviação amoniacal, que utiliza uma mistura de reagentes à base de (NH₄)₂CO₃ e NH₄OH na presença de ar como agente oxidante. A solução de zinco e cobre após dissolução na forma de aminocomplexos pode ser encaminhada a duas rotas a depender da aplicação final da solução. Caso seja aplicada como matéria-prima de um outro processo industrial, seguirá a Rota#1 e se o objetivo for a obtenção do metal via eletrólise, a destinação será a Rota#2.



Figura 11: Fluxograma de processo de lixiviação "ácida + amoniacal" de cinzas de latão (TIMUR *et al.*, 2000).

De acordo com TIMUR *et al.* (2000), a lixiviação "ácida + amoniacal", ao contrário da primeira (lixiviação sulfúrica com o uso de MnO₂), é economicamente viável e a partir dela foi possível obter extrações de cobre e zinco acima de 93% e 90%, respectivamente.

Em um trabalho mais recente, AHMED *et al.* (2016) investigaram a lixiviação de Zn e Cu contidos em uma escória de latão utilizando H₂SO₄ variando-se parâmetros como agitação da solução, razão sólido/líquido (s/l), concentração de ácido, tempo e temperatura, a fim de encontrar condições ótimas para a extração seletiva desses metais. Na Tabela 3, encontra-se a composição química da escória de latão utilizada.

Tabela 3: Composição química percentual da escória de latão utilizada no trabalho de AHMED et al.(2016).

| Zn* | Cu* | Fe* | Al* | Si* | Cl | Ca |
|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 69 | 13 | 1,3 | 4,4 | 6 | 4,6 | 1,7 |

* Presentes como óxidos

Nas Figuras 12 e 13 estão apresentadas as porcentagens de extração desses metais em função da concentração de ácido sulfúrico e temperatura, respectivamente. Nota-se que há um ponto de máximo para a extração do zinco (cerca de 80%) e cobre (em torno de 12%) quando a concentração de ácido sulfúrico foi de 30% v/v e 40% v/v, respectivamente. Embora os autores tenham inferido tal comportamento a um aumento da competitividade dos íons metálicos em solução, pode-se inferir alguma relação com a dissociação incompleta do H₂SO₄ em soluções aquosas muito concentradas. Para essas variáveis, os autores concluíram que a melhor condição operacional foi obtida com 30% v/v de H₂SO₄ e 35°C (para t = 10 min, razão s/l = 20% e agitação = 150 rpm, a análise destes parâmetros encontra-se disponível em AHMED et al., 2016), em que se verificou lixiviação seletiva de 93% do zinco com somente 9% do cobre. O fato de haver baixa recuperação de cobre corrobora a necessidade de se utilizar um agente oxidante para maior eficiência na extração de cobre, como mencionado em TIMUR et al. (2000). AHMED et al. (2016) também mencionam que, nestas condições de extração, a reação de dissolução do zinco é de controle químico, não sendo dependente da difusão das espécies reagentes.



Figura 12: Efeito da concentração de ácido sulfúrico na lixiviação de zinco e cobre (t = 10 min, razão s/l = 20%, agitação = 150 rpm e T = 35°C) (AHMED *et al.*, 2016).



Figura 13: Efeito da temperatura na lixiviação de zinco e cobre (t = 10 min, razão s/l = 20%, agitação = 150 rpm e concentração de H2SO4 = 30% v/v) (AHMED *et al.*, 2016).

BASIR e RABAH (1999) discorreram sobre rotas hidrometalúrgicas para extração de Zn, Cu e Pb oriundos de escórias de latão. Nesse trabalho também se investigou a influência de parâmetros operacionais como, temperatura, pH, tempo e razão sólido/líquido em diferentes sistemas de lixiviação. Além do H₂SO₄, também foram empregados nesse estudo HCl e NH₄OH em condições de ausência ou presença do agente oxidante H₂O₂. Os resultados indicaram que o aumento na extração desses três metais é favorecido para maiores valores de quantidade e concentração de reagente, tempo, temperatura de lixiviação e adição de H₂O₂ com o adendo que a escolha do lixiviante foi essencial para a seletividade do processo. Utilizando NH₄OH em elevadas concentrações, a extração de Pb é quase nula ao passo que mais de 75% de Zn e 80% de Cu foram recuperados (Figura 14). A seletividade em relação ao chumbo, que é um dos principais contaminantes desse material, porém, é baixa utilizando-se HCl (vide Figura 15) ou mesmo com H₂SO₄.



Figura 14: Recuperação de Zn, Cu e Pb contidos em escória de latão em função da concentração de NH₄OH (BASIR e RABAH, 1999).



Figura 15: Recuperação de Zn, Cu e Pb contidos em escória de latão em função da concentração de HCl (BASIR e RABAH, 1999).

BASIR e RABAH (1999) inferiram que os metais de interesse (M) ao reagirem com o agente lixiviante formam, primeiramente, um óxido, para depois ser convertido em sulfato, de acordo com as equações (3.6 a 3.8) (exemplificando para o H₂SO₄).

$$H_2SO_{4(aq)} + M_{(s)} \rightarrow MO_{(s)} + SO_{2(g)} + H_2O_{(l)}$$

$$(3.6)$$

$$M_{(s)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} \to MO_{(s)}$$
 (3.7)

$$MO_{(s)} + H_2SO_{4(aq)} \rightarrow MSO_{4(aq)} + H_2O_{(l)}$$

$$(3.8)$$

Embora haja metais na forma metálica nas cinzas, boa parte dos metais presentes no resíduo já se encontra sob a forma de óxidos. A transferência de massa do ácido sulfúrico responsável pela formação do óxido (equação 3.6) segundo BASIR e RABAH (1999) é a etapa que controla a taxa de reação. Portanto, essa lixiviação é um processo dependente do tempo (MISHONOV e KYUCHOUKOV, 1996). A adição de H_2O_2 aumenta a taxa de dissolução facilitando a formação do óxido intermediário (equação 3.7), visto que H_2O_2 se decompõe em água e gás oxigênio; esse efeito é notório para o cobre. Um aumento de temperatura fornece maior aporte energético para a geração do óxido e sua subsequente dissolução em ácido (equação 3.8), o que justifica o aumento na porcentagem de extração de Zn, Cu e Pb (BASIR e RABAH, 1999). A inferência do controle difusivo de reação conflita com a análise de AHMED *et al.* (2016), porém deve se levar em conta que as condições utilizadas nas análises são distintas, principalmente em relação à concentração de reagentes.

MARTINS *et al.* (2020) estudaram a recuperação de Zn e Cu contidos em cinzas de latão por lixiviação em solução de H₂SO₄ (sem adição de agente oxidante) e subsequente extração por solventes com D2EHPA (ácido di-2-etilhexil fosfórico), tendo sido estudados os parâmetros operacionais: tempo, pH, concentração de D2EHPA, razão volumétrica das fases aquosa (A) e orgânica (O) (A/O) na etapa de extração e razão O/A na etapa de reextração. Na Tabela 4, está apresentada a composição química das cinzas de latão utilizadas nesse trabalho.

Tabela 4: Composição química percentual das cinzas de latão utilizadas no trabalho de MARTINS et al.(2020).

| Zn* | Fe* | Pb* | Cu* | Cd* | Ag | Ni* | SiO ₂ | Cl | F | Ca* |
|------|------|------|-------|--------|--------|-------|------------------|------|------|------|
| 48,0 | 0,67 | 1,28 | 16,61 | 0,0146 | 0,0022 | 0,032 | 5,2 | 0,54 | 0,23 | 0,53 |

As cinzas de latão foram lixiviadas nas seguintes condições: $[H_2SO_4] = 0.8$ M, temperatura = 60°C e razão s/l = 62.5 g/L. A composição química do licor de lixiviação é mostrada na Tabela 5, na qual nota-se um licor contendo Zn²⁺ como principal constituinte (28,6 g/L), seguido por Cu²⁺ (1,5 g/L), e teores menores de Ca²⁺ (0,45 g/L), Fe³⁺ (0,43 g/L), Cl⁻ (0,22 g/L) e F⁻ (0,09 g/L), além de Pb²⁺, Ni ²⁺ e Cd²⁺ em teores abaixo de 10 mg/L. As condições de operação da lixiviação foram, desta maneira, definidas para conferir maior seletividade em relação ao zinco frente ao cobre, corroborando os trabalhos de TIMUR *et al.* (2000) e AHMED *et al.* (2016). Por balanço de massa, constatou-se a lixiviação de 91,9% do zinco e somente 8,6% do cobre. Logo, a partir do resíduo da lixiviação, obtém-se um concentrado sólido rico em cobre, que pode ser vendido ou utilizado internamente na indústria para produção de sulfato de cobre (MARTINS, 2017).

Tabela 5: Composição química do licor de lixiviação das cinzas de latão usado no trabalho de MARTINSet al. (2020).

| Zn ²⁺ | Fe ³⁺ | Pb ²⁺ | Cu ²⁺ | Cd ²⁺ | Ni ²⁺ | Ca ²⁺ | Cl ⁻ | F ⁻ | SO4 ²⁻ |
|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|-----------------|----------------|-------------------|
| (g/L) | (mg/L) | (mg/L) | (g/L) | (mg/L) | (mg/L) | (mg/L) | (mg/L) | (mg/L) | (g/L) |
| 28,6 | 433,4 | 7,3 | 1,5 | 5,2 | 5,3 | 451,7 | 224,4 | 89,6 | 61,62 |

A solução de lixiviação obtida foi tratada via extração por solventes objetivando a recuperação seletiva de zinco diante dos contaminantes presentes empregando-se o extratante comercial D2EHPA solubilizado no diluente comercial ORFOM SX-12. Verificou-se, como mostrado na Figura 16, que em pH = 4 e utilizando-se 30% v/v de concentração de D2EHPA, mais de 98% de zinco foi extraído e a maioria dos contaminantes (exceto o ferro) apresentou baixos níveis de extração no licor de lixiviação (inferior a 37%) (vide Figura 17). Durante a realização dos ensaios, para esse valor de pH, foi verificado um aumento na viscosidade da fase orgânica que está associado a maior extração de metal pelo D2EHPA. No entanto, considerando que fases orgânicas de alta viscosidade podem levar a dificuldades na separação das fases e no bombeamento da fase orgânica em operação contínua, foi selecionado pH = 2 para a continuidade dos testes, embora as melhores seletividades do zinco em relação às principais espécies contaminantes tenham sido verificadas em pH > 3. A partir disso, a condição ótima encontrada no trabalho para a extração de zinco ocorreu em 4 estágios de extração usando 30% v/v de D2EHPA, pH 2, razão A/O = 1 e 2 estágios de reextração empregando-se razão O/A = 2 e uma solução exaurida de ácido sulfúrico produzida industrialmente na etapa de eletrólise do zinco. Ambas etapas de extração e reextração de zinco ocorreram a 25°C. Dessa forma, foi obtido para o zinco um rendimento global de 81,8% e para o cobre 0,11%, o que torna esse processo extremamente seletivo para o zinco. Na Tabela 6, estão apresentadas as concentrações dos elementos nas fases aquosas em todos os estágios de extração e reextração. Ao fim da reextração, foi obtida a solução concentrada de zinco (93,5 g/L) e pobre em cobre (0,03 g/L) para alimentar a etapa de eletrólise.


Figura 16: Efeito do pH na extração de zinco e cobre com D2EHPA ($[Zn^{2+}]_{inicial} = 28,6 \text{ g/L}, [Cu^{2+}]_{inicial} = 1,5 \text{ g/L}, [D2EHPA] = 30\% \text{ v/v}, razão A/O = 1, T = 25°C) (MARTINS$ *et al.*, 2020).



Figura 17: Efeito do pH na extração de alguns contaminantes com D2EHPA ([Fe³⁺]_{inicial} = 0,43 g/L, [Ni²⁺]_{inicial} = 5,3 mg/L, [Ca²⁺]_{inicial} = 0,45 g/L, [Cl⁻]_{inicial} = 0,22 g/L, [F⁻]_{inicial} = 0,09 g/L, [D2EHPA] = 30% v/v, razão A/O = 1, T = 25°C) (MARTINS *et al.*, 2020).

| · · · · · · · · · · · · · · · · · · · | | E | Extração | | - | Re | extração | 2 |
|---------------------------------------|-------------|--------------|--------------|--------------|--------------|-------------|--------------|--------------|
| Elementos | Alimentação | Estágio 1 | Estágio 2 | Estágio 3 | Estágio 4 | Alimentação | Estágio 2 | Estágio 1 |
| Zn (g/L) | 25,3 | 23,1 | 16,2 | 9,1 | 2,1 | 48,4 | 57,8 | 93,5 |
| Cu (mg/L) | 1330 | 1340 | 1260 | 1240 | 1210 | 0,3 | 2,1 | 33,9 |
| Cd (mg/L) | 5,1 | 5,4 | 5,7 | 6,1 | 5,1 | 0,09 | < 0,01 | < 0,01 |
| Fe (mg/L) | 176,7 | 102,3 | 68,3 | 58,3 | 24,9 | 4 | 6,9 | 6,1 |
| Ni (mg/L) | 5,2 | 4,9 | 5 | 5,2 | 4,9 | < 0,01 | < 0,01 | < 0,01 |
| Co (mg/L) | 0,2 | 0,3 | 0,2 | 0,2 | 0,3 | < 0,01 | < 0,01 | < 0,01 |
| Pb (mg/L) | 5,2 | 6,3 | 5,4 | 5,4 | 4,7 | 0,6 | 1,6 | 1,8 |
| Mg (mg/L) | 26,6 | 23,1 | 27,6 | 32,2 | 31,4 | 4481 | 4600 | 4760 |
| Ca (mg/L) | 412,1 | 418,1 | 489,3 | 476,5 | 361,6 | 257,2 | 228,5 | 257,3 |
| Cl ⁻ (mg/L) | 182 | * | * | * | 163 | 122 | * | 131 |
| F- (mg/L) | 84,7 | 73,7 | 66,7 | 66,4 | 59,4 | 19 | 17,1 | 18,4 |

Tabela 6: Concentração das espécies no licor sulfúrico de lixiviação das cinzas de latão e no reextrato em cada estágio de extração e reextração (adaptado de MARTINS *et al.*, 2020).

No entanto, apesar dos resultados promissores obtidos na separação zinco/cobre, há um fato importante ainda a ser comentado: as espécies de Cl e F, mesmo em baixíssimas concentrações, são extremamente prejudiciais na etapa de eletrólise do zinco e necessitam ser removidas (MARTINS et al., 2019; ILIEV et al., 2017). O Cl atua como agente corrosivo em catodos de Al, anodos de Pb ou Pb-Ag, e diminui a eficiência de corrente de deposição do Zn devido à formação e evolução como gás Cl₂. O F reage com o filme fino de Al₂(SO₄)₃ nas superfícies dos catodos inibindo, e até mesmo impedindo a estripagem do Zn (MARTINS et al., 2019; JHA et al., 2001; ANDRIANNE et al., 1980). Durante a lixiviação com H₂SO₄, os íons Cl⁻ e F⁻ podem combinar-se com Zn, Cu e Fe resultando na formação de espécies complexas catiônicas como: ZnCl⁺, CuCl⁺, ZnF⁺, CuF^+ , FeF_2^+ e FeF^{2+} que são extraídas em etapas de separação e purificação via extração por solventes (MARTINS, 2017) comprometendo a pureza dos licores de Zn obtidos desses extratos orgânicos resultando, assim, na presença indesejável dos íons Cl⁻ e F⁻ na solução eletrolítica que alimenta a etapa de eletrorrecuperação de Zn. Como se observa na Tabela 6, as concentrações de Cl e F na solução eletrolítica foram de 131 mg/L e 18,4 mg/L, respectivamente. O flúor, nesse caso, está abaixo de 20 ppm (BALLESTER et al., 2000), que é o valor limite para que a eletrólise não seja afetada. Já o cloro está acima do seu limite que é 100 mg/L (ILIEV et al., 2017), prejudicando, assim, a eficiência de deposição do zinco no catodo. Além disso, é importante mencionar três aspectos: (i) o caráter heterogêneo das cinzas de latão impossibilita afirmar que a concentração de flúor sempre será menor utilizando a rota apresentada em MARTINS et al. (2020); (ii) as concentrações de 224,4 mg/L de Cl e 89,6 mg/L de F presentes no licor de lixiviação (vide Tabela 5) são suficientemente elevadas para diminuir o rendimento da etapa seguinte, de separação e purificação; (iii) após a lixiviação, as técnicas de purificação do licor como extração por solventes e a precipitação química podem ser ineficientes em separar Cl e F do metal de interesse. Portanto, é fundamental reduzir os teores de espécies de Cl e F nas cinzas para valores abaixo de 100 e 20 mg/L, respectivamente, antes da etapa de lixiviação (MARTINS *et al.*, 2019; ILIEV *et al.*, 2017; BALLESTER *et al.*, 2000).

Então, MARTINS *et al.* (2019) avaliaram a remoção seletiva prévia de Cl e F das cinzas de latão por lixiviação aquosa e alcalina (usando-se 4% m/m de Na₂CO₃) em função dos parâmetros: tempo de residência, temperatura, razão s/l e número de estágios de lixiviação. A composição química das cinzas de latão utilizadas neste trabalho encontra-se apresentada na Tabela 7.

Tabela 7: Composição química percentual das cinzas de latão utilizadas no trabalho de MARTINS et al.(2019).

| Espécie | Zn | Cu* | SiO ₂ | Cl | F | Ca* | Pb* | Al* | Fe* | Mn* | Mg | Outros** |
|---------|-------|-------|------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|----------|
| %m/m | 50,09 | 18,94 | 14,83 | 0,14 | 0,14 | 0,89 | 0,69 | 0,66 | 0,65 | 0,36 | 0,21 | < 0,092 |

* Presentes como óxidos

** Ag + Co + Ni + Cd

Observou-se que não houve aumento significativo na eficiência de remoção de Cl e F tanto em água destilada quanto em solução de 4% m/m de Na₂CO₃ para tempos maiores que 30 minutos (Figura 18), nem para razões s/l entre 1/4 e 1/8 (Figura 19). Foi constatado, porém, que o aumento na temperatura de 25°C para 90°C associado à presença de Na₂CO₃ resultou em aumento na lixiviação de Cl (de 95% para 99%) e F (de 48% para 75%) (Figura 20). Por fim, foi avaliada a lixiviação de Cl e F em estágios sucessivos; aumentando-se o número de estágios de lixiviação de 1 para 3, a remoção de Cl aumentou de 80% para 94%, assim como a de F de 70% para 84% (Figura 21). Em todos os testes, houve maior solubilidade das fases de Cl com as soluções lixiviantes usadas que as fases de F. Deve ressaltar-se que menos de 14 mg/L de Zn e 4 mg/L de Cu foram removidos em 3 estágios de lixiviação, demonstrando a elevada seletividade no método.



Figura 18: Efeito do tempo na lavagem de Cl e F das cinzas de latão na ausência (curva contínua) e na presença de Na₂CO₃ (4% m/m, curva pontilhada) (razão s/l = 1/6 g/mL e T = 25° C) (MARTINS *et al.*, 2019).



Figura 19: Efeito da razão s/l na lixiviação de Cl e F das cinzas de latão na ausência (curva contínua) e na presença de Na₂CO₃ (4% m/m, curva pontilhada) (T = 25°C e t = 30 min) (MARTINS *et al.*, 2019).



Figura 20: Efeito da temperatura na lixiviação de Cl e F das cinzas de latão na ausência (curva contínua) e na presença de Na₂CO₃ (4% m/m, curva pontilhada) (razão s/l = 1/4 g/mL e t = 30 min) (MARTINS *et al.*, 2019).



Figura 21: Efeito da lixiviação de Cl e F das cinzas de latão em estágios sucessivos (razão s/l = 1/4 g/mL, T = 90°C, [Na₂CO₃] = 4% m/m e t = 30 min) (MARTINS *et al.*, 2019).

Por fim, para avaliar a eficácia do método, duas amostras de cinzas de latão foram lixiviadas com H₂SO₄ nas condições de lixiviação de zinco (pH = 1, razão s/l = 1/4 g/mL, t = 2 h e T = 60°C): uma amostra original e outra após lixiviação com Na₂CO₃ (4% m/m) em 3 estágios sequenciais. Os resultados mostrados na Tabela 8 revelam que o licor obtido a partir das cinzas originais contém 10 vezes mais Cl e 7,2 vezes mais F que o obtido a partir das cinzas tratadas. No caso do Cl, o tratamento resultou em um licor em condições apropriadas (< 100 mg/L de Cl) à eletrólise de Zn (ILIEV *et al.*, 2017). No caso do F, porém, esta deve ser inferior a 20 mg/L (BALLESTER *et al.*, 2000). Com o objetivo de diminuir a concentração de F no licor de modo a atender a esta última exigência, foi adicionado ao licor sulfato de alumínio (2 g/L de Al₂(SO₄)₃), conforme ZHANG *et al.* (2017) e foi observada a precipitação de mais de 90% do F, remanescendo apenas 3 mg/L de F, tornando o licor, finalmente, adequado a eletrólise de Zn.

