

RECUPERAÇÃO HIDROMETALÚRGICA DE COBRE E ZINCO A PARTIR DE CINZAS DE FUNDIÇÃO DE LATÃO UTILIZANDO EXTRAÇÃO POR SOLVENTES COM D2EHPA

Júlia Mont'Alverne Martins

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientadores: Achilles Junqueira Bourdot Dutra Marcelo Borges Mansur

Rio de Janeiro Dezembro de 2017

RECUPERAÇÃO HIDROMETALÚRGICA DE COBRE E ZINCO A PARTIR DE CINZAS DE FUNDIÇÃO DE LATÃO UTILIZANDO EXTRAÇÃO POR SOLVENTES COM D2EHPA

Júlia Mont'Alverne Martins

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Examinada por:

Prof. Marcelo Borges Mansur, D.Sc.

Prof^a. Lídia Yokoyama, D.Sc.

Prof. Júlio Carlos Afonso, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL DEZEMBRO DE 2017 Martins, Júlia Mont'Alverne

Recuperação hidrometalúrgica de cobre e zinco a partir de cinzas de fundição de latão utilizando extração por solventes com D2EHPA/ Júlia Mont'Alverne Martins. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2017.

XII, 76 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Achilles Junqueira Bourdot Dutra

Marcelo Borges Mansur

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2017.

Referências Bibliográficas: p. 72-74.

1. Extração por solventes. 2. Cinzas de latão. I. Dutra, Achilles Junqueira Bourdot *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título.

Agradecimentos

Agradeço aos meus orientadores Prof. Marcelo Borges Mansur e Prof. Achilles Junqueira Bourdot Dutra pelo apoio, ensinamentos e confiança.

À Nexa (ex Votorantim Metais) por me permitir e apoiar na realização do mestrado, em especial aos meus gestores, Pablo Pina, Eder Martins e Adelson Dias.

Aos meus pais, Regina e Francisco, que me ensinaram o valor da educação, e ao meu companheiro, Ramon, que me acompanhou e apoiou durante todo o tempo que estive me dedicando a esse trabalho. Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

RECUPERAÇÃO HIDROMETALÚRGICA DE COBRE E ZINCO A PARTIR DE CINZAS DE FUNDIÇÃO DE LATÃO UTILIZANDO EXTRAÇÃO POR SOLVENTES COM D2EHPA

Júlia Mont'Alverne Martins

Dezembro/2017

Orientadores: Achilles Junqueira Bourdot Dutra Marcelo Borges Mansur Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Uma amostra composta de cinzas de fundição de latão foi processada por lixiviação e extração por solventes visando à separação de zinco e cobre, elementos predominantes na amostra, 48% de zinco e 16,6% de cobre. O estudo foi realizado em escala de bancada e piloto, utilizando-se ácido sulfúrico como agente lixiviante e D2EHPA como agente extratante. Os seguintes parâmetros operacionais foram estudados na etapa de extração por solventes: tempo, pH, concentração de D2EHPA, razão A/O na etapa de extração e razão O/A na etapa de reextração. O zinco foi lixiviado eficientemente por H₂SO₄ (rendimento de 91,9%), enquanto apenas 8,6% do cobre foi lixiviado, bem como extraído seletivamente frente ao cobre na etapa de extração por solventes. Foi realizada uma corrida de extração por solventes contínua em escala piloto utilizando-se 4 estágios de extração (pH 2 e razão A/O = 1) e 2 estágios de reextração (razão O/A = 2), obtendo-se um rendimento de extração de zinco de 91,8% e de reextração de 96,9%. O rendimento de extração do ferro foi de 85,9%, evidenciando a necessidade de sua remoção prévia se requerida. A extração do flúor foi de 29,9% e a de cloro foi 10,4%, tendo sido observada extração destas espécies conjuntamente com ferro e zinco, respectivamente. Como o cobre não foi lixiviado eficientemente com ácido sulfúrico, obteve-se um concentrado de cobre contendo 42,2%.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

HYDROMETALLURGICAL RECOVERY OF COPPER AND ZINC FROM WASTE BRASS ASHES USING SOLVENT EXTRACTION WITH D2EHPA

Júlia Mont'Alverne Martins

December/2017

Advisors: Achilles Junqueira Bourdot Dutra Marcelo Borges Mansur Department: Metallurgical and Materials Engineering

A blend of brass ashes sample was processed through leaching and solvent extraction aiming to separate zinc and copper, the predominant species found in the residue, i.e., 48% of zinc and 16.6% of copper. The present study was performed in bench and pilot scales using sulfuric acid as leaching agent and D2EHPA as extracting agent. The following operating parameters were evaluated in the solvent extraction step: time, pH, D2EHPA concentration, A/O ratio in the extraction step and O/A ratio in the stripping step. Zinc present in the brass ashes was efficiently leached by H₂SO₄ (recovery of 91.9%), whereas only 8.6% of copper was leached, as well as selectively extracted over copper by solvent extraction with D2EHPA. A continuous solvent extraction run in pilot scale was carried out using 4 extraction stages (pH = 2, A/O ratio = 1) and 2 stripping stages (O/A ratio = 2), where 91.8% of zinc extraction and 96.9% of zinc stripping were achieved. Iron extraction efficiency reached 85.9%, thus evidencing the need for previous removal if required. The fluorine extraction was 29.9% and that for chlorine was 10.4%, whose extractions are related to iron and zinc extractions, respectively, as evidenced by species speciation analysis. As copper was not efficiently leached by sulfuric acid, a copper concentrate containing 42.2% was produced.

Sumário

1.	INTRODUÇÃO	1
2.	OBJETIVOS	3
3.	REVISÃO DA LITERATURA	4
3	3.1 Aplicações do zinco e dados de sua produção industrial	4
3	3.2 Processos de produção de zinco a partir de fontes primárias	7
3	3.3 Processos de reciclagem do zinco	9
	3.3.1 Processamento e recuperação de metais a partir de cinzas de latão	. 12
3	3.4 Extração por solventes	. 16
	3.4.1 Extratantes e diluentes	. 22
	3.4.2 Equipamentos para extração por solventes	. 25
	3.4.3 Extração por solventes aplicada à recuperação de metais a partir de resíduo	S
4.	MATERIAIS E MÉTODOS	. 27 . 30
2	4.1 Coleta e caracterização das cinzas de latão	. 30
Z	4.2 Métodos	. 31
	4.2.1 Ensaios de lixiviação das cinzas de fundição de latão	. 31
	4.2.2 Ensaios de recuperação de zinco por extração por solventes	. 32
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	. 38
5	5.1 Caracterização das cinzas de latão	. 38
5	5.2 Ensaios de lixiviação das cinzas de fundição de latão	. 42
5	5.3 Ensaios de recuperação de zinco por extração por solventes	. 46
	5.3.1 Avaliação do tempo de contato entre as fases na etapa de extração	. 46
	5.3.2 Estudo da influência do pH para a recuperação do zinco na etapa de extração	ăo . 47
	5.3.3 Estudo da concentração de D2EHPA na fase orgânica na etapa de extração	55
	5.3.4 Estudo da relação de fases A/O na etapa de extração	. 57