Tabela 8: Lixiviação de Cl e F de amostras de cinzas de latão conforme recebida e lavada nas condições de lixiviação de zinco: pH = 1 (H₂SO₄), T = 60°C, razão s/l = 1/4 g/mL e t = 2 h (MARTINS *et al.*, 2019).

| Amostros de sinzes de letão | Lixiviação | | | | | |
|--|------------|-------|----------|---------|--|--|
| Amostras de cinzas de latao | Cl (%) | F (%) | Cl (ppm) | F (ppm) | | |
| Como recebida | 77 | 91 | 262 | 311 | | |
| Lavada em 3 estágios na condição ótima | 100 | 73 | 26 | 43 | | |

3.4 Diagrama Eh x pH

Diagrama de Pourbaix ou diagrama Eh-pH é um recurso gráfico que possibilita determinar as condições de pH, potencial eletroquímico, concentração iônica e temperatura em que as espécies químicas são termodinamicamente estáveis (POURBAIX *et al.*, 1963). Foi projetado inicialmente para o estudo da corrosão de metais em solução aquosa e posteriormente passou a ser utilizado em áreas como geologia e hidrometalurgia, principalmente no estudo de reações de lixiviação. Somente o diagrama de Pourbaix não explica todos os fenômenos químicos e eletroquímicos que acontecem na interface entre o material e o meio, necessitando do estudo cinético das reações e análise dos produtos

gerados. Entretanto, é uma importante ferramenta termodinâmica aplicada no controle de diversos processos hidrometalúrgicos, indicando se as espécies de interesse possuem estabilidade nas condições práticas de operação (GENTIL, 2018; ADAMIAN e ALMENDRA, 2002).

KUKURUGYA et al. (2015) utilizaram o diagrama Eh-pH para identificar as regiões de estabilidade termodinâmica das fases solúveis de zinco, cálcio e ferro contidos em um resíduo de pó de aciaria elétrica. Nas Figuras 22a e 22b, são mostrados os diagramas Eh-pH dos sistemas Zn-Ca-Fe-S-H₂O a 20°C e 100°C, respectivamente. Zinco encontra-se solúvel (Zn^{2+}) na faixa ácida de pH de 0.0 a 4.8 e de 0.0 a 4.0 a 20 e 100°C, respectivamente, dentro da região de estabilidade da água, assim como Ca^{2+} (0,0 \leq pH \leq 4,8 a 20°C e 0,0 ≤ pH ≤ 4,0 a 100°C) e Fe²⁺ (0,0 ≤ pH ≤ 6,2 a 20°C e 0,0 ≤ pH ≤ 5,7 a 100°C). O Fe²⁺ oxida e encontra-se sob a forma de Fe³⁺ nas faixas de pH de 0 a 0,4 e de Eh de 0,77 a 1,3V. Utilizando essas informações, KUKURUGYA et al. (2015) realizaram o estudo cinético da lixiviação, constatando que a velocidade de dissolução do zinco é significantemente maior que a do ferro. Com o consumo de ácido durante a lixiviação, o pH do meio aumenta, acarretando em precipitação do ferro como goethita (FeOOH) a 20°C ou magnetita (Fe₃O₄) a 100°C. Como grande parte do cálcio lixiviado rapidamente se precipita na forma de CaSO₄.2H₂O, a sua lixiviação junto ao zinco não é um empecilho para a obtenção preferencial de zinco. Foi concluído, então, que há condições favoráveis para lixiviação seletiva de zinco em temperatura de 60°C, tempo de lixiviação de 60 min, concentração de $0,1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ (pH = 0,7, dentro da região de estabilidade da água) e razão s/l = 50 ou ainda 0,25 M H₂SO₄ (pH 0,3, dentro da região de estabilidade da água) e razão s/l de 1/10 ou 1/20.



Figura 22: Diagramas Eh-pH do sistema Zn-Ca-Fe-S-H₂O a 20°C (a) e a 100°C (b) utilizados no trabalho de KUKURUGYA *et al.* (2015).

PETRANIKOVA *et al.* (2018) também fizeram uso de diagramas Eh-pH quando analisaram o efeito de tratamento térmico antecedente à lixiviação de Zn e Mn de baterias descartadas Zn-C. A partir dos diagramas dos sistemas Mn-H₂O (Figura 23a) e Zn-H₂O (Figura 23b), foi verificado que tanto o Mn quanto o Zn se dissolvem como Mn²⁺ (0,0 \leq pH \leq 7,6) e Zn²⁺ (0,0 \leq pH \leq 5,8) dentro da região de estabilidade da água. Baseando-se no comportamento termodinâmico desses metais, PETRANIKOVA *et al.* (2018) compararam a lixiviação de Zn e Mn de amostras que passaram por tratamento térmico prévio oxidante (T = 300, 400, 500, 600, 700 e 800°C em ar atmosférico e T = 500°C em O₂), redutor (T = 950°C em N₂ ou H₂) e não tratadas termicamente. Foi constatado que uma das condições ótimas para a separação de Mn e Zn consistia de um tratamento térmico redutor com H₂ a 950°C, obtendo um produto condensado de zinco e um resíduo impuro que contém Mn₃O₄ como composto principal (EBIN *et al.*, 2016). Esse produto sólido de Mn foi lixiviado utilizando-se 0,5 M de H₂SO₄, razão s/l de 1/20 g/ml durante 60 minutos obtendo-se cerca de 3% de Mn em solução. A baixa eficiência de recuperação do Mn é atribuída à lenta dissolução de Mn₃O₄. Então, os autores sugerem lixiviar as impurezas (Fe, Ni e K) em detrimento do Mn usando-se ácido oxálico como agente redutor para aumentar a dissolução de ferro nas seguintes condições: 0,5 M de ácido sulfúrico + 0,11 M de ácido oxálico (pH = 0,09 e Eh < 0) a 90°C durante 60 minutos. Foi observado que o teor de Fe, Ni e K diminuiu de 1,4%, 0,3% e 0,2% para 0,02%, 0,01% e 0,001%, respectivamente, enquanto o teor de Mn diminui de 72% para 70%. O resíduo contém Mn₃O₄ cuja pureza é de 99,95%.



Figura 23: Diagramas Eh-pH a 25°C para os sistemas Mn-H₂O (a) e Zn-H₂O (b) utilizados no trabalho de PETRANIKOVA *et al.* (2018).

4. Metodologia

As amostras de cinzas de latão (Figura 24) utilizadas neste trabalho são constituídas pela mistura, em proporções iguais (quarteador tipo Johnes, Marconi, MA065/16X25), de diferentes tipos de cinzas que foram geradas em 3 empresas produtoras de latão no Brasil. Esse resíduo foi submetido a uma etapa de pré-tratamento visando-se a remoção de Cl e F, espécies prejudiciais à eletrólise do zinco (MARTINS *et al.*, 2019; ILIEV *et al.*, 2017; BALLESTER *et al.*, 2000). Para esse propósito, as cinzas de latão foram lixiviadas seletivamente usando-se solução de Na₂CO₃ obtendo-se a composição química mostrada na Tabela 9, conforme MARTINS *et al.* (2019).

Tabela 9: Composição química das cinzas de latão após a lixiviação com Na₂CO₃.

| Espécie | Zn | Cu | SiO ₂ | Ca | Pb | Al | Fe | Mn | Mg | Cl | F | Outros* |
|---------|-------|-------|------------------|------|------|------|------|------|------|----|------|---------|
| %m/m | 50,09 | 18,94 | 14,83 | 0,89 | 0,69 | 0,66 | 0,65 | 0,36 | 0,21 | 0 | 0,02 | < 0,092 |
| | | | | | | | | | | | | |

* Ag + Co + Ni + Cd



Figura 24: Amostra de cinzas de latão utilizadas no trabalho

4.1 Difração de raios X

As cinzas de latão, obtidas após o tratamento de lixiviação alcalina visando a remoção de Cl e F, conforme MARTINS *et al.* (2019), foram submetidas à análise mineralógica por difratometria de raios X (DRX) utilizando-se o difratômetro Bruker D8 Discover. As seguintes condições foram usadas durante a varredura: anodo de Cobre ($k\alpha_1$

= 1,54060 Å); Soller Slits primário e secundário com ângulo de divergência 1,0°, tensão e corrente elétrica de 40kV e 40 mA, respectivamente, faixa angular percorrida de 10 a 80°, velocidade de varredura correspondente a 2°/min, passo angular de 0,02° e tempo por passo angular de 0,6 s. As fases cristalinas majoritárias foram identificadas usando-se o banco de dados JCPDS (CENTRO INTERNACIONAL PARA DADOS DE DIFRAÇÃO, 2001).

4.2 Estudo termodinâmico de lixiviação das cinzas de latão

Foram calculados os valores de energia livre padrão de Gibbs (ΔG^0) para as reações dos compostos presentes nas cinzas com os reagentes H₂SO₄ e NaOH para as temperaturas de 30 e 90°C à pressão atmosférica. Os diagramas Eh x pH foram construídos utilizando-se o programa HSC Chemistry 6.1, adotando-se os teores elementares das cinzas de latão (Tabela 9) e suas fases cristalinas majoritárias identificadas por DRX (item 4.1). Variaram-se Eh e pH de -2,5 a 2,5 V e de -2,0 a 16,0, respectivamente, para as temperaturas de 30, 60 e 90°C à pressão atmosférica.

Para a realização dos cálculos de ΔG^0 e construção dos diagramas Eh-pH foram utilizados os bancos de dados dos programas Medusa-Hydra e HSC Chemistry 6.1 em conjunto com os dados termodinâmicos relatados por WALKER *et al.* (2019), HUMMEL e THEONEN (2014), LEMIRE *et al.* (2013), BLANC *et al.* (2012), MOEZZI *et al.* (2011), CHIVOT *et al.* (2008) e BENSON e TEAGUE (1980).

5. Resultados e Discussão

5.1 Caracterização das cinzas de latão por DRX

A caracterização mineralógica das cinzas de latão, após tratamento de remoção das espécies halogênicas, Cl e F, usando-se solução de Na₂CO₃ (MARTINS *et al.*, 2019), é mostrada na Figura 25. Verifica-se que ZnO, CuO, Zn₂SiO₄, Zn e Cu metálicos compõem as fases majoritárias de Zn e Cu, tal qual a amostra original corroborando MARTINS (2017), bem como BROWER (2010) e KAHVECIOGLU *et al.* (2003). O número de picos característicos, assim como suas elevadas intensidades relativas, sugerem que ZnO é a fase predominante de zinco nas cinzas de latão. Já as principais impurezas contidas nesse resíduo são SiO₂ e Al₂O₃, em concordância com KAHVECIOGLU *et al.* (2003).



Figura 25: Difratograma das cinzas de latão após lixiviação alcalina com solução de Na₂CO₃ (14% m/m).

5.2 Estudo termodinâmico de lixiviação das cinzas de latão

Esse tópico compreende cálculos da energia livre de Gibbs com o intuito de avaliar a espontaneidade das reações de lixiviação das principais fases portadoras de zinco e cobre (identificadas por DRX, Figura 25), assim como das espécies contaminantes (Figura 25 e Tabela 9) utilizando-se dois agentes lixiviantes H₂SO₄ e NaOH. Relacionando-se as informações obtidas, fez-se a identificação de regiões de estabilidade termodinâmica dessas espécies usando-se diagramas Eh x pH, visando-se a seleção de valores de potencial eletroquímico e acidez da solução aquosa apropriados à lixiviação seletiva do zinco em detrimento ao cobre, e da lixiviação simultânea de zinco e cobre, contidos nas cinzas de latão. Em ambas as situações, o intuito é selecionar condições operacionais que minimizem a presença de Fe, Co, Cd, Ni, Pb, Al e Si nos dois licores.

5.2.1 Avaliação termodinâmica da lixiviação com H₂SO₄

O H₂SO₄ é o agente lixiviante majoritariamente empregado na recuperação de zinco e cobre oriundos das cinzas de latão devido à elevada recuperação tanto de zinco (95%) como de cobre (90%, com adição de MnO₂) no licor, cinética de lixiviação favorável (em média, recuperação de 90% Zn com tempo de residência de 30 min e 80% de Cu com adição de agente oxidante e tempo de residência de 60 min) e baixo custo em comparação a outros reagentes ácidos, tais como: líquido iônico (hidrogeno sulfato de 1butil-3metil-imidazólio ([bmin]HSO₄), HNO₃ e HCl. O [bmin]HSO₄ demanda elevada concentração (em torno de 50% v/v) para maximizar a recuperação de Zn (99%) e elevado tempo de residência (4 h) em comparação ao H₂SO₄, podendo elevar os custos da lixiviação das cinzas de latão (MARTINS et al., 2020; MARTINS, 2017; AHMED et al., 2016, KILICARSLAN et al., 2014; TIMUR et al., 2000; BASIR e RABAH, 1999). O uso do HNO₃ visando a lixiviação das cinzas de latão é incomum e até a presente data não há relatos na literatura sobre a sua eficiência na recuperação de zinco e cobre das cinzas de latão. No entanto, o HNO3 já é utilizado, por exemplo, na recuperação de Zn, Cu, Pb e Ni oriundos de escória de fundição de chumbo (KIM et al., 2017) e de Cu e Pb oriundos de placas de circuito eletrônico (SOARES et al., 2017). Portanto, um estudo da lixiviação das cinzas de latão utilizando-se o ácido nítrico será avaliado em trabalhos futuros. O emprego do HCl nas cinzas de latão é inviável, nesse contexto, uma vez que contaminaria o licor com íons Cl⁻, prejudicando tanto a purificação do Zn, via extração por solventes, quanto sua eletrólise, como mencionado anteriormente no item 3.3.2. Uma vez que se almeja realizar a eletrorrecuperação do zinco oriundo das cinzas de latão em meio sulfato e, pelos motivos citados anteriormente, o H₂SO₄ foi selecionado para o estudo termodinâmico de lixiviação das cinzas de latão.

Dessa maneira, avaliou-se a espontaneidade das reações de lixiviação ácida sulfúrica das principais espécies presentes nas cinzas de latão em um intervalo de temperatura de 30 a 90°C. Verificou-se que as reações de lixiviação das espécies de zinco, representadas pelas equações 5.1 a 5.4, possuem valores negativos de ΔG^0 , denotando que a lixiviação de ZnO, Zn metálico e Zn₂SiO₄ é espontânea, possibilitando a solubilização de zinco para a fase aquosa. É importante observar que a lixiviação ácida sulfúrica do ZnO na presença de sílica (SiO₂) poderá resultar em formação de sílica gel (H₄SiO₄), conforme mostrado pela equação 5.3. A sílica gel é um composto gelatinoso e indesejável em licores de lixiviação, uma vez que prejudica a cinética de extração das espécies, a filtração da polpa e, ainda, pode dificultar etapas subsequentes de purificação da solução sulfúrica de zinco (KAZADI *et al.*, 2016; ZHANG *et al.*, 2016). De maneira similar, o Zn₂SiO₄ (silicato de zinco) reage espontaneamente com o H₂SO₄ contribuindo positivamente para a dissolução do zinco e, negativamente, devido à formação de sílica gel, conforme equação 5.4.

ZnO (s) + H₂SO₄ (aq) → ZnSO₄ (aq) + H₂O (l) (5.1)
-62,23 ≤
$$\Delta G^0$$
 (kJ) ≤ -58,66 para 30 ≤ T (°C) ≤ 90

Zn (s) + H₂SO₄ (aq) → ZnSO₄ (aq) + H₂ (g) (5.2)
-146,66 ≤
$$\Delta G^0$$
 (kJ) ≤ -145,74 para 30 ≤ T (°C) ≤ 90

ZnO (s) + H₂SO₄ (aq) + 1/2 SiO₂ (s) → ZnSO₄ (aq) + 1/2 H₄SiO₄ (aq) (5.3)
-56,17 ≤
$$\Delta G^0$$
 (kJ) ≤ -51,60 para 30 ≤ T (°C) ≤ 90

$$Zn_2SiO_4 (s) + 2 H_2SO_4 (aq) \rightarrow 2 ZnSO_4 (aq) + H_4SiO_4 (aq)$$
(5.4)
-78,69 $\leq \Delta G^0 (kJ) \leq$ -69,35 para 30 $\leq T (^{\circ}C) \leq$ 90

Em relação a lixiviação de espécies de cobre (reações 5.5, 5.7, 5.8 e 5.9), verificase que a lixiviação dos seus óxidos é espontânea ($\Delta G^0 < 0$), podendo propiciar a recuperação de cobre no licor. Em contrapartida, a reação de lixiviação de cobre metálico (5.6) das cinzas de latão usando-se ácido sulfúrico diluído não é espontânea ($\Delta G^0 > 0$), indicando uma possível presença desse metal no resíduo da lixiviação ácida sulfúrica. Isso ocorre em função do maior potencial de redução do cobre (+ 0,34 V) em comparação ao potencial de redução da água (E⁰ H₂O/H₂, veja Figura 26), sendo assim um processo não espontâneo (GENTIL, 2018). Já em meio aquoso contendo ácido sulfúrico muito concentrado (equação 5.7), sua dissolução é espontânea em decorrência da parte aniônica, SO₄²⁻, atuar como oxidante, propiciando a formação de SO₂ como produto, conforme evidenciado pela equação 5.7 (GENTIL, 2018). Dessa maneira, somente haverá lixiviação de Cu metálico em soluções muito concentradas de H₂SO₄ ou com adição de agentes oxidantes como MnO₂, oxigênio gasoso, etc (TIMUR *et al.*, 2000). É importante ressaltar que a lixiviação espontânea do Cu₂O (equação 5.8) resulta na obtenção de Cu metálico. Portanto, se o intuito é obter a máxima recuperação de Cu, deve-se utilizar uma solução ácida sulfúrica concentrada ou solução ácida sulfúrica diluída na presença de agente(s) oxidante(s) para essa finalidade. Semelhantemente aos compostos oxidados de zinco, as espécies CuO e Cu₂O reagem na presença de SiO₂ e H₂SO₄ em meio aquoso promovendo a geração espontânea de sílica gel no licor (equações 5.9 e 5.10). Conforme mostrado na Tabela 9, como os teores de Zn (50,1%), Cu (18,94%) e SiO₂ (14,83%) nas cinzas de latão são elevados, as reações representadas pelas equações 5.3, 5.4, 5.9 e 5.10 são passíveis de ocorrência durante a lixiviação das cinzas de latão.

CuO (s) + H₂SO₄ (aq) → CuSO₄ (aq) + H₂O (l) (5.5)
-43.29 ≤
$$\Delta G^0$$
 (kJ) ≤ -40.40 para 30 ≤ T (°C) ≤ 90

Cu (s) + H₂SO₄ (aq) → CuSO₄ (aq) + H₂ (g) (5.6)

$$\Delta G^0 \le 65,42 \text{ kJ para } T \ge 30^{\circ}\text{C e } \Delta G^0 \ge 64,27 \text{ kJ para } T \le 90^{\circ}\text{C}$$

$$-56,17 \le \Delta G^0 (kJ) \le -39,51$$
 para $30 \le T (^{\circ}C) \le 90$

Cu₂O (s) + H₂SO₄ (aq) → CuSO₄ (aq) + Cu (s) + H₂O (l) (5.8)
-23,44 ≤
$$\Delta G^0$$
 (kJ) ≤ -19,57 para 30 ≤ T (°C) ≤ 90

CuO (s) + H₂SO₄ (aq) + 1/2 SiO₂ (s) → CuSO₄ (aq) + 1/2 H₄SiO₄ (aq) (5.9)
-36,22 ≤
$$\Delta G^0$$
 (kJ) ≤ -33,33 para 30 ≤ T (°C) ≤ 90

Cu₂O (s) + H₂SO₄ (aq) + 1/2 SiO₂ (s) → CuSO₄ (aq) + Cu (s) + 1/2 H₄SiO₄ (aq) (5.10)
-70,29 ≤
$$\Delta G^0$$
 (kJ) ≤ -56,03 para 30 ≤ T (°C) ≤ 90

Em relação aos contaminantes, verifica-se que os óxidos Fe_2O_3 , Fe_3O_4 e NiO são lixiviados espontaneamente pela solução de H_2SO_4 (equações 5.11 a 5.13, respectivamente) possibilitando a contaminação do licor com os íons Fe^{2+} , Fe^{3+} e Ni²⁺. A presença das espécies de Fe na solução de zinco é indesejável, pois dificulta etapas posteriores de purificação do licor usando-se extração por solventes, uma vez que o ferro pode provocar o envenenamento do solvente formando complexos de alta estabilidade, além de prejudicar a eletrólise do zinco. Esse último fato ocorre em função dos íons de Fe diminuírem a eficiência de corrente de deposição do zinco, e consequentemente elevam o consumo energético dessa operação (LINS *et al.*, 2010). Já os íons de Ni²⁺ contidos na solução eletrolítica do zinco provocam decréscimo da eficiência de corrente e podem danificar a superfície do depósito de zinco, provocando o aparecimento de furos em decorrência da formação de uma pilha galvânica entre Ni e Zn. Como o potencial de redução do Ni (-0,23 V) é maior em comparação ao do Zn (-0,76 V), o Ni reduz e se deposita momentaneamente na superfície do depósito de zinco, enquanto o zinco metálico é redissolvido. Uma vez que as partículas de Ni possuem baixa adesão nessa superfície, essas partículas se desprendem e promovem a geração de furos no depósito (LIU *et al.*, 2012).

Fe₂O₃ (s) + 3 H₂SO₄ (aq) → Fe₂(SO₄)₃ (s) + 3 H₂O (l) (5.11)

$$\Delta G^0 \le -3,05 \text{ kJ para } T \ge 30^{\circ}\text{C e } \Delta G^0 \ge -31,43 \text{ kJ para } T \le 90^{\circ}\text{C}$$

$$Fe_{3}O_{4}(s) + 4 H_{2}SO_{4}(aq) \rightarrow Fe_{2}(SO_{4})_{3}(s) + FeSO_{4}(aq) + 4 H_{2}O(l)$$
(5.12)
$$\Delta G^{0} \leq -47,07 \text{ kJ para } T \geq 30^{\circ}C \text{ e } \Delta G^{0} \geq -69,27 \text{ kJ para } T \leq 90^{\circ}C$$

NiO (s) + H₂SO₄ (aq) → NiSO₄ (aq) + H₂O (l) (5.13)
-70,53 ≤
$$\Delta G^0$$
 (kJ) ≤ -66,17 para 30 ≤ T (°C) ≤ 90

Os óxidos de cobalto e cádmio presentes nas cinzas de latão podem ser lixiviados espontaneamente (equações 5.14, 5.15 e 5.16, respectivamente), uma vez que os valores da energia livre de Gibbs padrão de suas reações com o H₂SO₄ são negativos. Desse modo, o licor de lixiviação ácido poderá conter também os contaminantes $Co^{2+} e Cd^{2+}$. A presença de Co^{2+} na solução eletrolítica de Zn resulta em efeitos similares ao Ni²⁺, diminuindo a eficiência de corrente e danificando a superfície do depósito de zinco metálico (ADHIA, 1969). Os íons Cd²⁺ também prejudicam a eficiência de corrente de operação do zinco acarretando em elevado consumo energético e podem contaminar o depósito de zinco (FOULKES *et al.*, 1981; ADHIA, 1969).

CdO (s) + H₂SO₄ (aq) → CdSO₄ (aq) + H₂O (l) (5.16)
-85,11 ≤
$$\Delta G^0$$
 (kJ) ≤ -83,11 para 30 ≤ T (°C) ≤ 90

Em relação aos óxidos de Pb e Al (PbO, PbO₂ e Al₂O₃), verifica-se que suas reações de lixiviação com o ácido sulfúrico são espontâneas, podendo resultar na contaminação do licor com os íons Pb²⁺ e Al³⁺ (equações 5.17 a 5.19). Quando presente em solução eletrolítica, além de diminuir a eficiência de corrente de deposição do zinco, os íons de Pb²⁺ possuem alta taxa de deposição na superfície do depósito de zinco (HU e LIRON, 1992; ADHIA, 1969). Já os íons Al³⁺, por sua vez, aumentam a resistência do eletrólito, podendo dificultar a taxa de deposição do zinco (ANDRIANNE *et al.*, 1980).

PbO (s) + H₂SO₄ (aq) → PbSO₄ (aq) + H₂O (l) (5.17)

$$\Delta G^0 \le -73,97$$
 kJ para T $\ge 30^{\circ}$ C e $\Delta G^0 \ge -76,14$ kJ para T $\le 90^{\circ}$ C

PbO₂ (s) + H₂SO₄ (aq) → PbSO₄ (aq) + 1/2 O₂ (g) + H₂O (l) (5.18)

$$\Delta G^0 \le -77,15 \text{ kJ para } T \ge 30^{\circ}\text{C e } \Delta G^0 \ge -93,07 \text{ kJ para } T \le 90^{\circ}\text{C}$$

Al₂O₃ (s) + 3 H₂SO₄ (aq) → Al₂(SO₄)₃ (aq) + 3 H₂O (l) (5.19)
-98,20 ≤
$$\Delta G^0$$
 (kJ) ≤ -73,80 para 30 ≤ T (°C) ≤ 90

Analisando a energia livre de Gibbs padrão de todas essas reações, infere-se que apenas Cu metálico, desde que se utilize solução ácida sulfúrica diluída, não seria lixiviado ($\Delta G^0 > 0$) na faixa de temperatura de 30 a 90°C e seria a principal espécie contida no resíduo de lixiviação das cinzas de latão. Um licor impuro de Zn e Cu contendo Fe, Ni, Cd, Co, Pb e Al, seria passível de obtenção, uma vez que a reação de lixiviação das substâncias portadoras dessas espécies é espontânea ($\Delta G^0 < 0$). É importante ressaltar que a presença de Cu durante a eletrólise do Zn provoca a redissolução do Zn depositado, contamina o produto e corrói a superfície catódica (ADHIA, 1969). Portanto, a concentração de cobre e desses contaminantes na solução eletrolítica do zinco deve atingir as concentrações mínimas mostradas na Tabela 10 para minimizar seus efeitos nocivos durante a eletrólise de zinco. Isso pode ser realizado nas etapas de lixiviação e de tratamento de purificação do licor de zinco utilizando-se, por exemplo, as técnicas precipitação, cementação e extração por solventes (MARTINS *et al.*, 2020; MARTINS, 2017; AHMED *et al.*, 2016; SINHA *et al.*, 2016; AHMED *et al.*, 2011).

| Elementos | Concentrações permissíveis na solução de eletrólise do zinco (mg/L) | | | | | |
|-----------|---|--|--|--|--|--|
| Cu | < 0,08 | | | | | |
| Fe | < 0,04 | | | | | |
| Ni | < 0,05 | | | | | |
| Cd | < 1,3 | | | | | |
| Co | < 0,1 | | | | | |
| Pb | < 1,0 | | | | | |
| Al | < 1,0 | | | | | |

Tabela 10: Concentrações mínimas dos principais contaminantes na eletrólise do zinco (FOSNACHT e O'KEEFE, 1983; ADHIA, 1969)

5.2.2 Estudo de diagramas Eh x pH para lixiviação com H₂SO₄

Os diagramas Eh-pH para o sistema Zn-Cu-H2O, em diferentes níveis de temperatura (30, 60 e 90°C) a 1 atm, estão apresentados na Figura 26. De maneira geral, verifica-se que os metais de interesse, Zn e Cu, podem ser lixiviados em solução ácida obtendo-se, assim, suas respectivas formas catiônicas Zn²⁺ e Cu²⁺ na região de estabilidade da água. Uma vez que a região de estabilidade do Cu^{2+} (0,34 \leq Eh (V) \leq 2,5 para $-2,0 \le pH \le 4,1$ em $30 \le T(^{\circ}C) \le 90$) é menor em comparação à do Zn^{2+} (-0,76 \le Eh (V) ≤ 2.5 para $-2.0 \leq pH \leq 5.7$ em $30 \leq T(^{\circ}C) \leq 90$), torna-se possível, teoricamente, dissolver seletivamente o zinco em detrimento ao cobre (área hachurada em cor preta), assim como obter essas duas espécies simultaneamente (área hachurada em cor azul) no licor sulfúrico das cinzas de latão, conforme mostrado na Figura 26. Para T = 30°C (Figura 26(a)), a região de estabilidade do Zn^{2+} encontra-se em -0,76 \leq Eh (V) \leq 2,5 para $-2.0 \le pH \le 5.7$ e a do Cu²⁺ majoritariamente em $0.34 \le Eh (V) \le 2.5$ para $-2.0 \le pH \le 10^{-2}$ 4,1. Aumentando o nível de temperatura para 60°C (Figura 26(b)), o intervalo de pH da região de estabilidade termodinâmica de Zn^{2+} é reduzido para -2,0 \leq pH \leq 4,8, enquanto o de Cu²⁺ para $-2,0 \le pH \le 3,6$. Prosseguindo com a elevação da temperatura para 90°C, a faixa de pH das áreas estáveis de Zn²⁺ e Cu²⁺ são novamente reduzidas. Zn²⁺ passou a ser estável no intervalo $-2.0 \le pH \le 4.8$ e Cu²⁺ em $-2.0 \le pH \le 3.2$. Portanto, a elevação da temperatura diminui a faixa de pH operacional de recuperação de zinco e cobre. Baseando-se nessas informações, a lixiviação seletiva do zinco das cinzas de latão em detrimento ao cobre corresponde as áreas das regiões hachuradas em cor preta que se encontram em: (i) $H_2O/H_2 \le Eh$ (V) ≤ 0.34 em $-2.0 \le pH \le 5.7$ e $H_2O/H_2 \le Eh$ (V) \le

O₂/H₂O em 4,1 ≤ pH ≤ 5,7 para T = 30°C, (ii) H₂O/H₂ ≤ Eh (V) ≤ 0,34 em -2,0 ≤ pH ≤ 4,8 e H₂O/H₂ ≤ Eh (V) ≤ O₂/H₂O para 3,6 ≤ pH ≤ 4,8 para T = 60°C e (iii) H₂O/H₂ ≤ Eh (V) ≤ 0,34 em -2,0 ≤ pH ≤ 4,3 e H₂O/H₂ ≤ Eh (V) ≤ O₂/H₂O em 3,2 ≤ pH ≤ 4,3 para T = 90°C. Já as regiões de estabilidade termodinâmica para lixiviar zinco e cobre simultaneamente das cinzas de latão (área hachuradas em cor azul) situam-se em: (i) 0,34 e Cu²⁺/Cu₂O ≤ Eh (V) ≤ O₂/H₂O em -2,0 ≤ pH ≤ 4,1 para T = 30°C, (ii) 0,34 e Cu²⁺/Cu₂O ≤ Eh (V) ≤ O₂/H₂O em -2,0 ≤ pH ≤ 3,6 para T = 60°C e (iii) 0,34 e Cu²⁺/Cu₂O ≤ Eh (V) ≤ O₂/H₂O em -2,0 ≤ pH ≤ 3,6 para T = 90°C.



Figura 26: Diagramas Eh-pH para o sistema Zn-Cu-H₂O em diferentes níveis de temperatura (a) 30°C, (b) 60° C e (c) 90°C a 1 atm.

Na Figura 27, é apresentado o diagrama Eh x pH para o sistema Zn-Si-H₂O. Podese constatar que a região de estabilidade termodinâmica da sílica gel (H₄SiO₄) é bastante ampla e está compreendida em H₄SiO₄/Si \leq Eh (V) \leq Zn₂SiO₄/H₄SiO₄ para 3,5 \leq pH \leq 11 e H4SiO4/Si \leq Eh (V) \leq 2,5 para -2,0 \leq pH \leq 3,5 em 30 \leq T (°C) \leq 90. A sílica gel, conforme mencionado no item 5.2.1, é um composto gelatinoso, que pode blindar as partículas das cinzas de latão, e, consequentemente, dificultar o escoamento do licor durante a sua filtração. Além disso, a sua presença no licor de lixiviação pode aumentar a viscosidade da polpa, diminuir a cinética de lixiviação e dificultar etapas subsequentes de purificação da solução de Zn e/ou Cu usando-se as técnicas de extração por solventes, troca iônica e eletrólise (KAZADI et al., 2016; ZHANG et al., 2016). Conforme mostrado na Figura 27(a), para T = 30°C, o valor do pH de transição Zn^{2+}/Zn_2SiO_4 ou H₄SiO₄/Zn₂SiO₄ é 3.5 e a região de estabilidade termodinâmica do zinco catiônico situase em $-0.76 \le \text{Eh}$ (V) ≤ 2.5 para $-2.0 \le \text{pH} \le 3.5$. Elevando-se a temperatura para 60 e 90°C (Figuras 27(b) e (c), respectivamente), o pH de transição Zn²⁺/Zn₂SiO₄ ou H₄SiO₄/Zn₂SiO₄ é reduzido para 3,0 e 2,5, respectivamente. Além disso, nota-se uma diminuição na faixa de pH da região de estabilidade conjunta de Zn²⁺ e H₄SiO₄ para -2.0 \leq pH \leq 3,0 e -2,0 \leq pH \leq 2,5, respectivamente. Portanto, infere-se que a elevação de temperatura reduz a região de estabilidade termodinâmica da sílica gel, assim como à do Zn^{2+} . No entanto, a presença de sílica gel tanto no licor de lixiviação seletiva do zinco em detrimento ao cobre quanto no licor de lixiviação simultânea de zinco e cobre das cinzas de latão é passível de ocorrência, uma vez que a região de estabilidade termodinâmica da sílica gel está sobre a área hachurada em cor preta (Figuras 26 e 27) e sobre a área hachurada em cor azul (Figura 26). Dessa maneira, a sílica gel poderia contaminar ambos os licores. Conforme comentado no item 5.2.1, os elevados teores de Zn (50,1%), Cu (18,94%) e SiO₂ (14,83%) (Tabela 9) contidos nas cinzas de latão podem propiciar de forma significativa a presença desse composto gelatinoso no licor. Portanto, deve-se adotar condições operacionais que minimizem a presença da sílica gel nas soluções de lixiviação das cinzas de latão. De acordo com ZHANG et al. (2016), a formação de sulfatos hidratados favorecem a desidratação da sílica gel, minimizando sua concentração em licores ácidos. O ZnO é a principal fase portadora de Zn nas cinzas de latão (Figura 25) e o produto de sua lixiviação com H₂SO₄ é ZnSO₄ (equações 5.1 e 5.3). Esse composto é higroscópico, portanto, suas ligações com as moléculas de água são favorecidas, obtendo-se sulfato de zinco hidratado ($ZnSO_4.nH_2O$, em que n = 1, 6 ou 7). Isso significa que, teoricamente, a concentração de sílica gel no licor das cinzas de latão em estudo seria

reduzida pela formação de ZnSO₄.nH₂O. A concentração de ácido sulfúrico empregado também influencia na geração de sílica gel. Conforme mencionado no trabalho de ZHANG *et al.* (2016), concentrações de ácido sulfúrico maiores que 30% v/v diminuíram a quantidade de moléculas de H₂O disponíveis para a formação da sílica gel.



Figura 27: Diagramas Eh-pH para o sistema Zn-Si-H₂O em diferentes níveis de temperatura (a) 30°C, (b) 60° C e (c) 90°C a 1 atm.

Em relação aos outros principais contaminantes contidos nas cinzas de latão, optou-se pela construção de seus diagramas Eh x pH na presença de Zn e Cu com o intuito de facilitar a identificação de valores de pH e Eh almejando-se a lixiviação seletiva de Zn e/ou Cu em menores concentrações de Fe, Ni, Co, Cd, Pb e Al. Dessa maneira, na Figura 28, é apresentado o diagrama Eh x pH para o sistema Zn-Cu-Fe-Ni-H₂O. De maneira geral, assim como Zn e Cu, Fe e Ni podem ser dissolvidos em suas formas catiônicas Fe²⁺, Fe³⁺ e Ni²⁺ em solução ácida na região de estabilidade termodinâmica da água. A região de estabilidade do Ni²⁺ está contida no intervalo $-0.25 \le \text{Eh}(\text{V}) \le 2.5$ para $-2.0 \le$ pH \leq 7,7 em 30 \leq T(°C) \leq 90. Para o Fe, há predominância de Fe²⁺ nas regiões situadas em -0,44 \leq Eh (V) \leq 0,77 para -2,0 \leq pH \leq Fe²⁺/Fe₂O₃ e Fe²⁺/Fe₃O₄, e de Fe³⁺ em -0,77 \leq Eh (V) ≤ 2.5 para pH $-2.0 \leq$ pH ≤ 0.8 em $30 \leq$ T(°C) ≤ 90 . Baseando-se nessas informações, infere-se que a lixiviação das cinzas de latão em condições oxidantes, propicia a formação de Fe³⁺ (-0,77 V \leq Eh (V) \leq O₂/H₂O para 0,0 \leq pH \leq 0,8). O consumo dos íons H⁺ para extrair zinco e cobre, nessa condição, acarreta em um aumento de pH do licor e consequente precipitação majoritária de Fe³⁺ da solução (KUKURUGYA et al., 2015), o que facilitaria etapas posteriores de purificação do licor, minimizando os efeitos negativos desse metal na eletrólise do zinco. O aumento de temperatura provocou expansão das regiões termodinamicamente estáveis de Fe₂O₃, Fe₃O₄ e NiO reduzindo as regiões das espécies catiônicas Fe^{2+} , Fe^{3+} e Ni²⁺. Para T = 30°C (Figura 28(a)), a região de estabilidade do Ni²⁺ se situa em -0,25 \leq Eh (V) \leq 2,5 para -2,0 \leq pH \leq 7,7 e a do Fe³⁺ em $0.77 \le \text{Eh}(V) \le 2.5$ para $-2.0 \le \text{pH} \le 0.8$. Elevando-se a temperatura para 60°C (Figura 28(b)), o intervalo de pH da região de estabilidade termodinâmica de Ni²⁺ é reduzido para $-2,0 \le pH \le 7,0$ e o de Fe³⁺ para $-2,0 \le pH \le 0,4$. Prosseguindo com o aumento para 90°C, a faixa de pH das áreas estáveis de Ni²⁺ e Fe³⁺ são novamente reduzidas. Ni²⁺ passou a ser estável no intervalo $-2.0 \le pH \le 6.2$ e Fe³⁺ em $-2.0 \le pH \le 0.1$. A região de estabilidade de Fe²⁺ compreendida em -0,44 \leq Eh (V) \leq 0,77 para -2,0 \leq pH \leq Fe²⁺/Fe₂O₃ e Fe²⁺/Fe₃O₄, também é diminuída, pois as retas de transição Fe²⁺/Fe₂O₃ e Fe²⁺/Fe₃O₄ são deslocadas para menores valores de pH conforme a temperatura é aumentada. Pode-se inferir que podem ser realizadas lixiviação seletiva de Zn em detrimento ao Cu e Fe e lixiviação simultânea de Zn e Cu em detrimento ao Fe. A região de seletividade de Zn em relação ao cobre e ferro está majoritariamente localizada em (área hachurada em cor preta com preenchimento cinza): (i) $Fe^{2+}/Fe_2O_3 \le Eh$ (V) $\le O_2/H_2O$ em 4,1 $\le pH \le 5,7$ para T = 30° C, (ii) $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_2\text{O}_3 \leq \text{Eh}$ (V) $\leq \text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ em $3.6 \leq \text{pH} \leq 4.8$ para T = 60°C e (iii) $Fe^{2+}/Fe_2O_3 \le Eh (V) \le O_2/H_2O \text{ em } 3, 2 \le pH \le 4,3 \text{ para } T = 90^{\circ}C.$ Como a concentração

de H₂SO₄ nessa faixa de pH está entre 10^{-3} e 10^{-5} M ($30 \le T(^{\circ}C) \le 90$), espera-se menores concentrações de zinco no licor, sendo mandatória a lixiviação das cinzas de latão em estágios sequenciais, com o intuito de maximizar a extração do zinco em detrimento ao ferro, e facilitar etapas posteriores de purificação do licor (precipitação e extração por solventes). É importante destacar, também, a presença de Zn contido no Zn₂SiO₄, que é lixiviado somente em pH \leq 3,5, 3,0 e 2,5 para 30, 60 e 90°C respectivamente (Figura 27). Para que o Zn presente no silicato seja lixiviado, haverá contaminação de Fe²⁺ ou Fe³⁺ (a depender do Eh aplicado) no licor da lixiviação seletiva de Zn, uma vez que parte da região de estabilidade termodinâmica do Zn₂SiO₄ encontra-se sobre a área hachurada em cor preta preenchida em cinza. Caso opte-se pela lixiviação seletiva do zinco em relação ao Cu e Fe, parte do zinco, contido no Zn₂SiO₄, presente nas cinzas de latão deixaria de ser lixiviado e seria obtido no resíduo. Por outro lado, a região de estabilidade termodinâmica para lixiviar simultaneamente zinco e cobre das cinzas de latão seletivamente ao Fe situa-se em (área hachurada em cor azul com preenchimento amarelo): (i) $Fe^{2+}/Fe_2O_3 e Cu^{2+}/Cu_2O \le Eh (V) \le O_2/H_2O em 0.8 \le pH \le 4.1$ para T = 30°C (ii) Fe²⁺/Fe₂O₃ e Cu²⁺/Cu₂O \leq Eh (V) \leq O₂/H₂O em 0,4 \leq pH \leq 3,6 para T = 60°C e (iii) $Fe^{2+}/Fe_2O_3 e Cu^{2+}/Cu_2O \le Eh (V) \le O_2/H_2O em 0, 1 \le pH \le 3,2$ para T = 90°C. Isso indica que, diferentemente do caso anterior, há a possibilidade de todo zinco presente no silicato ser lixiviado sem haver contaminação por Fe no licor. Case opte-se por condições operacionais em que há maior concentração de H₂SO₄ (-2.0 \leq pH \leq Fe³⁺/Fe₂O₃), poderá haver contaminação por Fe²⁺ (H₂O/H₂ \leq Eh (V) \leq 0,77) ou Fe³⁺ (0,77 \leq Eh (V) \leq O₂/H₂O). Os íons de Ni²⁺, por sua vez, poderão contaminar o licor seletivo de Zn, assim como o licor de lixiviação simultânea de Zn e Cu.



Figura 28: Diagramas Eh-pH para o sistema Zn-Cu-Fe-Ni-H₂O em diferentes níveis de temperatura (a) 30°C, (b) 60°C e (c) 90°C a 1 atm.

Na Figura 29, está mostrado o diagrama Eh x pH para o sistema Zn-Cu-Cd-Co-H₂O. Pode-se constatar que há possibilidade de dissolução dos óxidos de Cd e Co resultando na presença dos cátions Cd²⁺e Co²⁺ na região de estabilidade termodinâmica da água em solução ácida. Cd^{2+} tem sua estabilidade compreendida no intervalo -0.40 < Eh (V) $\leq 2,5$ para $-2,0 \leq pH \leq 9,3$ em $30 \leq T(^{\circ}C) \leq 90$. Já a predominância de Co²⁺ ocorre em $-0.27 \le \text{Eh}(V) \le 1.82$ para $-2.0 \le \text{pH} \le Co^{2+}/Co_3O_4$, em $30 \le T(^{\circ}C) \le 90$. O efeito do aumento de temperatura de 30 para 90°C é similar aos das Figura 26, 27 e 28, obtendose um aumento das regiões de estabilidade termodinâmica dos óxidos metálicos CdO, CoO e Co₃O₄, resultando em diminuição das regiões de estabilidade termodinâmicas espécies catiônicas, $Cd^{2+} e Co^{2+}$. Para T = 30°C (Figura 29(a)), a região de estabilidade do Cd²⁺ se situa em -0,40 \leq Eh (V) \leq 2,5 para -2,0 \leq pH \leq 9,3. Aumentando-se a temperatura para 60°C e 90°C (Figuras 29(b) e 29(c)), a faixa de pH da região estável de Cd^{2+} é reduzida para $-2.0 \le pH \le 8.5$ e $-2.0 \le pH \le 8.0$, respectivamente. As espécies de Co²⁺ também possuem suas faixas reduzidas conforme a temperatura é aumentada, visto que as transições Co²⁺/Co₃O₄ e Co²⁺/CoO são deslocadas para menores valores de pH (Figura 29). A região hachurada em cor preta com preenchimento em cor roxa corresponde a área de lixiviação seletiva de zinco em relação ao Cu e Co e ocorre em: (i) $Co^{2+}/Co_3O_4 \le Eh$ (V) $\le O_2/H_2O$ em 4,1 $\le pH \le 5,7$ para T = 30°C, (ii) $Co^{2+}/Co_3O_4 \le Eh$ $(V) \le O_2/H_2O$ em 3,6 $\le pH \le 4,8$ para T = 60°C, e (iii) $Co^{2+}/Co_3O_4 \le Eh$ (V) $\le O_2/H_2O$ em $3,2 \le pH \le 4,3$ para T = 90°C. Nota-se que essa região é bastante estreita, o que dificultaria, em termos operacionais, a manutenção de pH e Eh fixos dentro desse intervalo. Similarmente ao Fe (Figura 28), essa região também está situada em valores de pH maiores que o da transição Zn^{2+}/Zn_2SiO_4 em $30 \le T(^{\circ}C) \le 90$, consequentemente desfavorecendo a lixiviação do Zn₂SiO₄, o que acarretaria em presença de zinco no resíduo da lixiviação. Assim como Ni²⁺, os íons de Cd²⁺ podem contaminar tanto o licor de lixiviação seletiva de zinco quanto o licor de lixiviação simultânea de zinco e cobre das cinzas de latão, uma vez que a região de estabilidade desse cátion está sobrepondo as regiões estáveis termodinamicamente tanto do Zn2+ quanto do Cu2+ na região de estabilidade termodinâmica da água.



Figura 29: Diagramas Eh-pH para o sistema Zn-Cu-Cd-Co-H₂O em diferentes níveis de temperatura (a) 30° C, (b) 60° C e (c) 90° C a 1 atm.

Os diagramas Eh x pH do sistema Zn-Cu-Pb-Al-H₂O estão mostrados na Figura 30. Verifica-se que é possível a dissolução dos óxidos de Pb e Al, assim como das suas fases metálicas obtendo-se as formas catiônicas Pb2+ e Al3+ em solução ácida no interior da região de estabilidade termodinâmica da água. Pb²⁺ tem sua estabilidade compreendida no intervalo -0,13 \leq Eh (V) \leq Pb^{2+}/PbO_2 para -2,0 \leq pH \leq 6,2 em 30 \leq T(°C) \leq 90. Já a predominância de Al³⁺ ocorre em -1.66 < Eh (V) < 1.82 para -2.0 < pH < 3.6 em 30 < $T(^{\circ}C) \leq 90$. É importante mencionar a possibilidade de precipitação parcial de Pb²⁺ sob a forma de PbSO4 em decorrência da baixa solubilidade desse composto (RAO et al., 2019), reduzindo, dessa maneira, a concentração de Pb no licor de Zn e/ou Cu oriundo das cinzas de latão. Avaliando-se a influência da temperatura, observa-se uma expansão da região de estabilidade termodinâmica dos óxidos PbO, PbO₂ e Al₂O₃ concomitantemente com uma diminuição das regiões de estabilidade termodinâmica correspondentes as espécies PbOH⁺ e Al³⁺. Para a temperatura de 30°C (Figura 30(a)), a região de estabilidade do PbOH⁺ se situa em Pb/PbOH⁺ \leq Eh (V) \leq PbOH⁺/PbO₂ para 6,2 \leq pH \leq 8,7 e a do Al³⁺ em -1.66 \leq Eh (V) \leq 2.5 para -2.0 \leq pH \leq 3.6. Elevando-se a temperatura para 60°C (Figura 30(b)), o intervalo de pH da região de estabilidade termodinâmica de PbOH⁺ é reduzido para $6,2 \le pH \le 7,5$ e o de Al³⁺ é reduzido para $-2,0 \le pH \le 3,0$. Prosseguindo com o aumento para 90°C (Figura 30(c)), as faixas de pH das zonas estáveis de PbOH⁺ e Al³⁺ são novamente reduzidas. PbOH⁺ é estável no intervalo $6,2 \le pH \le 6,5$ e Al³⁺ em - $2,0 \le pH \le 2,5$. Contrariamente, a região de estabilidade termodinâmica dos cátions Pb²⁺ não foi alterada pelo aumento de temperatura permanecendo em $-0.13 \le Eh$ (V) \le Pb^{2+}/PbO_2 para $-2,0 \le pH \le 6,2$. Baseando-se nessas informações, verifica-se a presença de regiões de lixiviação seletiva do Zn em detrimento ao Cu, Pb e Al e lixiviação simultânea de Zn e Cu em detrimento ao Al. A região de estabilidade termodinâmica para lixiviar Zn em detrimento ao Cu e Al se situa majoritariamente em $H_2O/H_2 \le Eh (V) \le$ O₂/H₂O para os intervalos (áreas hachuradas em cor preta com preenchimentos laranja e rosa): (i) $4,1 \le pH \le 5,7$ a 30°C, (ii) $3,6 \le pH \le 4,8$ a 60°C e (iii) $3,2 \le pH \le 4,3$. No entanto, assim como para o Fe₂O₃ e Co₃O₄, a região de estabilidade do Al₂O₃ encontra-se em valores de pH maiores que o da transição Zn^{2+}/Zn_2SiO_4 (pH = 3,5, 3,0 e 2,5 em 30, 60 e 90°C, respectivamente), indicando que o zinco contido na forma de silicato (Zn₂SiO₄) não é lixiviado e deve-se concentrar no resíduo. A região de lixiviação seletiva de Zn em relação ao Cu, Al e Pb situa-se em $H_2O/H_2 \le Eh (V) \le Pb/Pb^{2+}$ (área hachurada em cor preta com preenchimento rosa) para os intervalos: (i) $3.6 \le pH \le 5.7$ a 30°C, (ii) $3.6 \le pH$ \leq 4,8 a 60°C e (iii) 3,6 \leq pH \leq 4,3. É possível perceber que, assim como para a região seletiva ao Co (Figura 29), essa região é muito estreita (Figura 30) o que traria dificuldades operacionais na manutenção de pH e Eh fixos para lixiviação seletiva do Zn em relação ao Pb. A lixiviação simultânea de Zn e Cu em detrimento ao Al está localizada em Cu²⁺/Cu₂O \leq Eh (V) \leq O₂/H₂O (área hachurada em cor azul com preenchimento em cor azul claro) nos intervalos: (i) 3,6 \leq pH \leq 4,1 a 30°C, (ii) 3,0 \leq pH \leq 3,6 a 60°C e (iii) 2,5 \leq pH \leq 3,2 a 90°C. Percebe-se que essa região também é bastante estreita, reduzindo a possibilidade de obtenção de um licor isento de Al, pela dificuldade de manutenção do pH e Eh no interior dessa região. Os valores de pH da região hachurada em cor azul de preenchimento azul claro encontram-se acima dos valores de pH da transição Zn²⁺/Zn₂SiO₄, acarretando possivelmente na presença de Zn₂SiO₄ no resíduo da lixiviação. Então, caso opte-se por lixiviar todo o zinco presente nas cinzas, haverá Pb²⁺ e Al³⁺ como contaminantes nos licores da lixiviação seletiva de Zn em detrimento ao Cu e simultânea de Zn e Cu.



Figura 30: Diagramas Eh-pH para o sistema Zn-Cu-Pb-Al-H₂O em diferentes níveis de temperatura (a) 30°C, (b) 60°C e (c) 90°C a 1 atm.

Analisando de maneira conjunta as interseções das áreas hachuradas de seletividade dos diagramas mostrados nas Figuras 26 a 30, verifica-se que há teoricamente quatro regiões de lixiviação seletiva de zinco em detrimento ao cobre e três de lixiviação simultânea de zinco e cobre: (I) lixiviação de Zn seletiva ao Cu, (II) lixiviação de Zn seletiva a Cu, Fe e Al, (III) lixiviação de Zn seletiva a Cu, Fe, Al e Co, (IV) lixiviação de Zn seletiva a Cu, Al e Pb, (V) lixiviação simultânea de Zn e Cu, (VI) lixiviação simultânea de Zn e Cu seletiva ao Fe, (VII) lixiviação simultânea de Zn e Cu seletiva a Fe e Al. As regiões de interseção ótimas de lixiviação de zinco e cobre das cinzas de latão encontramse mostradas na Figura 31, na qual cada preenchimento corresponde a uma região ótima e as áreas hachuradas correspondem à interseção entre as regiões ótimas.



Figura 31: Diagramas Eh-pH das regiões operacionais ótimas de lixiviação ácida em diferentes níveis de temperatura (a) 30°C, (b) 60°C e (c) 90°C a 1 atm.

A lixiviação de Zn seletiva ao Cu (região I na Figura 31) possui uma faixa amplificada de pH e Eh correspondente a $H_2O/H_2 \le Eh (V) \le 0.34$ em $-2.0 \le pH \le 3.5$ para T = 30°C, $H_2O/H_2 \le Eh (V) \le 0.34$ em $-2.0 \le pH \le 3.0$ para T = 60°C e $H_2O/H_2 \le Eh$ $(V) \le 0.34$ em $-2.0 \le pH \le 2.5$ para T = 90°C. Nessa situação, observa-se que, como os valores de pH estão abaixo da transição Zn²⁺/Zn₂SiO₄, o licor de lixiviação poderia conter, teoricamente, todo o zinco presente nas cinzas. Entretanto, há a possibilidade de contaminação por Fe, Ni, Cd, Co, Pb e Al. Logo, ao se optar pela lixiviação na região I, é dada maior importância à máxima recuperação de zinco em comparação à obtenção de um licor com menor teor de impurezas.

A lixiviação de Zn seletiva ao Cu, Fe e Al (região II na Figura 31) corresponde à interseção das regiões de seletividade do Zn em relação a Cu e Fe (área hachurada de cor preta com preenchimento cinza, Figura 28) e do Zn em relação a Cu e Al (áreas hachuradas de cor preta com preenchimento laranja e rosa, Figura 30). A faixa de pH e Eh está predominantemente localizada em Fe²⁺/Fe₂O₃ \leq Eh (V) \leq O₂/H₂O em 4,1 \leq pH \leq 5,7 para T = 30°C, Fe²⁺/Fe₂O₃ \leq Eh (V) \leq O₂/H₂O em 3,6 \leq pH \leq 4,8 para T = 60°C e Fe²⁺/Fe₂O₃ \leq Eh (V) \leq O₂/H₂O em 3,2 \leq pH \leq 4,3 para T = 90°C. Devido à baixa concentração de ácido sulfúrico, essa região demanda operações estagiadas para maximizar a dissolução de zinco. Vale destacar que nessa condição, parte do zinco não será passível de recuperação, uma vez que a região de operação encontra-se na zona de estabilidade de Zn₂SiO₄ e, portanto, o zinco presente nesse silicato não seria lixiviado. Há também possibilidade de contaminação do licor por Ni, Cd, Co e Pb. Portanto, na região II, ao contrário da região I, prioriza-se a obtenção de um licor com menores concentrações de impurezas em detrimento da máxima recuperação de zinco das cinzas de latão.

A lixiviação do Zn seletiva a Cu, Fe, Al e Co (região III) é representada pela interseção da região II com a área hachurada em cor preta com preenchimento roxo (Figura 29). A faixa de pH e Eh correlacionada a essa condição está localizada no seguinte intervalo: $\text{Co}^{2+}/\text{Co}_3\text{O}_4 \leq \text{Eh}$ (V) $\leq \text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ em 4,1 \leq pH \leq 5,7 para T = 30°C, Co²⁺/Co₃O₄ \leq Eh (V) $\leq \text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ em 3,6 \leq pH \leq 4,8 para T = 60°C e Co²⁺/Co₃O₄ \leq Eh (V) $\leq \text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ em 3,2 \leq pH \leq 4,3 para T = 90°C. Entretanto, nota-se que essa região é muito estreita, o que tornaria difícil, em termos operacionais, a manutenção de pH e Eh fixos dentro dessa área. Dessa forma, a região III pode ser desconsiderada por ser inviável operacionalmente.

A lixiviação de Zn seletiva a Cu, Al e Pb (região IV), por sua vez, consiste na área hachurada de cor preta com preenchimento rosa na Figura 30. O intervalo de pH e Eh consiste em H₂O/H₂ \leq Eh (V) \leq Pb/Pb²⁺ em 3,6 \leq pH \leq 5,7 para T = 30°C, H₂O/H₂ \leq Eh (V) \leq Pb/Pb²⁺ em 3,6 \leq pH \leq 4,8 para T = 60°C e H₂O/H₂ \leq Eh (V) \leq Pb/Pb²⁺ em 3,6 \leq pH \leq 4,8 para T = 60°C e H₂O/H₂ \leq Eh (V) \leq Pb/Pb²⁺ em 3,6 \leq pH \leq 4,3 para T = 90°C. Verifica-se que, similarmente a região III, trata-se de uma região muito estreita, o que a torna pouco interessante operacionalmente.

A lixiviação simultânea de Zn e Cu (região V na Figura 31) compreende um extenso intervalo de pH e Eh correspondente a 0,34 e Cu²⁺/Cu₂O \leq Eh (V) \leq O₂/H₂O em -2,0 \leq pH \leq 3,5 para T = 30°C, 0,34 e Cu²⁺/Cu₂O \leq Eh (V) \leq O₂/H₂O em -2,0 \leq pH \leq 3,0 pata T = 60°C e 0,34 e Cu²⁺/Cu₂O \leq Eh (V) \leq O₂/H₂O em -2,0 \leq pH \leq 2,5 para T = 90°C. Assim, como observado para a região I, a condição de acidez dessa região, também está contida em valores de pH menores que o pH da transição Zn²⁺/Zn₂SiO₄ para 30 \leq T (°C) \leq 90. Dessa forma, haverá, possivelmente, lixiviação total do zinco presente nas cinzas de latão. Vale destacar também que é priorizada nessa condição a máxima recuperação de zinco em detrimento à obtenção de um licor com menor teor de impurezas, visto que há possibilidade de contaminação por Fe, Ni, Cd, Co, Pb e Al. É importante mencionar que a região VI está dentro do intervalo correspondente a V, podendo assim haver precipitação ou não lixiviação de Fe na condição V dependendo dos valores operacionais de pH e Eh.

A região de lixiviação simultânea de Zn e Cu seletiva ao Fe (região VI na Figura 31) corresponde à parte da região V em que não ocorre lixiviação do Fe. Sua faixa de Eh e pH se encontra em Fe²⁺/Fe₂O₃ e Cu²⁺/Cu₂O \leq Eh (V) \leq O₂/H₂O em 0,8 \leq pH \leq 3,5 para T = 30°C, Fe²⁺/Fe₂O₃ e Cu²⁺/Cu₂O \leq Eh (V) \leq O₂/H₂O em 0,4 \leq pH \leq 3,0 para T = 60°C e Fe²⁺/Fe₂O₃ e Cu²⁺/Cu₂O \leq Eh (V) \leq O₂/H₂O em 0,1 \leq pH \leq 2,5 para T = 90°C. Diferentemente da condição II, a região VI está situada em valores de pH menores que o da transição Zn²⁺/Zn₂SiO₄ indicando que haverá possivelmente lixiviação total do zinco sem a presença de Fe como contaminante no licor.

A lixiviação simultânea de Zn e Cu seletiva a Fe e Al (região VII) consiste na área hachurada em cor azul de preenchimento azul claro na Figura 30. A sua faixa de pH e Eh consiste em Cu²⁺/Cu₂O \leq Eh (V) \leq O₂/H₂O em 3,6 \leq pH \leq 4,1 para T = 30°C, Cu²⁺/Cu₂O \leq Eh (V) \leq O₂/H₂O em 3,0 \leq pH \leq 3,6 para T= 60°C e Cu²⁺/Cu₂O \leq Eh (V) \leq O₂/H₂O em 2,5 \leq pH \leq 3,2 para T = 90°C. É notável que se trata de uma região de alta seletividade como se verificou na região II. Porém, além do similar problema da lixiviação parcial de

zinco, a região VII é estreita e pode ocasionar dificuldades na manutenção de pH e Eh fixos. A operação estagiada também se faz necessária para que se maximize a dissolução do zinco. Devido a essas adversidades, essa região é pouco interessante operacionalmente e, portanto, pode ser desconsiderada.

As condições operacionais ótimas de lixiviação ácida com H_2SO_4 das cinzas de latão, que consistem nas regiões I, II, V e VI (Figura 31), encontram-se sumarizadas na Tabela 11.

| Regiões | | | Temperatura (°C) | | | | | | |
|---|------------|--|------------------|--|------------|--|--|--|--|
| operacionais | 30 | | | 60 | 90 | | | | |
| ótimas para recuperação metálica | рН | Eh (V) | рН | Eh (V) | рН | Eh (V) | | | |
| Lixiviação seletiva de Zn em detrimento ao Cu (região I) | -2,0 a 3,5 | H ₂ O/H ₂ a 0,34 | -2,0 a 3,0 | H ₂ O/H ₂ a 0,34 | -2,0 a 2,5 | H ₂ O/H ₂ a 0,34 | | | |
| Lixiviação seletiva de Zn em detrimento a Cu, Fe e Al (região II) | 4,1 a 5,7 | Fe ²⁺ /Fe ₂ O ₃ a O ₂ /H ₂ O | 3,6 a 4,8 | Fe ²⁺ /Fe ₂ O ₃ a O ₂ /H ₂ O | 3,2 a 4,3 | Fe ²⁺ /Fe ₂ O ₃ a O ₂ /H ₂ O | | | |
| Lixiviação simultânea de Zn e Cu (região V) | -2,0 a 3,5 | 0,34 a O ₂ /H ₂ O | -2,0 a 3,0 | 0,34 a O ₂ /H ₂ O | -2,0 a 2,5 | 0,34 a O ₂ /H ₂ O | | | |
| Lixiviação simultânea de Zn e Cu em detrimento ao Fe (região VI) | 0,8 a 3,5 | $\begin{array}{c} Fe^{2+}/Fe_{2}O_{3}\\ e\\ Cu^{2+}/Cu_{2}O\\ a\ O_{2}/H_{2}O \end{array}$ | 0,4 a 3,0 | $\begin{array}{c} Fe^{2+}/Fe_{2}O_{3} \\ e \\ Cu^{2+}/Cu_{2}O \\ a O_{2}/H_{2}O \end{array}$ | 0,1 a 2,5 | $\begin{array}{c} Fe^{2+}/Fe_{2}O_{3} \\ e \\ Cu^{2+}/Cu_{2}O \\ a O_{2}/H_{2}O \end{array}$ | | | |

Tabela 11: Condições ótimas de pH e Eh para lixiviação ácida das cinzas de latão utilizando-se H2SO4

5.2.3 Proposta de planejamento experimental para a lixiviação com H₂SO₄

A partir da análise termodinâmica da lixiviação das cinzas de latão utilizando-se H₂SO₄, se faz necessária a averiguação da cinética das reações apresentadas (item 5.2.1), visto que os valores de ΔG^0 calculados e as regiões de estabilidade identificadas nos diagramas Eh-pH (Figura 31) não estão correlacionadas com tempo e velocidade de dissolução de cada espécie. Em KUKURUGYA *et al.* (2015), a lixiviação ácida sulfúrica
de Zn, Fe e Ca contidos em pó de aciaria elétrica é dependente da temperatura, concentração de ácido e razão sólido:líquido. Já em PETRANIKOVA et al. (2018), a recuperação, sem pré-tratamento térmico, por lixiviação ácida sulfúrica de Zn e Mn oriundos de baterias alcalinas e baterias Zn-C não é dependente da temperatura de operação e concentração de ácido, mas somente da razão sólido: líquido. Portanto, neste trabalho foram elaboradas propostas de planejamento experimental com o intuito de investigar a cinética de recuperação de Zn e Cu e das principais espécies contaminantes presente nas cinzas, utilizando-se as condições ótimas identificadas para lixiviação com H₂SO₄ (Figura 31). Estão apresentadas na Tabela 12, os valores de temperatura, pressão, razão sólido:líquido, agente oxidante (se necessário), velocidade de agitação da polpa, pH e tempo de lixiviação que podem ser avaliados experimentalmente Os valores de temperatura e pressão escolhidos estão concordantes com as condições termodinâmicas analisadas neste trabalho (Figuras 26 a 31). A razão sólido:líquido, velocidade de agitação e tempo de lixiviação selecionados corroboram AHMED et al. (2016) e BASIR e RABAH (1999). O agente oxidante selecionado foi MnO₂ em decorrência do aumento da extração de cobre das cinzas de latão, conforme observado por TIMUR et al. (2000). As condições de acidez selecionadas para cada região (Figura 31) estão em concordância com as suas localizações nos diagramas Eh-pH para 30, 60 e 90°C. A cinética da lixiviação de Zn e Cu e das espécies contaminantes podem ser investigadas recolhendose alíquotas nos tempos de 1, 5, 10, 15, 30, 60, 90 e 120 minutos de cada ensaio. Ao final de cada ensaio, sugere-se, a realização de análises por DRX do resíduo de lixiviação e Espectroscopia de Absorção Atômica (EAA) com o intuito de quantificar a concentração das espécies em fase aquosa.

| Regiões (Figura 31) | | Razão S/L (g/mL) | Velocidade de agitação da polpa (rpm) | pH | Eh(V) | Tempo(h) | Agente oxidante |
|------------------------|--|------------------------|--|--|---------------------------------------|----------|--------------------|
| Ι | Lixiviação seletiva de Zn em detrimento ao Cu | | 400 | -1,0 e 1,0 (30, 60 e 90°C) | Entre 0,2 e 0,3 (30, 60 e 90°C) | | - |
| п | Lixiviação seletiva de Zn em detrimento a Cu, Fe e Al | 1/0 | | 4,5 (30°C) e 4,0 (60 e 90°C) (operação estagiada) | Entre 0,2 e 0,9 (30, 60 e 90°C) | | MnO ₂ |
| v | Lixiviação simultânea de Zn em detrimento ao Cu | 1/8 | | -1,0 e 0,0 (30, 60 e 90°C) | Entre 0,4 e 1,1 (30, 60 e 90°C) | 2 | |
| VI | Lixiviação simultânea de Zn e Cu em detrimento ao Fe | | | 1,0 e 2,0 (30, 60 e 90°C) | Entre 0,7 e 1,0 (30, 60 e 90°C) | | |

Tabela 12: Planejamento experimental da lixiviação ácida sulfúrica das cinzas de latão à pressão atmosférica.

5.2.4 Avaliação termodinâmica da lixiviação com NaOH

O hidróxido de sódio (NaOH) é comumente adotado para a lixiviação alcalina das cinzas de latão em decorrência da elevada recuperação de zinco (95%), tempo de residência aceitável (90 minutos) (JIACHAO e YOUCAI, 2009), maior seletividade em relação ao cobre e aos contaminantes Fe, Ni, Co e Cd em relação aos reagentes ácidos (JIACHAO e YOUCAI, 2009) e à não emissão de gases ou vapores tóxicos em comparação a outros reagentes alcalinos, tais como: NH₄OH e (NH₄)₂CO₃. O uso de soluções alcalinas contendo NH₄OH e/ou (NH₄)₂CO₃, embora possibilite boa recuperação de Zn (tempo de residência de 90 minutos), produz amônia gasosa (NH₃) que pode causar queimadura imediata nos olhos, nariz, garganta e em órgãos do sistema respiratório humano (NEW YORK STATE DEPARTMENT OF HEALTH, 2004). Esse gás é disperso em distâncias razoavelmente grandes até que sua concentração diminua para um

valor menos prejudicial (ANJANA *et al.*, 2018; HASSAN *et al.*, 2012). Pela facilidade de manuseio, baixo custo e redução das possibilidades de geração de gases tóxicos durante a lixiviação, optou-se pela avaliação termodinâmica das cinzas de latão utilizando-se NaOH. É importante destacar que se a eletrorrecuperação do zinco ocorrer em meio sulfato, torna-se necessário inserir íons SO_4^{2-} e corrigir o pH do licor mediante adição de H₂SO₄.

Para os metais de interesse, zinco e cobre, em regiões de alta alcalinidade suas principais espécies em solução são Zn(OH)₄²⁻ e Cu(OH)₄²⁻ (ZHANG *et al.*, 2019; CHAIRAKSA *et al.*, 2015; HABASHI, 1970). O alumínio, que é extraído majoritariamente por lixiviação alcalina com NaOH (Processo Bayer), tem como principal espécie solúvel Al(OH)₄²⁻ (WU *et al.*, 2020; LI *et al.*, 2017; HABASHI, 1970). Cádmio, cobalto e silício também possuem como espécies mais estáveis os hidróxicomplexos Cd(OH)₄²⁻, Co(OH)₄²⁻ e SiO₃(OH)³⁻ respectivamente (WALKER *et al.*, 2019; CHIVOT *et al.*, 2008; BENSON e TEAGUE, 1980; HSC CHEMISTRY 6.1). Já ferro, níquel e chumbo diferenciam-se dos demais, visto que FeO₂⁻ (para Fe³⁺), HFeO₂⁻ (para Fe²⁺), NiO₂²⁻ e HPbO₂⁻ são as espécies aniônicas de maior estabilidade (HUMMEL e THEONEN, 2014; LEMIRE *et al.*, 2013; BLANC *et al.*, 2012; BENSON e TEAGUE, 1980; HSC CHEMISTRY 6.1).

Nesse contexto, a espontaneidade das reações de lixiviação alcalina utilizando-se NaOH como agente lixiviante das principais espécies presentes nas cinzas de latão foi avaliada para $30 \le T$ (°C) ≤ 90 a 1 atm. Verificou-se que as reações de lixiviação de ZnO e Zn₂SiO₄, representadas pelas equações 5.19 e 5.21, possuem valores positivos de ΔG^0 , indicando a não espontaneidade na condição de equilíbrio termodinâmico. Já a lixiviação alcalina de zinco metálico das cinzas de latão com NaOH é espontânea ($\Delta G^\circ < 0$), conforme mostrado pela equação 5.20. Como o zinco presente nas cinzas está majoritariamente em sua forma oxidada (ZnO), torna-se necessário o uso de NaOH em excesso para deslocar o equilíbrio das reações 5.19 e 5.21 no sentido de formação dos produtos e, dessa maneira, obter zinco em meio aquoso, conforme observado por HUANG *et al.* (2020) e GHASEMI e AZIZI (2018) na lixiviação de ZnCO₃ e PbCO₃ contidos em minério carbonatado de baixo teor usando-se solução aquosa com excesso de NaOH. É importante observar que a lixiviação de Zn₂SiO₄ e de SiO₂ na presença de solução aquosa contendo NaOH (equações 5.21 e 5.22) resultam na formação da espécie SiO₃(OH)³⁻. Isso significa que, em condição alcalina, não há formação de sílica gel (H₄SiO₄), favorecendo dessa maneira a filtração da polpa e a cinética de extração dos metais.

$$\begin{aligned} &\text{ZnO (s)} + 2 \text{ NaOH (aq)} + \text{H}_2\text{O (l)} \to \text{Na}_2\text{Zn(OH)}_4 (aq) \end{aligned} \tag{5.19} \\ &12,16 \leq \Delta \text{G}^0 (\text{kJ}) \leq 14,70 \text{ para } 30 \leq \text{T} (^{\circ}\text{C}) \leq 90 \end{aligned} \tag{5.20} \\ &\text{Zn (s)} + 2 \text{ NaOH (aq)} + \text{H}_2\text{O (l)} \to \text{Na}_2\text{Zn(OH)}_4 (aq) + \text{H}_2 (g) \end{aligned} \tag{5.20} \\ &\Delta \text{G}^0 \leq -71,38 \text{ kJ para } \text{T} \geq 30^{\circ}\text{C} \text{ e } \Delta \text{G}^0 \geq -72,38 \text{ kJ para } \text{T} \leq 90^{\circ}\text{C} \end{aligned}$$
$$\begin{aligned} &\text{Zn}_2\text{SiO}_4 (\text{s}) + 7 \text{ NaOH (aq)} + \text{H}_2\text{O(l)} \to 2 \text{ Na}_2\text{Zn(OH)}_4 (aq) + \text{Na}_3\text{SiO}_3(\text{OH) (aq) } (5.21) \end{aligned}$$
$$\end{aligned}$$

SiO₂ (s) + 3 NaOH (aq) → Na₃SiO₃(OH) (aq) + H₂O (l) (5.22)
-28,63 ≤
$$\Delta G^0$$
 (kJ) ≤ -17,61 para 30 ≤ T (°C) ≤ 90

Em relação às espécies de cobre (reações 5.23 a 5.25), verifica-se que a lixiviação dos seus óxidos apresentou caráter não espontâneo ($\Delta G^0 > 0$), tornando essencial a utilização de NaOH em excesso para a recuperação de cobre em meio aquoso. Da mesma forma que para ZnO (12,16 $\leq \Delta G^0$ (kJ) $\leq 14,70$ para $30 \leq T$ (°C) ≤ 90) e Zn₂SiO₄ (29,33 $\leq \Delta G^0$ (kJ) $\leq 45,63$ para $30 \leq T$ (°C) ≤ 90), os valores de ΔG^0 para as espécies CuO (23,39 $\leq \Delta G^0$ (kJ) $\leq 29,00$ para $30 \leq T$ (°C) ≤ 90) e Cu₂O (43,24 $\leq \Delta G^0$ (kJ) $\leq 49,83$ para $30 \leq T$ (°C) ≤ 90) (equações 5.23 e 5.25) são positivos e não tão elevados, indicando que é necessário excesso de reagente para haver deslocamento do equilíbrio dessas reações (ZHANG *et al.*, 2020; CUDENNEC *et al.*, 2000; HABASHI, 1970). Já para o Cu metálico (132,10 $\leq \Delta G^0$ (kJ) $\leq 133,69$ para $30 \leq T$ (°C) ≤ 90) (5.24), a adição de reagente deve ser bem maior em comparação à relação estequiométrica visto que seu ΔG^0 é mais positivo, tornando sua dissolução muito difícil.

CuO (s) + 2 NaOH (aq) + H₂O (l) → Na₂Cu(OH)₄ (aq) (5.23)
23,39 ≤
$$\Delta G^0$$
 (kJ) ≤ 29,00 para 30 ≤ T (°C) ≤ 90

Cu (s) + 2 NaOH (aq) + 2 H₂O (l) → Na₂Cu(OH)₄ (aq) + H₂ (g) (5.24)
132,10 ≤
$$\Delta G^0$$
 (kJ) ≤ 133,69 para 30 ≤ T (°C) ≤ 90

Cu₂O (s) + 2 NaOH (aq) + H₂O (l) → Na₂Cu(OH)₄ (aq) + Cu (s) (5.25)
43,24 ≤
$$\Delta G^0$$
 (kJ) ≤ 49,83 para 30 ≤ T (°C) ≤ 90

Em relação aos contaminantes, verifica-se que os óxidos Fe₂O₃, Fe₃O₄ e NiO também não são lixiviados espontaneamente pelo NaOH (equações 5.26 a 5.28,

respectivamente). Como é necessário utilizar excesso de NaOH para maximizar a lixiviação de zinco e/ou cobre, a contaminação por FeO_2^- e NiO $_2^{2-}$ oriundos de Fe₂O₃ e NiO torna-se passível de ocorrência, pois os valores de ΔG^0 das equações 5.26 e 5.28 são positivos ($\Delta G^0 \le 42,80$ kJ para T $\ge 30^{\circ}$ C e $\Delta G^0 \ge 38,56$ kJ para T $\le 90^{\circ}$ C), porém não elevados. Comportamento diferente acontece para o Fe₃O₄ (equação 5.27), no qual os valores de ΔG^0 são positivos e elevados (142,74 $\le \Delta G^0$ (kJ) $\le 158,93$ e 21,16 $\le \Delta G^0$ (kJ) $\le 26,49$ para 30 \le T (°C) ≤ 90 , respectivamente), indicando maior dificuldade de deslocamento do equilíbrio em direção aos produtos para essa reação.

$$Fe_2O_3 (s) + 2 \text{ NaOH } (aq) \rightarrow 2 \text{ NaFeO}_2 (aq) + H_2O (l)$$

$$\Delta G^0 \le 42,80 \text{ kJ para } T \ge 30^{\circ}\text{C e } \Delta G^0 \ge 38,56 \text{ kJ para } T \le 90^{\circ}\text{C}$$
(5.26)

$$Fe_{3}O_{4} (s) + 2 NaOH (aq) + e^{-} → NaFeO_{2} (aq) + 2NaHFeO_{2} (aq)$$
(5.27)
142,74 ≤ ΔG⁰ (kJ) ≤ 158,93 para 30 ≤ T (°C) ≤ 90

NiO (s) + 2 NaOH(aq) → Na₂NiO₂ (aq) + H₂O (l) (5.28)
21,16 ≤
$$\Delta G^0$$
 (kJ) ≤ 26,49 para 30 ≤ T (°C) ≤ 90

Os óxidos de cobalto e cadmio (CoO, Co₃O₄ e CdO) presentes nas cinzas de latão também não podem ser lixiviados espontaneamente (equações 5.29, 5.30 e 5.31, respectivamente), uma vez que os valores da energia livre de Gibbs padrão de suas reações com o NaOH são positivos. Todavia, da mesma maneira que para Fe₂O₃ e NiO, os valores de ΔG^0 da lixiviação alcalina de CoO (27,19 $\leq \Delta G^0$ (kJ) $\leq 31,34$ para 30 \leq T (°C) ≤ 90) e CdO (24,56 $\leq \Delta G^0$ (kJ) $\leq 28,01$ para 30 \leq T (°C) ≤ 90) (equações 5.29 e 5.31) são positivos e relativamente baixos. Desse modo, como haverá excesso de NaOH para lixiviação do Zn e/ou do Cu, o licor de lixiviação alcalino poderá conter os contaminantes Co(OH)₄²⁻ e Cd(OH)₄²⁻. Similar a Fe₃O₄, os valores de ΔG^0 para a lixiviação de Co₃O₄ (117,73 $\leq \Delta G^0$ (kJ) $\leq 134,73$ para 30 \leq T (°C) ≤ 90) (equação 5.30) foram positivos e bastante elevados evidenciando a dificuldade de extração de Co contido nessa espécie.

Co₃O₄ (s) + 4 NaOH (aq) + 4 H₂O(l) + 2e⁻ → 3 Na₂Co(OH)₄ (aq) (5.30)
117,73 ≤
$$\Delta G^0$$
 (kJ) ≤ 134,73 para 30 ≤ T (°C) ≤ 90

CdO (s) + 2 NaOH(aq) + H₂O (l) → Na₂Cd(OH)₄ (aq) (5.31)
24,56 ≤
$$\Delta G^0$$
 (kJ) ≤ 28,01 para 30 ≤ T (°C) ≤ 90

Em relação aos óxidos de Pb (PbO, PbO₂) observa-se que suas reações de lixiviação com o hidróxido de sódio não são espontâneas. Porém, como os valores de ΔG^0 encontram se na faixa de 6 a 43 kJ/mol aproximadamente (valores comparativamente não tão elevados), há a possibilidade de contaminação do licor com íons HPbO₂⁻ (equações 5.32 e 5.33). Para o Al₂O₃ (equação 5.34), entretanto, os valores de ΔG^0 encontrados são negativos (-3,12 $\leq \Delta G^0$ (kJ) \leq -2,315 para 30 \leq T (°C) \leq 90), indicando a espontaneidade da dissolução dessa espécie em solução aquosa contendo NaOH, corroborando HABASHI (1970).

PbO (s) + NaOH (aq)
$$\rightarrow$$
 NaHPbO₂ (aq) (5.32)
6,87 $\leq \Delta G^0$ (kJ) \leq 7,01 para 30 \leq T (°C) \leq 90
PbO₂(s) + NaOH = NaHPbO₂ (aq) + 1/2 O₂ (g) (5.33)
 $\Delta G^0 \leq$ 42,27 kJ para T \geq 30°C e $\Delta G^0 \geq$ 36,61 kJ para T \leq 90°C
Al₂O₃ (s) + 2 NaOH (aq) + 3 H₂O (l) \rightarrow 2 NaAl(OH)₄ (aq) (5.34)
-3,12 $\leq \Delta G^0$ (kJ) \leq -2,315 para 30 \leq T (°C) \leq 90

Analisando a energia livre de Gibbs padrão de todas essas reações, infere-se que apenas SiO₂ e Al₂O₃ são lixiviados espontaneamente em solução aquosa de NaOH na faixa de temperatura de 30 a 90°C. Um licor impuro contendo Fe, Ni, Co, Cd, Pb, Al e Si é passível de obtenção em decorrência da necessidade do uso de excesso de NaOH em solução aquosa para lixiviação de Zn e Cu das cinzas de latão.

5.2.5 Estudo de diagramas Eh x pH para lixiviação com NaOH

O diagrama Eh-pH para o sistema Zn-Cu-H₂O está apresentado na Figura 26, em diferentes níveis de temperatura (30, 60 e 90°C) a 1 atm. De modo geral, verifica-se que Zn e Cu podem ser lixiviados em solução alcalina obtendo-se, assim, suas respectivas formas aniônicas $Zn(OH)_4^{2-}$ e Cu(OH)_4²⁻ na região de estabilidade da água. Como a região de estabilidade da espécie $Zn(OH)_4^{2-}$ ($Zn(OH)_4^{2-}/Zn \le Eh (V) \le 2,5$ para 13,5 \le pH $\le 16,0$ em $30 \le T(^{\circ}C) \le 90$) é menor em comparação com a do Cu(OH)_4²⁻ (Cu(OH)_4²⁻/Cu₂O \le Eh (V) $\le 2,5$ para 14,2 \le pH $\le 16,0$ em $30 \le T(^{\circ}C) \le 90$), infere-se que é possível, teoricamente, dissolver o zinco seletivamente ao cobre (área hachurada em cor marrom claro), assim como obter essas duas espécies simultaneamente (área hachurada em cor verde claro) no licor alcalino das cinzas de latão, conforme mostrado na Figura 26. Para

 $T = 30^{\circ}C$ (Figura 26(a)), a região de estabilidade do Zn(OH)₄²⁻ encontra-se em Zn(OH)₄²⁻ $/Zn \le Eh (V) \le 2.5$ para 14.7 $\le pH \le 16.0$ e a do Cu(OH)₄²⁻ em Cu(OH)₄²⁻/Cu₂O $\le Eh (V)$ \leq 2,5 para 15,5 \leq pH \leq 16,0. Elevando-se a temperatura para 60°C (Figura 26(b)), a região de estabilidade termodinâmica de $Zn(OH)_4^{2-}$ é aumentada para 13.9 < pH < 16.0 e a de $Cu(OH)_4^{2-}$ para 14,6 \leq pH \leq 16,0. Prosseguindo com a elevação de temperatura para 90°C, a faixa de pH das áreas estáveis de $Zn(OH)_4^{2-}$ e $Cu(OH)_4^{2-}$ são novamente aumentadas. $Zn(OH)_4^{2-}$ encontra-se termodinamicamente estável em 13,5 \leq pH \leq 16,0 e Cu(OH)_4^{2-} em $14,2 \le pH \le 16,0$. É importante mencionar que os segmentos de transição Zn(OH)₄²⁻/Zn e Cu(OH)4²⁻/Cu são deslocados para menores valores de pH conforme a temperatura é aumentada, contribuindo para a expansão das regiões estáveis de Zn(OH)4²⁻ e Cu(OH)4²⁻ . Portanto, ao contrário da região ácida, a elevação da temperatura aumenta a faixa de pH operacional de recuperação de zinco e cobre em meio alcalino. Respaldando-se nessas informações, a lixiviação alcalina seletiva do zinco das cinzas de latão em detrimento ao cobre correspondem as áreas das regiões hachuradas em marrom claro que se localizam em: (i) $H_2O/H_2 \le Eh$ (V) $\le O_2/H_2O$ em 14,7 $\le pH \le 15,5$ e $H_2O/H_2 \le Eh$ (V) \le $Cu(OH)_4^2/Cu_2O \text{ em } 15.5 \le pH \le 16.0 \text{ para } T = 30^{\circ}C, (ii) H_2O/H_2 \le Eh (V) \le O_2/H_2O \text{ em } 15.5 \le PH \le 16.0 \text{ para } T = 30^{\circ}C, (ii) H_2O/H_2 \le Eh (V) \le O_2/H_2O \text{ em } 15.5 \le PH \le 16.0 \text{ para } T = 30^{\circ}C, (ii) H_2O/H_2 \le Eh (V) \le O_2/H_2O \text{ em } 15.5 \le PH \le 16.0 \text{ para } T = 30^{\circ}C, (ii) H_2O/H_2 \le Eh (V) \le O_2/H_2O \text{ em } 15.5 \le PH \le 16.0 \text{ para } T = 30^{\circ}C, (ii) H_2O/H_2 \le Eh (V) \le O_2/H_2O \text{ em } 15.5 \le PH \le 16.0 \text{ para } T = 30^{\circ}C, (ii) H_2O/H_2 \le Eh (V) \le O_2/H_2O \text{ em } 15.5 \le PH \le 16.0 \text{ para } T = 30^{\circ}C, (ii) H_2O/H_2 \le Eh (V) \le O_2/H_2O \text{ em } 15.5 \le PH \le 16.0 \text{ para } T = 30^{\circ}C, (ii) H_2O/H_2 \le Eh (V) \le O_2/H_2O \text{ em } 15.5 \le PH \le 16.0 \text{ para } T = 30^{\circ}C, (ii) H_2O/H_2 \le Eh (V) \le O_2/H_2O \text{ em } 15.5 \le PH \le 16.0 \text{ para } T = 30^{\circ}C, (ii) H_2O/H_2 \le Eh (V) \le O_2/H_2O \text{ em } 15.5 \le PH \le 16.0 \text{ para } T = 30^{\circ}C, (ii) H_2O/H_2 \le Eh (V) \le O_2/H_2O \text{ em } 15.5 \le PH \le 16.0 \text{ para } T = 30^{\circ}C, (ii) H_2O/H_2 \le Eh (V) \le O_2/H_2O \text{ em } 15.5 \le PH \le 16.0 \text{ para } T = 30^{\circ}C, (ii) H_2O/H_2 \le Eh (V) \le O_2/H_2O \text{ em } 15.5 \le PH \le 16.0 \text{ para } T = 30^{\circ}C, (ii) H_2O/H_2 \le Eh (V) \le O_2/H_2O \text{ em } 15.5 \le PH \le 16.0 \text{ para } T = 30^{\circ}C, (ii) H_2O/H_2 \le Eh (V) \le O_2/H_2O \text{ em } 15.5 \ PH \le 16.0 \text{ para } T = 30^{\circ}C, (ii) H_2O/H_2 \le Eh (V) \le O_2/H_2O \text{ em } 15.5 \ PH \le 16.0 \text{ para } T = 30^{\circ}C, (ii) H_2O/H_2 \le Eh (V) \le O_2/H_2O \text{ em } 15.5 \ PH \le 16.0 \text{ para } T = 30^{\circ}C, (ii) H_2O/H_2 \le Eh (V) \le O_2/H_2O \text{ em } 15.5 \ PH \le 16.0 \text{ para } T = 30^{\circ}C, (ii) H_2O/H_2 \le Eh (V) \le O_2/H_2O \text{ para } T \le 16.0 \text{ para } T \le$ $13.9 \le pH \le 14.6 \text{ e } H_2O/H_2 \le Eh (V) \le Cu(OH)_4^2/Cu_2O \text{ em } 14.6 \le pH \le 16.0 \text{ para } T =$ 60°C, (iii) $H_2O/H_2 \le Eh$ (V) $\le O_2/H_2O$ em 13,5 $\le pH \le 14,2$ e $H_2O/H_2 \le Eh$ (V) \le $Cu(OH)_4^2/Cu_2O$ em 14,2 \leq pH \leq 16,0 para T = 90°C. Já as regiões de estabilidade termodinâmica para lixiviar zinco e cobre simultaneamente das cinzas de latão (áreas hachuradas em cor verde claro) situam-se em: (i) $Cu(OH)_4^2/Cu_2O \le Eh(V) \le O_2/H_2O$ em $15,5 \le pH \le 16,0$ para T = 30°C, (ii) Cu(OH)₄²/Cu₂O \le Eh (V) \le O₂/H₂O em 14,6 \le pH \le 16,0 para T = 60°C e (iii) Cu(OH)₄²/Cu₂O \leq Eh (V) \leq O₂/H₂O em 14,2 \leq pH \leq 16 para T $= 90^{\circ}$ C.

Por intermédio do diagrama Eh x pH para o sistema Zn-Si-H₂O apresentado na Figura 27, pode-se observar que a região de estabilidade termodinâmica de SiO₃(OH)³⁻ está compreendida em SiO₃(OH)³⁻/Si \leq Eh (V) \leq H₄SiO₄/ SiO₃(OH)³⁻ para 10,9 \leq pH \leq 14,4 Zn(OH)₄²⁻ e SiO₃(OH)³⁻/Si \leq Eh (V) \leq 2,5 para 13,5 \leq pH \leq 16,0 em 30 \leq T (°C) \leq 90. Percebe-se, então, que, diferentemente do meio ácido, em meio alcalino não ocorre a formação indesejável de sílica gel, corroborando as equações 5.22 e 5.23 (item 5.2.4). Como mostrado na Figura 27(a), para T = 30°C, o valor do pH da transição Zn₂SiO₄/Zn(OH)₄²⁻ ou Zn₂SiO₄/SiO₃(OH)³⁻ é 14,4 e a região de estabilidade termodinâmica do zinco aniônico solúvel em meio aquoso situa-se em Zn(OH)₄²⁻ \leq Eh $(V) \le 2,5$ para 14,4 \le pH $\le 16,0$. Elevando-se a temperatura para 60 e 90°C (Figuras 27(b) e (c), respectivamente), os valores do pH de transição $Zn_2SiO_4/Zn(OH)_4^{2-}$ ou $Zn_2SiO_4/SiO_3(OH)^{3-}$ são deslocados para 13,9 e 13,2, respectivamente. Além disso, verifica-se que um aumento na faixa de alcalinidade da região de estabilidade de $Zn(OH)_4^{2-}$ para 13,7 \le pH $\le 16,0$ e 13,3 \le pH $\le 16,0$, respectivamente. Portanto, inferese que a elevação de temperatura aumenta as regiões de estabilidade termodinâmica de $SiO_3(OH)^{3-}$ e $Zn(OH)_4^{2-}$. Além disso, nota-se que o pH da transição $Zn_2SiO_4/Zn(OH)_4^{2-}$ é menor em comparação ao da transição $ZnO/Zn(OH)_4^{2-}$ em $30 \le T$ (°C) ≤ 90 . Dessa forma, o pH limitante para lixiviação total do Zn corresponde ao da transição $ZnO/Zn(OH)_4^{2-}$. Pode-se constatar que a presença da espécie $SiO_3(OH)^{3-}$ tanto no licor alcalino de lixiviação do zinco seletiva ao cobre quanto no licor de lixiviação simultânea de zinco e cobre das cinzas de latão é passível de ocorrência, visto que a região de estabilidade termodinâmica de $SiO_3(OH)^{3-}$ está sobre a área hachurada em cor marrom claro (Figuras 26 e 27) e sobre a área hachurada em cor verde claro (Figura 26).

Na Figura 28 é apresentado o diagrama Eh x pH para o sistema Zn-Cu-Fe-Ni-H₂O. Verifica-se que Fe e Ni podem ser dissolvidos em suas espécies aniônicas HFeO₂⁻, FeO₂⁻ e NiO₂²⁻ em solução alcalina na região de estabilidade termodinâmica da água. A região de estabilidade do NiO₂²⁻ está contida no intervalo NiO₂²⁻/Ni \leq Eh (V) \leq 2,5 para 13,3 \leq pH \leq 16,0 em 30 \leq T(°C) \leq 90. Para o Fe, há predominância de HFeO₂⁻ em HFeO₂⁻/Fe \leq Eh (V) \leq FeO₂⁻/HFeO₂⁻ e Fe₃O₄/HFeO₂⁻ para 12,5 \leq pH \leq 16,0, e de FeO₂⁻ em FeO₂⁻ /HFeO₂⁻ \leq Eh (V) \leq 2,5 para pH 13,4 \leq pH \leq 16,0 em 30 \leq T(°C) \leq 90. Avaliando-se a influência da temperatura, observa-se o aumento das regiões de estabilidade das espécies aniônicas HFeO₂⁻, FeO₂⁻ e NiO₂²⁻ com a diminuição das regiões de estabilidade termodinâmica correspondente aos óxidos Fe₃O₄, Fe₂O₃ e NiO. Para T = 30°C (Figura 28(a)), a região de estabilidade do NiO₂²⁻ se situa em NiO₂²⁻/Ni \leq Eh (V) \leq 2,5 para 14,0 \leq pH \leq 16,0, a de HFeO₂⁻ em HFeO₂⁻/Fe \leq Eh (V) \leq FeO₂⁻/HFeO₂⁻ e Fe₃O₄/HFeO₂⁻ para $14,0 \le pH \le 16,0$ e a de FeO₂⁻ em FeO₂⁻/HFeO₂⁻ \le Eh (V) $\le 2,5$ para pH $15,5 \le pH \le 16,0$. Elevando-se a temperatura para 60°C (Figura 28(b)), o intervalo de pH da região de estabilidade termodinâmica de NiO₂²⁻ é aumentado para $13,2 \le pH \le 16,0$, o de HFeO₂⁻ para $13.5 \le pH \le 16.0$ e de FeO₂⁻ para $14.3 \le pH \le 16.0$. Elevando-se a temperatura para 90°C, as faixas de pH das áreas estáveis de NiO₂²⁻, HFeO₂⁻ e FeO₂⁻ são novamente aumentadas. Ni O_2^{2-} passou a ser estável no intervalo $12.7 \le pH \le 16.0$, HFe O_2^{-} em 13.0 \leq pH \leq 16,0 e FeO₂⁻ em 13,4 \leq pH \leq 16,0. Então, baseando-se nessas informações, inferese que a lixiviação de Zn pode ser seletiva em relação ao Cu e Fe. A região de seletividade de zinco em detrimento a essas duas espécies está majoritariamente localizada em (área hachurada em cor marrom claro com preenchimento marrom escuro): (i) Fe₃O₄/HFeO₂⁻ \leq Eh (V) \leq O₂/H₂O em 14,7 \leq pH \leq 15,5 para T = 30°C e (ii) HFeO₂⁻ \leq Eh (V) \leq O₂/H₂O em 14,0 \leq pH \leq 14,3 para T = 60°C. A 90°C (Figura 28 (c)), a região de estabilidade de FeO₂⁻ sobrepõe a região da espécie Zn(OH)₄²⁻ praticamente eliminando a região seletiva (área hachurada em marrom claro com preenchimento marrom escuro). No entanto, notase que a 30 e 60°C, a região seletiva do zinco em detrimento ao cobre e ferro já é muito estreita, o que pode acarretar em dificuldade operacional relacionada à manutenção de Eh e pH dentro dessa faixa. A região estável da espécie NiO₂²⁻ sobrepõe a região que contém as espécies Zn(OH)₄²⁻ e Cu(OH)₄²⁻ indicando que poderá haver contaminação de Ni nos licores da lixiviação seletiva de Zn em detrimento ao cobre e lixiviação simultânea de zinco e cobre.

Na Figura 29, encontra-se apresentado o diagrama Eh x pH para o sistema Zn-Cu-Cd-Co-H₂O. Verifica-se que a dissolução dos óxidos de Cd e Co resulta, possivelmente, na presença dos ânions $Cd(OH)_4^{2-}$, $Co(OH)_3^{-}e Co(OH)_4^{2-}$ (espécie predominante) no licor de lixiviação alcalina das cinzas de latão. A espécie Cd(OH)₄²⁻ tem sua estabilidade localizada em Cd(OH)₄²⁻/Cd \leq Eh (V) \leq 2,5 para 12,4 \leq pH \leq 16,0 em 30 \leq T(°C) \leq 90. A espécie Co(OH)₃⁻ possui sua região de estabilidade localizada em uma região bem estreita cuja faixa de pH está compreendida de 14,1 a 14,5 e sua faixa de Eh encontra-se em -0,4 e -0,7 V para T = 30° C (Figura 29(a)). Com a elevação da temperatura para 60 e 90°C (Figuras 29(b) e (c)), a espécie $Co(OH)_3^-$ perde sua estabilidade termodinâmica e, consequentemente, a única forma de obtenção de Co no licor alcalino ocorre sob a forma da espécie aniônica $Co(OH)_4^{2-}$. A predominância dessa espécie encontra-se em $Co(OH)_4^{2-}$ $/Co \le Eh (V) \le Co_3O_4/Co(OH)_4^2$ para $12.8 \le pH \le 16.0 \text{ em } 30 \le T(^{\circ}C) \le 90$. Além disso, é possível observar que, de maneira geral, o efeito do aumento de temperatura de 30 para 90°C acarretou em diminuição das regiões de estabilidade termodinâmica dos óxidos metálicos CdO, CoO e Co₃O₄, aumentando as regiões de estabilidade termodinâmicas das espécies aniônicas, Cd(OH)₄²⁻ e Co(OH)₄²⁻. Para T = 30°C (Figura 29(a)), as regiões de estabilidade do Cd(OH)₄²⁻ e Co(OH)₄²⁻ se situam em Cd(OH)₄²⁻/Cd \leq Eh (V) \leq 2,5 para $14.0 \le pH \le 16.0 \text{ e Co(OH)}_4^{2-}/\text{Co} \le \text{Eh (V)} \le \text{Co}_3\text{O}_4/\text{Co(OH)}_4^{2-}$ para $14.3 \le pH \le 16.0$. Aumentando-se a temperatura para 60°C (Figura 29(b)), a faixa de pH da região estável de Cd(OH)₄²⁻ é aumentada para $13,3 \le pH \le 16,0$ e a de Co(OH)₄²⁻ para $13,5 \le pH \le 16,0$.

A 90°C (Figura 29(c)), as faixas de pH das regiões que contém as espécies Cd(OH)₄²⁻ e $Co(OH)_4^{2-}$ se ampliam para $12,4 \le pH \le 16,0$ e $12,8 \le pH \le 16,0$ respectivamente. As transições das espécies Cd(OH)₄²⁻/Cd, Co(OH)₄²⁻/Co e Co₃O₄/Co(OH)₄²⁻ são deslocadas para menores valores de pH com a elevação da temperatura, favorecendo o aumento das regiões estáveis das espécies aniônicas Cd(OH)4²⁻ e Co(OH)4²⁻. Logo, infere-se que é possível realizar lixiviação de Zn seletiva ao Cu e Co e lixiviação simultânea de Zn e Cu seletiva ao Co. A região hachurada em cor marrom claro com preenchimento cinza corresponde a área de lixiviação seletiva de zinco em relação ao Cu e Co (Figura 29). Essa região está localizada em (i) $Co_3O_4/Co(OH)_4^{2-2} \le Eh (V) \le O_2/H_2O \text{ em } 14.7 \le pH \le 10^{-2}$ 15,5 para T = 30°C, (ii) Co₃O₄/Co(OH)₄²⁻ \leq Eh (V) \leq O₂/H₂O em 13,9 \leq pH \leq 14,6 para $T = 60^{\circ}C$, e (iii) $Co_3O_4/Co(OH)_4^{2-2} \le Eh(V) \le O_2/H_2O$ em 13,5 $\le pH \le 14,2$ para $T = 90^{\circ}C$. Já a região de lixiviação simultânea de Zn e Cu seletiva ao Co corresponde à área hachurada em cor verde claro com preenchimento marrom escuro localizada em: (i) em $Co_3O_4/Co(OH)_4^{2-} \le Eh$ (V) $\le O_2/H_2O$ em 15,5 $\le pH \le 16,0$ para T = 30°C, (ii) $Co_3O_4/Co(OH)_4^{2-} \le Eh (V) \le O_2/H_2O \text{ em } 14.6 \le pH \le 16.0 \text{ para } T = 60^{\circ}C, \text{ e (iii)}$ $Co_3O_4/Co(OH)_4^{2-} \le Eh(V) \le O_2/H_2O \text{ em } 14,2 \le pH \le 16,0 \text{ para } T = 90^{\circ}C.$ Verifica-se que tanto a região de lixiviação de Zn seletiva a Cu e Co quanto a lixiviação simultânea de Zn e Cu são maiores que a região de lixiviação de Zn seletiva ao Cu e Fe (Figura 28). No entanto, são regiões estreitas, requerendo preciso controle operacional na manutenção de pH e Eh fixos dentro desse intervalo. Do mesmo modo que NiO_2^{2-} , Cd(OH)₄²⁻ pode contaminar tanto o licor de lixiviação seletiva de zinco em detrimento ao cobre quanto o licor de lixiviação simultânea de zinco e cobre das cinzas de latão, já que sua região de estabilidade sobrepõe as regiões estáveis de Zn(OH)4²⁻ e Cu(OH)4²⁻ dentro da região de estabilidade termodinâmica da água.

Pelos diagramas Eh x pH do sistema Zn-Cu-Pb-Al-H₂O mostrados na Figura 30, observa-se que é possível a dissolução dos óxidos de Pb e Al obtendo-se em solução alcalina os ânions de HPbO₂⁻ e Al(OH)₄⁻ no interior da região de estabilidade termodinâmica da água. A espécie HPbO₂⁻ possui sua estabilidade compreendida no intervalo HPbO₂⁻/Pb \leq Eh (V) \leq PbO₂/HPbO₂⁻ para 11,2 \leq pH \leq 16,0 em 30 \leq T(°C) \leq 90. Já a predominância de Al(OH)₄⁻ se localiza em Al(OH)₄⁻/Al \leq Eh (V) \leq 2,5 para 10,7 \leq pH \leq 16,0 em 30 \leq T(°C) \leq 90. Avaliando-se a influência da temperatura, nota-se mais uma vez diminuição da região de estabilidade termodinâmica dos óxidos PbO, PbO₂ e Al₂O₃ concomitantemente com aumento das regiões de estabilidade termodinâmica

correspondentes as espécies HPbO₂⁻ e Al(OH)₄⁻. Para a temperatura de 30°C (Figura 30(a)), a região de estabilidade de HPbO₂⁻ se situa em HPbO₂⁻/Pb \leq Eh (V) \leq $PbO_2/HPbO_2$ para $12,7 \le pH \le 6,0$ e a de $Al(OH)_4$ em $Al(OH)_4/Al \le Eh(V) \le 2,5$ para $12,0 \le pH \le 16,0$. Com aumento de temperatura para 60°C (Figura 30(b)), o intervalo de pH das regiões de estabilidade termodinâmica de HPbO2⁻ e Al(OH)4⁻ são aumentados para $11,7 \le pH \le 16,0 \text{ e } 11,2 \le pH \le 16,0$, respectivamente. Prosseguindo com a elevação de temperatura para 90°C (Figura 30(c)), observa-se que as faixas de pH das regiões estáveis de HPbO₂⁻ e Al(OH)₄⁻ aumentam para $11,2 \le pH \le 16,0$ e $10,7 \le pH \le 16,0$, respectivamente. Com base nessas informações, verifica-se a presença de regiões de lixiviação do Zn seletiva ao Cu e Pb e lixiviação simultânea de Zn e Cu seletiva ao Pb. A região de estabilidade termodinâmica para lixiviar Zn em detrimento ao Cu e Pb se situa em duas regiões diferentes (áreas hachuradas em marrom claro com preenchimento amarelo (Figura 30)). A região superior está situada em $H_2O/H_2 \le Eh (V) \le HPbO_2^{-}/Pb$ nos intervalos: (i) $14.7 \le pH \le 16.0$ para T = 30°C, (ii) $13.9 \le pH \le 16.0$ para T = 60°C, e (iii) $13.5 \le pH \le 16.0$ para T = 90°C. Já a região inferior localiza-se em PbO₂/HPbO₂⁻ \le Eh (V) $\leq O_2/H_2O$ nos intervalos: (i) 14,7 $\leq pH \leq 15,5$ para T = 30°C, (ii) 13,9 $\leq pH \leq 14,6$ para T = 60°C, e (iii) $13,5 \le pH \le 14,2$ para T = 90°C, respectivamente. Trata-se, também, de regiões muito estreitas que exigem rigorosos controle de pH e Eh da solução aquosa alcalina. A região de lixiviação simultânea de Zn e Cu seletiva ao Pb corresponde a área hachurada em cor verde claro com preenchimento azul claro (Figura 30). Esta região está situada em: (i) $PbO_2/HPbO_2^- \le Eh(V) \le O_2/H_2O$ em 15,5 $\le pH \le 16,0$ para T = 30°C, (ii) $PbO_2/HPbO_2^- \le Eh(V) \le O_2/H_2O \text{ em } 14.6 \le pH \le 15.5 \text{ para } T = 60^{\circ}C, e(iii) PbO_2/HPbO_2^ \leq$ Eh (V) \leq O₂/H₂O em 14,2 \leq pH \leq 14,5. Essas regiões também são muito estreitas (Figura 30), demandando rigoroso controle de pH e potencial eletroquímico da solução alcalina. A região de estabilidade termodinâmica da espécie Al(OH)₄ sobrepõe a região de Zn(OH)4²⁻ e Cu(OH)4²⁻ indicando a possibilidade de contaminação dos licores da lixiviação de Zn seletiva ao Cu e lixiviação simultânea de Zn e Cu.

As interseções das áreas hachuradas de seletividade alcalina ótimas dos diagramas mostrados nas Figuras 26 a 30 encontram-se na Figura 32. Verifica-se que há teoricamente quatro regiões ótimas de lixiviação seletiva de zinco em detrimento ao cobre e duas de lixiviação simultânea de zinco e cobre: (VIII) lixiviação de Zn seletiva ao Cu, (IX) lixiviação de Zn seletiva a Cu e Co, (X) lixiviação de Zn seletiva a Cu, Fe e Co, (XI) lixiviação de Zn seletiva a Cu, Fe, Co e Pb, (XII) lixiviação simultânea de Zn e Cu, (XIII) lixiviação simultânea de Zn e Cu seletiva ao Co.



Figura 32: Diagramas Eh-pH com as regiões operacionais ótimas de lixiviação alcalina em diferentes níveis de temperatura (a) 30°C, (b) 60°C e (c) 90°C a 1 atm

A lixiviação de Zn seletiva ao Cu (região VIII na Figura 32) possui uma faixa amplificada de pH e Eh (área hachurada em marrom claro, Figura 26) correspondente a $H_2O/H_2 \le Eh (V) \le O_2/H_2O$ em 14,7 \le pH \le 15,5 e $H_2O/H_2 \le Eh (V) \le Cu(OH)_4^2/Cu_2O$ em 15,5 \le pH \le 16,0 para T = 30°C, (ii) $H_2O/H_2 \le Eh (V) \le O_2/H_2O$ em 13,9 \le pH \le 14,6 e $H_2O/H_2 \le Eh (V) \le Cu(OH)_4^2/Cu_2O$ em 14,6 \le pH \le 16,0 para T = 60°C, (iii) $H_2O/H_2 \le Eh (V) \le O_2/H_2O$ em 14,2 $\le Eh (V) \le O_2/H_2O$ em 13,5 \le pH \le 14,2 e $H_2O/H_2 \le Eh (V) \le Cu(OH)_4^2/Cu_2O$ em 14,2 \le pH \le 16,0 para T = 90°C. Nesse caso, há a possibilidade de contaminação por Fe, Ni, Cd, Co, Pb, Al e Si, entretanto não há maior facilidade de controle operacional, visto que se trata de uma região alcalina com maiores faixas de pH e Eh..

A lixiviação de Zn seletiva ao Cu e Co (região IX na Figura 32) corresponde à área hachurada de cor marrom claro com preenchimento cinza (Figura 29). A faixa de pH e Eh dessa região se encontra em Co₃O₄/Co(OH)₄²⁻ \leq Eh (V) \leq O₂/H₂O em 14,7 \leq pH \leq 15,5 para T = 30°C, Co₃O₄/Co(OH)₄²⁻ \leq Eh (V) \leq O₂/H₂O em 13,9 \leq pH \leq 14,6 para T = 60°C, e Co₃O₄/Co(OH)₄²⁻ \leq Eh (V) \leq O₂/H₂O em 13,5 \leq pH \leq 14,2 para T = 90°C. Essa região, exige maior controle operacional de Eh e pH. Vale destacar que essa região consiste de parte da região VIII, podendo haver contaminação do licor por Fe, Ni, Cd, Pb, Al e Si. Logo, em comparação a região VIII, a região IX, é preferível à obtenção de um licor com menores concentrações de impurezas em detrimento de maior flexibilidade no controle operacional (maior faixa de pH).

A área de lixiviação de Zn seletiva em detrimento ao Cu, Fe e Co (região X) consiste na interseção da região IX (Figura 32) com a área hachurada de cor marrom claro com preenchimento marrom escuro, conforme pode ser observado na Figura 28. Está localizada em Co₃O₄/Co(OH)₄²⁻ \leq Eh (V) \leq O₂/H₂O em 14,7 \leq pH \leq 15,5 para T = 30°C, e Co₃O₄/Co(OH)₄²⁻ \leq Eh (V) \leq O₂/H₂O em 13,9 \leq pH \leq 14,3 para T = 60°C. No entanto, a 90°C, essa região deixa de existir, pois a estabilidade da espécie FeO₂⁻ sobrepõe a região parcialmente a região da espécie Zn(OH)₄² no interior da região de estabilidade termodinâmica da água. Entretanto, já a 30 e 60°C, percebe-se que essa região é bastante estreita, o que tornaria difícil, a manutenção de pH e Eh durante a lixiviação alcalina. Dessa forma, a região X pode ser desconsiderada, nesse contexto.

A região de lixiviação de Zn seletiva a Cu, Fe, Co e Pb (região XI) consiste na interseção da região X com as áreas hachuradas de cor marrom claro com preenchimento amarelo que podem ser observadas na Figura 30. Seu intervalo de pH e Eh corresponde a $PbO_2/HPbO_2^- \le Eh (V) \le O_2/H_2O$ em 14,7 $\le pH \le 15,5$ para T = 30°C, e $PbO_2/HPbO_2^- \le$

Eh (V) \leq O₂/H₂O em 13,9 \leq pH \leq 14,3 para T = 60°C. Para T = 90°C, essa região perde sua estabilidade termodinâmica. Além disso, trata-se de uma região estreitíssima, o que a torna inviável por acarretar em maior dificuldade de ajustar e manter as faixas de Eh e pH experimentalmente.

A lixiviação simultânea de Zn e Cu (região XII na Figura 32) corresponde a toda área hachurada em verde claro na Figura 26. Sua faixa de pH e Eh se encontra em Cu(OH)₄²/Cu₂O \leq Eh (V) \leq O₂/H₂O em 15,5 \leq pH \leq 16,0 para T = 30°C, (ii) Cu(OH)₄²/Cu₂O \leq Eh (V) \leq O₂/H₂O em 14,6 \leq pH \leq 16,0 para T = 60°C e (iii) Cu(OH)₄²/Cu₂O \leq Eh (V) \leq O₂/H₂O em 14,2 \leq pH \leq 16 para T = 90°C. Assim como em VIII, há a possibilidade de contaminação por Fe, Ni, Cd, Co, Pb, Al e Si. Em comparação às outras regiões de interseção alcalina, sua faixa de pH e Eh é um pouco mais ampla, podendo facilitar o ajuste e a manutenção de Eh e pH experimentalmente.

A região de lixiviação simultânea de Zn e Cu seletiva ao Co (região XIII na Figura 32) corresponde à área hachurada em verde claro com preenchimento marrom escuro obtida nos diagramas mostrados na Figura 29. Sua região se situa em Co₃O₄/Co(OH)₄²⁻ \leq Eh (V) \leq O₂/H₂O em 15,5 \leq pH \leq 16,0 para T = 30°C, Co₃O₄/Co(OH)₄²⁻ \leq Eh (V) \leq O₂/H₂O em 14,6 \leq pH \leq 16,0 para T = 60°C, e Co₃O₄/Co(OH)₄²⁻ \leq Eh (V) \leq O₂/H₂O em 14,2 \leq pH \leq 16,0 para T = 90°C. Como se trata de uma parcela da região XII de maior seletividade, haverá necessidade de maior controle operacional em comparação à região XII.

Dessa forma, as condições operacionais ótimas das regiões alcalinas (VIII, IX, XII e XIII) de lixiviação das cinzas de latão encontram-se na Tabela 13.

| Regiões | Temperatura (°C) | | | | | | |
|---|------------------|---|----------------|---|----------------|---|--|
| operacionais | 30 | | 60 | | 90 | | |
| ótimas para recuperação metálica | pН | Eh (V) | pН | Eh (V) | pН | Eh (V) | |
| Lixiviação seletiva de Zn em | 14,7 a 15,5 | H ₂ O/H ₂ a O ₂ /H ₂ O | 13,9 a 14,6 | H ₂ O/H ₂ a O ₂ /H ₂ O | 13,5 a 14,2 | H ₂ O/H ₂ a O ₂ /H ₂ O | |
| detrimento ao Cu (região VIII) | 15,5 a 16,0 | H ₂ O/H ₂ a Cu(OH) ₄ ²⁻ /Cu ₂ O | 14,6 a 16,0 | H ₂ O/H ₂ a Cu(OH) ₄ ²⁻ /Cu ₂ O | 14,2 a 16,0 | $\begin{array}{c} H_2O/H_2 \ a \\ Cu(OH)_4^{2\text{-}}/Cu_2O \end{array}$ | |
| Lixiviação seletiva de Zn em detrimento a Cu e Co (região IX) | 14,7 a 15,5 | Co ₃ O ₄ /Co(OH) ₄ ²⁻ a O ₂ /H ₂ O | 13,9 a 14,6 | Co ₃ O ₄ /Co(OH) ₄ ²⁻ a O ₂ /H ₂ O | 13,5 a 14,2 | Co ₃ O ₄ /Co(OH)4 ²⁻ a O ₂ /H ₂ O | |
| Lixiviação simultânea de Zn e Cu (região XII) | 15,5 a 16,0 | Cu(OH)4 ²⁻ /Cu ₂ O a O ₂ /H ₂ O | 14,6 a 16,0 | Cu(OH)4 ²⁻ /Cu ₂ O a O ₂ /H ₂ O | 14,2 a 16,0 | Cu(OH)4 ²⁻ /Cu ₂ O a O ₂ /H ₂ O | |
| Lixiviação simultânea de Zn e Cu em detrimento ao Co (região XIII) | 15,5 a 16,0 | Co ₃ O ₄ /Co(OH) ₄ ²⁻ a O ₂ /H ₂ O | 14,6 a 16,0 | Co ₃ O ₄ /Co(OH) ₄ ²⁻ a O ₂ /H ₂ O | 14,2 a 16,0 | Co ₃ O ₄ /Co(OH) ₄ ²⁻ a O ₂ /H ₂ O | |

Tabela 13: Condições ótimas de pH e Eh para lixiviação alcalina das cinzas de latão utilizando-se NaOH

5.2.6 Proposta de planejamento experimental para lixiviação com NaOH

Na Tabela 14, encontram-se os valores de temperatura, pressão, razão sólido:líquido, agente oxidante, velocidade de agitação da polpa, pH e tempo de lixiviação que podem ser utilizadas para avaliar a cinética de dissolução de Zn e Cu e dos principais contaminantes presentes nas cinzas de latão correspondentes as regiões ótimas VIII, IX, XII e XIII (Figura 32) para 30, 60 e 90°C. As alíquotas do licor alcalino podem ser retiradas durante a lixiviação das cinzas de latão nos seguintes intervalos de tempos: 1, 5, 10, 15, 30, 60, 90 e 120 minutos. A análise dos resíduos e da fase aquosa podem ser realizadas por meio da Difratometria de raios X e Espectroscopia de Absorção Atômica.

| Regiões (Figura 32) | | Razão S/L (g/mL) | Velocidade de agitação da polpa (rpm) | рН | Eh(V) | Tempo(h) | Agente oxidante |
|---------------------|---|------------------------|--|---|---|----------|--------------------|
| VIII | Lixiviação seletiva de Zn em detrimento ao Cu | 1/8 | 400 | 15,0 (30°C e 60°C) e 14,0 (90°C) | Entre -0,8 e - 0,4 (30, 60 e 90°C) | 2 | - |
| IX | Lixiviação seletiva de Zn em detrimento a Cu e Co | | | 15,0 (30°C) e 14,0 (60 e 90°C) | Entre -0,3 e - 0,1 (30, 60 e 90°C) | | |
| XII | Lixiviação simultânea de Zn em detrimento ao Cu | | | 16,0 (30 e 60°C) e 15,0 (90°C) | Entre -0,3 e - 0,2 (30°C) e entre -0,5 e - 0,2 (60 e 90°C) | | MnO ₂ |
| XIII | Lixiviação simultânea de Zn e Cu em detrimento ao Co | | | 16,0 (30°C) e 15,0 (60 °C) e 14,5 (90°C) | Entre -0,1 e 0,2 V (30 e 60°C) e entre - 0,1 e 0,1 (90°C) | | |

Tabela 14: Planejamento Experimental para lixiviação alcalina das cinzas de latão utilizando-se NaOH como agente lixiviante à pressão atmosférica

6. Conclusões

Este trabalho avaliou a espontaneidade das reações de lixiviação de Zn e Cu e dos contaminantes Fe, Ni, Co, Cd, Pb, Al e Si contidos nas cinzas de latão, adotando-se ácido sulfúrico e hidróxido de sódio como agentes lixiviantes, assim como, identificou regiões de estabilidade termodinâmica das espécies solúveis desses metais almejando-se identificar condições de pH e Eh com o intuito de lixiviar seletivamente Zn em detrimento ao Cu e lixiviar simultaneamente de Zn e Cu das cinzas de latão, preferencialmente na ausência das espécies contaminantes. As principais conclusões obtidas são:

- As fases majoritárias de zinco e cobre contidos nas cinzas de latão, após remoção de Cl e F mediante lixiviação com Na₂CO₃, e identificadas por DRX são ZnO, CuO, Zn₂SiO₄, Zn e Cu metálicos;
- As reações de lixiviação ácida sulfúrica das espécies de Zn e Cu, assim como dos contaminantes contidos nas cinzas de latão são majoritariamente espontâneas na faixa de temperatura de 30 a 90°C. A exceção está na extração de cobre metálico das cinzas de latão, na qual se demanda o uso, teórico, de soluções ácidas sulfúricas concentradas e/ou de agentes oxidantes;
- Por outro lado, as reações de lixiviação alcalina com NaOH das espécies de Zn e Cu, assim como dos contaminantes contidos nas cinzas de latão apresentaram caráter predominantemente não espontâneo na faixa de temperatura de 30 a 90°C, requerendo excesso de NaOH estequiométrico para recuperação de zinco e/ou cobre;
- Empregando-se H₂SO₄ e NaOH como agentes lixiviantes, é possível teoricamente recuperar zinco de maneira seletiva e simultânea ao cobre;
- A elevação da temperatura de 30 para 90°C reduziu a área de lixiviação ácida das espécies solúveis de Zn, Cu e contaminantes, e, consequentemente, acarretou em diminuição das faixas de pH e Eh para dissolução desses metais e em redução de condições de lixiviação de Zn e/ou Cu. Efeito oposto foi verificado para as áreas de lixiviação das espécies solúveis das cinzas de latão em solução alcalina;

- A formação de sílica gel (H₄SiO₄) só é passível de ocorrência em solução lixiviante ácida. Em solução alcalina, a espécie termodinamicamente estável é SiO₃(OH)³⁻;
- A lixiviação ácida sulfúrica seletiva de Zn em detrimento ao Cu ocorre em H₂O/H₂ \leq Eh (V) \leq 0,34 e -2,0 \leq pH \leq 3,5 para 30 \leq T(°C) \leq 90;
- A lixiviação ácida sulfúrica de Zn seletiva ao Cu, Fe e Al se dá em Fe²⁺/Fe₂O₃ ≤ Eh (V) ≤ O₂/H₂O e 3,6 ≤ pH ≤ 5,7 para 30 ≤ T(°C) ≤ 90;
- A lixiviação ácida sulfúrica simultânea de Zn e Cu acontece em 0,34 e Cu²⁺/Cu₂O ≤ Eh (V) ≤ O₂/H₂O e -2,0 ≤ pH ≤ 3,5 para 30 ≤ T(°C) ≤ 90;
- A lixiviação ácida sulfúrica simultânea de Zn e Cu em detrimento ao Fe ocorre em Fe²⁺/Fe₂O₃ e Cu²⁺/Cu₂O ≤ Eh (V) ≤ O₂/H₂O e 0,1 ≤ pH ≤ 3,5 para 30 ≤ T(°C) ≤ 90;
- A lixiviação alcalina em solução de NaOH seletiva de Zn em detrimento ao Cu ocorre em H₂O/H₂ \leq Eh (V) \leq O₂/H₂O e 13,5 \leq pH \leq 15,5 para 30 \leq T(°C) \leq 90 e em H₂O/H₂ \leq Eh (V) \leq Cu(OH)₄²/Cu₂O em 14,2 \leq pH \leq 16,0 para 30 \leq T(°C) \leq 90;
- A lixiviação alcalina em solução de NaOH seletiva de Zn em detrimento ao Cu e Co se dá em Co₃O₄/Co(OH)₄²⁻ ≤ Eh (V) ≤ O₂/H₂O e 13,5 ≤ pH ≤ 15,5 para 30 ≤ T(°C) ≤ 90;
- A lixiviação alcalina em solução de NaOH simultânea de Zn e Cu acontece em $Cu(OH)_4^2/Cu_2O \le Eh (V) \le O_2/H_2O$ em 14,2 $\le pH \le 16,0$;
- A lixiviação alcalina em solução de NaOH simultânea de Zn e Cu em detrimento ao Fe ocorre em Co₃O₄/Co(OH)₄²⁻ ≤ Eh (V) ≤ O₂/H₂O em 14,2 ≤ pH ≤ 16,0;
- Não há ocorrência de regiões de seletividade exclusiva ao Zn e/ou Cu em decorrência da sobreposição das regiões termodinamicamente estáveis das espécies contaminantes solúveis.

7. Referências bibliográficas

ADAMIAN, R., ALMENDRA, E. *Físico-química: uma aplicação aos materiais*, 1 ed., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 2002.

ADHIA, J. D. "Effect and control of impurities in electrolytic zinc production", *Symposium on Non-ferrous Metals Technology, V. III - Nickel, Lead, Zinc, Rare earth and Nuclear Metals*, NML, Jamshedpur, pp. 1-10, 1969.

AGRAWAL, J. C., BEECHER, N., DAVIES, D. S., HUBRED, G. L., "Processing of ocean nodules: A technical and economic review," *JOM*, pp. 24-31, 1976.

AHMED, I. M., NAVL, A. A., DAOUD, J. A. "Leaching and recovery of zinc and copper from brass slag by sulfuric acid", *Journal of Saudi Chemical Society*, n° 20, pp. 280-285, 2016.

AHMED, I. M., EL-NADI, Y.A., DAOUD, J. A. "Cementation of copper from spent copper-pickle sulfate solution by zinc ash", *Hydrometallurgy*, n° 110, pp. 62-66, 2011.

ANDRIANNE, P., SCOYER, J., WINAND, R. "Zinc electrowinning - A comparison of adherence-reducing pretreatments for aluminium cathode blanks", *Hydrometallurgy*, n°6; pp 159-169, 1980.

ANJANA, N. S., AMARNATH, A., NAIR, M. V. H. "Toxic hazards of ammonia release and population vulnerability assessment using geographical information system", *Journal of Environmental Management*, v. 210, pp. 201-209, 2018.

ANTREKOWITSCH, J., STEINLECHNER, S., UNGER, A., RÖSLER, G., PICHLER, C., RUMPOLD, R. *Handbook of recycling*, Chapter 9: Zinc and residue recycling, p. 113-124, 2014.

ANTUÑANO, N., CAMBRA, J. F., ARIAS, P. L. "Fluoride removal from double leached Waelz oxide leach solutions as alternative feeds to zinc calcine leaching liquors in the electrolytic zinc production process". *Hydrometallurgy*, n° 161, pp. 65-70, 2016.

ASM INTERNACIONAL. ASM Handbook Volume 2: Properties and selection: nonferrous alloys and special-purpose. Materials Park, Ohio, ASM, 1990.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 10004: Resíduos sólidos - classificação. Rio de Janeiro, 2004.

BALLESTER, A., VERDEJA, L., SANCHO, J. *Metalurgia extractiva. Volumen 2: procesos de obtención*, Editorial Síntesis S.A., Madrid, 2000.

BASIR, S. M., RABAH, M. A. "Hydrometallurgical recovery of metal values from brass melting slag", *Hydrometallurgy*, n°53, pp. 31-44, 1999.

BBC MUNDO. **Como o preço do cobre disparou - e o que a China e os carros elétricos têm a ver com isso**, 2018. Disponível em: <https://www.bbc.com/portuguese/geral-42560695>. Acesso em: 7 fev. 2020.

BENSON, L. V., TEAGUE, L. S. "A Tabulation of thermodynamic data for chemical reactions involving 58 elements common to radioactive waste package systems", 1980.

BLANC, P., LASSIN, A., PIANTONE, P., AZAROUAL, M., JACQUEMET, N., FABBRI, A., GAUCHER, E. "Thermoddem: A geochemical database focused on low temperature water/rock interactions and waste materials", *Applied Geochemistry*, n° 27, pp. 2107-2116, 2012.

BORBA, C. E., GUIRARDELLO, R., SILVA, E. A., VEIT, M. T., TAVARES, C. R. G. "Removal of nickel(II) ions from aqueous solution by biosorption in a fixed bed column: experimental and theoretical breakthrough curves", *Biochem. Eng. J.*, n° 30, pp. 184-191, 2006.

BROOKS, C. R. *Heat treatment, structure, and properties of nonferrous alloys.* 1 ed. Metals Park, Ohio, ASM, 1982.

BROUWER, D. *Smart processing of brass smelter residues*. Delft University of Technology, 2010. Disponível em: http://resolver.tudelft.nl/uuid:7cb1e13a-4ea1-4bd6-aa79-b18a14f6c62f Acesso em: 18 Dez. 2019.

BURGERING, C. *Copper price & economy: copper price as an economic indicator*. ABN AMRO Group Economics, 2014. Disponível em: <https://insights.abnamro.nl/en/2014/10/copper-price-economic-indicator/>. Acesso em: 22 jan. 2020.

BURGERING, C. *Downward price pressure on zinc ahead*. ABN AMRO Group Economics, 2018. Disponível em: https://insights.abnamro.nl/en/2018/06/metals-insights-downward-price-pressure-on-zinc-ahead/. Acesso em: 22 jan. 2020.

BURGERING, C. Metal prices on the rise, with only copper lagging behind.ABNAMROGroupEconomics,2016.Disponívelem:<https://insights.abnamro.nl/en/2016/10/metal-prices-on-the-rise-with-only-copper-lagging-behind/>.Acesso em: 22 jan. 2020.2020.

CAMPBELL, B. Castings. 2 ed. Oxford, UK, Butterworth-Heinemann, 2003.

CHAIRAKSA, R., MARUYAMA, K., MIKI, T., NAGASAKA, T. "The selective alkaline leaching of zinc oxide from Electric Arc Furnace dust pre-treated with calcium oxide", *Hydrometallurgy*, n° 159, pp. 120-125, 2015.

CHIVOT, J., MENDOZA, L., MANSOUR, C., PAUPORTÉ, T., CASSIR, M. "New insight in the behaviour of Co-H₂O system at 25–150°C, based on revised Pourbaix diagrams", *Corrosion Science*, n° 50, pp. 62-69, 2008.

COPPER DEVELOPMENT ASSOCIATION INC., 2019. Disponível em: https://www.thebalance.com/copper-applications-2340111>. Acesso em : 14 jan. 2020.

CUDENNEC, Y., RIOU, A., GÉRAULT, Y., LECERF, A. "Hypothèse cristallochimique des mécanismes de formation de CuO (s) et de Cu(OH)₂(s) à partir de Na₂Cu(OH)₄(s)", *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, v. 3, pp 661-666, 2000.

DA SILVA, F. C., KAZMIERCZAK, K., COSTA, C., MILAN, J., TORRALBA, J. "Zamak 2 Alloy Produced by Mechanical Alloying and Consolidated by Sintering and Hot Pressing", *Journal of Manufacturing Science and Engineering*. v. 139, 2017.

DBS RESEARCH GROUP, 2018. *Copper and its electrifying future*. Disponível em: https://www.dbs.com/aics/pdfController.page?pdfpath=/content/article/pdf/AIO/10201 8/181008_insights_copper_SparX.pdf>. Acesso em 9 fev. 2020.

DNPM, Departamento Nacional de Produção Mineral, 2001. **Zinco**. Disponível em: <<u>http://www.anm.gov.br/dnpm/publicacoes/serie-estatisticas-e-economia-</u>mineral/sumario-mineral/sumario-mineral-brasileiro-2001/zinco_revisado.pdf/view>. Acesso em: 24 jan. 2020.

DNPM, Departamento Nacional de Produção Mineral, 2008. **Cobre**. Disponível em: <<u>http://www.anm.gov.br/dnpm/publicacoes/serie-estatisticas-e-economia-</u>mineral/sumario-mineral/sumario-mineral-brasileiro-2008/cobre/view >. Acesso em: 24 jan. 2020.

DNPM, Departamento Nacional de Produção Mineral, 2008. **Zinco**. Disponível em: http://www.anm.gov.br/dnpm/publicacoes/serie-estatisticas-e-economia-mineral/outras-publicacoes-1/4-6-zinco/view Acesso em: 24 jan. 2020.

DNPM, Departamento Nacional de Produção Mineral, 2017. **Sumário Mineral 2017**. Disponível em: http://www.anm.gov.br/dnpm/publicacoes/serie-estatisticas-e-economia-mineral/sumario-mineral/sumariomineral_2017/view. Acesso em: 24 jan. 2020.

EBIN, B., PETRANIKOVA, M., STEENARI, B.-M., EKBERG, C. "Investigation of zinc recovery rate by hydrogen reduction assisted pyrolysis of alkaline and zinc-carbon battery waste", *Sixth International Symposium on Energy from Biomass and Waste*, Venice, 2016.

EL DESSOUKY, S. I., EL-NADI, Y. A., AHMED, I. M., SAAD, E. A., DAOUD, J. A., "Solvent extraction separation of Zn(II), Fe(II), Fe(III) and Cd(II) using tributylphosphate and Cyanex 921 in kerosene from chloride medium", *Chem. Eng. Process*, n° 47, pp. 177–183, 2008.

FOSNACHT, D. R., O'KEEFE, T. J., "The effects of certain impurities and their interactions on zinc electrowinning", *Metallurgical Transactions B*, n°14, pp. 645-655, 1983.

FOULKES, F. R., SMITH, J.W, KALIA, R., KIRK, D. W. "Effects of cadmium impurities on the electrowinning of zinc", *Journal of The Electrochemical Society*, v.128, nº 11, 1981.

FUERSTENAU, D. W., HAN K. N, "Metallurgy and processing of marine manganese nodules". *Process. Extr. Metall. Rev.* v. 1, nº 1-2, pp. 1- 83, 1983.

FU, F., WANG, Q. "Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review", *Journal* of *Environmental Management*, N°92, pp. 407-418, 2011.

GENTIL, V. *Corrosão*, 6 ed., Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., Rio de Janeiro, 2018.

GHASEMI, S. M. S., AZIZI, A. "Alkaline leaching of lead and zinc by sodium hydroxide: kinetics modeling", *Journal of Materials Research and Technology*, v.7, pp. 118-125, 2018.

HABASHI, F. *Principles of extractive metallurgy. volume 2: hydrometallurgy*. 1 ed. New York, USA, Gordon & Breach, 1970.

HASSAN, C., PUVANESWARAN, B., RAMAN, A., AZIZ, A., NOOR, M., HUNG, C.
F., SULAIMAN, N., MERIAM, N., PUVANESWARAN, A., BALASUBRAMANIAM,
L. "A case study of consequences analysis of ammonia transportation by rail from Gurun to Port Klang in Malaysia using Safti computer model", *Journal of SH&E Research*. v. 6, pp 1-19, 2012.

HU, M. P., PIRON, D.L. "The effects of arsenic and lead impurities on the current efficiency and deposit composition in alkaline zinc electrowinning", *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, nº 70, pp. 553-558, 1992.

HUANG, Y., ZHANG, Z. CAO, Y., HAN, G. PENG, W., ZHU, X., ZHANG, T., DOU, Z. "Overview of cobalt resources and comprehensive analysis of cobalt recovery from zinc plant purification residue - a review", *Hydrometallurgy*, v. 193, 2020.

HUMMEL, W., THOENEN, T. The PSI/Nagra Chemical Thermodynamic Database 12/07 (Update of the Nagra/PSI TDB 01/01): Data Selection for Nickel, 2014.

HULL, D. R. Casting of brass and bronze, ASM, 1950.

ICSG, 2019. *Release of ICSG 2019 Statistical Yearbook*. Disponível em: http://www.icsg.org/index.php/press-releases/viewcategory/170-publications-press-releases> . Acesso em: 15 jan. 2020.

ILIEV, P., STEFANOVA, V., LUCHEVA, B., KOLEV, D. "Purification of zinc containing Waelz oxides from chlorine and fluorine", *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*, nº 52, pp. 252-257, 2017.

ILZSG,2019.EndUsesofZinc.Disponívelem:<http://www.ilzsg.org/static/enduses.aspx?from=2>.Acesso em: 12 jan. 2020.

IZA, 2019. *Zinc essential for modern life*. Disponível em: <https://www.zinc.org/>. Acesso em: 21 jan. 2020

JHA, M. K., KUMAR, V., SINGH, R. J. "Review of hydrometallurgical recovery of zinc from industrial wastes", *Resources, Conservation and Recycling*, nº 33, pp. 1-22, 2001.

JIACHAO, J., YOUCHAI, Z. "A process for the production of Zn powder by alkaline treatment of brass smelting ash at industrial scale", *3rd International Conference on Bioinformatics and Biomedical Engineering*, Beijing, pp. 1-4, 2009.

KAHVECUIOGLU, Ö., DERIN, B., YÜCEL, O. "Carbothermal recovery of zinc from brass ash", *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, nº 112, pp. 95-101, 2003.

KAZADI, D. M., GROOT, D. R., STEENKAMP, J. D., PÖLLMANN, H. "Control of silica polymerization during ferromanganese slag sulphuric acid digestion and water leaching", *Hydrometallurgy*, nº 166, pp. 214-221, 2016.

KILICARSLAN, A., SARIDEDE, M. N., STOPIC, S., FRIEDRICH, B. "Use of ionic liquid in leaching process of brass wastes for copper and zinc recovery", *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, v. 21, pp 138-143, 2014.

KIM, E., HORCKMANS, L., SPOOREN, J., VRANCKEN, K., QUAGHEBEUR, M., BROSS, K. "Selective leaching of Pb, Cu, Ni and Zn from secondary lead smelting residues", *Hydrometallurgy*. v. 169, pp. 372-381, 2017.

KUKURUGYA, F., VINDT, T., HAVLÍK, T. "Behavior of zinc, iron and calcium from electric arc furnace (EAF) dust in hydrometallurgical processing in sulfuric acid solutions: Thermodynamic and kinetic aspects", *Hydrometallurgy*, n° 154, pp. 20-32, 2015.

LEE, T. H., JOO, S. H., NERSISYAN H. H., KONG, M. S., LEE, J. W., PARK, K. W., LEE, J. H. "Reduction kinetics of zinc powder from brass converter slag by pyrometallurgical method using hydrogen gas", *KONA Powder and Particle Journal*, n° 33, pp. 278-286, 2016.

LEE, T. H., NERSISYAN, H. H., KWON, S. C., JOO, S. H., PARK, K. T., LEE, J. H. "ZnO nanopowder derived from brass ash: Sintering behavior and mechanical properties", *International Journal of Mineral Processing*, nº 153, pp. 87-94, 2016.

LEMIRE, R., BERNER, U., MUSIKAS, C., PALMER, D., TAYLOR, P., TOCHIYAMA, O. *Chemical Thermodynamics of Iron Part 1*, Nuclear Energy Agency of the OECD (NEA), 2013.

LI, X. F., YE, Y. Z., JIANG, J., WU, C., KONG, X., HARTLEY, W., LI, Y. W. "Leaching optimization and dissolution behavior of alkaline anions in bauxite residue",

Transactions of Nonferrous Metals Society of China, n° 28, pp. 1248-1255, 2017. (2017).

LINS, V, ABELHA, R., CASTRO, M., SOUZA, M., MORAES, L., ARAUJO, C., MATENCIO, T. "Effect of iron on energy consumption and current efficiency of zinc electrowinning from sulfate solutions", *Tecnologia em Metalurgia e Materiais*, nº 7, pp. 61-66, 2010.

LIU, Z., YU, X., XIE, G., LU, Y., HOU, Y., HE, E. "Influence of nickel on cathode process of zinc electrowinning", *Hydrometallurgy*, nº 125-126, pp. 29-33, 2012.

LME, 2020. Disponível em: < https://www.lme.com/>. Acesso em 12. jan. 2020.

LOBATO, N. C. C., VILLEGAS, E. A., MANSUR, M. B. "Management of solid wastes from steelmaking and galvanizing processes: a brief review", *Resources, Conservation and Recycling*, n° 102, pp. 49-57, 2015.

LÓPEZ, E., FIGUEROA, S., OSET-GASQUE, M. J., GONZÁLEZ, M. P. "Apoptosis and necrosis: two distinct events induced by cadmium in cortical neurons in culture", *British Journal of Pharmacology*, nº 138, pp. 901–911, 2003.

MAGRATH, R. S. A., MALHEIROS, M. M., Variáveis relevantes para a formação do preço do cobre no mercado internacional: uma análise estatística. Monografia de Graduação, POLI/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2016.

MARTINS, J. M., "Recuperação hidrometalúrgica de cobre e zinco a partir de cinzas de fundição de latão utilizando extração por solventes com DHEPA". Dissertação de Mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2017.

MARTINS, J. M., GUIMARÃES, A. S., DUTRA, A. J. B., MANSUR, M.B. "Hydrometallurgical separation of zinc and copper from waste brass ashes using solvent extraction with D2EHPA", *Journal of Materials Research and Technology*, nº 9(2), pp. 2319–2330, 2020.

MARTINS, J. M., GUIMARÃES, A. S., MANSUR, M. B. "Lavagem seletiva de cloro e flúor contidos em cinzas de latão", *XXVIII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa*, Belo Horizonte – MG, 2019.

MISHONOV, I., KYUCHOUKOV G. "Separation of copper and zinc during their transfer from hydrochloric acid to sulphuric acid medium using a mixed extractant", *Hydrometallurgy*, n° 41, pp. 89-98, 1996.

MOEZZI, A., CORTIE, M., MCDONAGH, A. (2011). "Aqueous pathways for the formation of zinc oxide nanoparticles", *Dalton transactions*, n°40, 2011.

NASEEM, R., TAHIR, S. S. "Removal of Pb(II) from aqueous/acidic solutions by using bentonite as an adsorbent", *Water Research*, nº 35, pp. 3982-3986, 2001.

NEW YORK STATE DEPARTMENT OF HEALTH, *The Facts About Ammonia*. Disponível em: <https://www.health.ny.gov/environmental/emergency/chemical_terrorism/ammonia_ge neral.htm#:~:text=Exposure%20to%20high%20concentrations%20of,and%20nose%20a

nd%20throat%20irritation>. Acesso em: 22. Set. 2020.

NEXA RESOURCES. *Zinc market overview*. Lima, Peru, 2018. Disponível em: ">https://ri.nexaresources.com/list.aspx?idCanal=2nMaGM7QDkfOYhKgL7z6oA==>">https://ri.nexaresources.com/list.aspx?idCanal=2nMaGM7QDkfOYhKgL7z6oA==>">>">">>">">>">">>">"> Acesso em: 31 dez. 2019.

OYARO, N., JUDDY, O., MURAGO, E. N. M., GITONGA, E. "The contents of Pb, Cu, Zn and Cd in meat in Nairobi, Kenya. *Int. J. Food Agric. Environ*. n° 5, pp. 119-121, 2007.

PAIVA, P. R. P. Recuperação do zinco da poeira de fornos elétricos a arco por lixiviação alcalina. Dissertação de Mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2002.

PAULINO, A. T., MINASSE, F. A. S., GUILHERME, M. R., REIS, A.V., MUNIZ, E. C., NOZAKI, J. "Novel adsorbent based on silkworm chrysalides for removal of heavy metals from wastewaters." *J. Colloid Interface Sci.*, n° 301, pp. 479-487, 2006.

PETRANIKOVA, M., EBIN, B., MIKHAILOVA, S., STEENARI, B., EKBERG, C. "Investigation of the effects of thermal treatment on the leachability of Zn and Mn from discarded alkaline and Zn-C batteries", *Journal of Cleaner Production*, n° 170, pp.1195-1205, 2018.

POURBAIX, M. J. N., VAN MUYLDER, J., ET ZHOUBOV, N. *Atlas d'Equilibres Electrochimiques*, Gauthier-Villars, Paris, 1963.

RAO, S., WANG, D., LIU, Z., ZHANG, K., CAO, H., TAO, J. "Selective extraction of zinc, gallium, and germanium from zinc refinery residue using two stage acid and alkaline leaching", *Hydrometallurgy*, n° 183, pp. 38-44, 2019.

RENTZ, O., HÄHRE, S., SCHULTMANN, F. "Report on best available techniques (BAT) in German zinc and lead production", University of Karlsruhe (TH), Karlsruhe, pp. 34-36, 1999.

ŞAHIN, F. Ç., DERIN, B., YÜCEL, O. "Chloride removal from zinc ash". Scandinavian Journal of Metallurgy, nº 29, pp. 224-230, 2000.

SAMUELSSON, C., BJORKMAN, B. *Handbook of recycling*, Chapter 7: Copper Recycling, p. 85-94, 2014.

SHAH, K., GUPTA, K., SENGUPTA, B. "Selective separation of copper and zinc from spent chloride brass pickle liquors using solvent extraction and metal recovery by precipitation-stripping". *Journal of Environmental Chemical Engineering*, n° 5, pp. 5260-5269, 2017.

SCHLESINGER, M. E., KING, M. J., SOLE, K. C., DAVENPORT, W. G. *Extractive Metallurgy of Copper*. 5 ed. Chapter 3: Production of high copper concentrates – Introduction and comminution, pp 31-49, Elsevier, 2011.

SCHENKER, M. B., SPEIZER, F. E., TAYLOR, J. O. "Acute upper respiratory symptoms resulting from exposure to zinc chloride aerossol". *Environ. Res.*, n° 25, pp. 317–324, 1981.

SETHURAJAN, M., HUGUENOT, D., JAIN, R., LENS, P. N. L, HORN, H. A, FIGUEIREDO, L. H. A., HULLEBUSCH, E. D. V. "Leaching and selective zinc recovery from acidic leachates of zinc metallurgical leach residues", *Journal of Hazardous Materials*, nº 324A, pp. 71-82, 2017.

SHOCKMETAIS, 2020. Disponível em: https://shockmetais.com.br/lme. Acesso em 12 jan. 2020.

SINHA, M. K., SAHU, S. K., PRASAD, L. B., PANDEY, B. D. "Recovery of high value copper and zinc oxide powder from waste brass pickle liquor by solvent extraction", *Hydrometallurgy*, n° 165, pp. 182-190, 2016.

SOARES, A. C., ROSETTI, M. V. M., OSÓRIO, V. M., ANDRADE, F. P. "Análise da influência da proporção HCl:HNO₃, da temperatura e do volume de ácidos na lixiviação de Cu e Pb presentes em placas de circuito impresso", V SEQUFES – V Semana da Engenharia Química da Universidade Federal do Espírito Santo, *Blucher Chemical Engineering Proceedings*, nº 4, pp 1-5, 2017.

STATISTA, 2019. Disponível em: https://www.statista.com/statistics/1059928/global-zinc-production/. Acesso em 9 fev. 2020.

THERMODDEM, 2020. Disponível em: http://thermoddem.brgm.fr>. Acesso em 7 aug. 2020.

TIMUR, S., GÜRMEN, S., ORHAN, G., ARSLAN, C., DUMAN, I., "Beneficiation of brass ashes". *Developments in Mineral Processing*, nº 13, 2000.

WAALKES, M. P. "Cadmium carcinogenesis in review", *Journal of Inorganic Biochemistry*, nº 79, pp. 241–244, 2000.

WALKER, C., ANRAKU, S., ODA, C., MITSUI, S., MIHARA, M. *Thermodynamic* properties of SiO₂(aq), HSiO₃⁻ and SiO₃⁻², 2019.

WALSH, C. T., SANDSTEAD, H. H., PRASAD, A. S., NEWBERNE, P. M., FRAKER,
P. J. "Zinc: health effects and research priorities for the 1990s", *Environ. Health Perspect*, nº 102, pp. 5–46, 1994.

WANG, B., YANLI, D. (2013). "Cadmium and its neurotoxic effects". *Oxidative medicine and cellular longevity*, 2013.

WORRELL, E., REUTER, M. A. *Handbook of recycling*, Chapter 1: Recycling: A key factor for resource efficiency, pp. 3-8, 2014.

WU, Y., LI, M., ZHU, F., HARTLEY, W., JIAXIN, L., AN, W., JIANG, J. "Variation on leaching behavior of caustic compounds in bauxite residue during dealkalization process", *Journal of Environmental Sciences*, nº 92, pp. 1421-150, 2020).

XIN, W., SRINIVASAKANNAN, C., XIN-HUI, D., JIN-HUI, P., DA-JIN, Y., "Leaching kinetics of zinc residues augmented with ultrasound". *Sep. Purif. Technol.*, n° 115, pp. 66–72, 2013. ZHANG, H. J., DUFOUR, J., GALBRAITH, J. "Exchange rates and commodity prices: Measuring causality at multiple horizons", *Journal of Empirical Finance*, n° 36, pp. 100-120, 2016.

ZHANG, J., BRUTUS, T., CHENG, J., MENG, X. "Fluoride removal by Al, Ti, and Fe hydroxides and coexisting ion effect", *Journal of environmental sciences*, n° 57, pp. 190-195, 2017.

ZHANG, X., TIAN, J., HAN, H., SUN, W., HU, Y., WANG, T., YANG, Y., CAO, X., TANG, H. "Arsenic removal from arsenic-containing copper and cobalt slag using alkaline leaching technology and MgNH₄AsO₄ precipitation", *Separation and Purification Technology*, n° 238, 2019.

ZHANG, Y., HUA, Y., GAO, X., XU, C., LI, J., LI, Y., ZHANG, Q., XIONG, L., SU, Z., WANG, M., RU, J. "Recovery of zinc from a low-grade zinc oxide ore with high silicon by sulfuric acid curing and water leaching", *Hydrometallurgy*, n° 166, pp. 16-21, 2016.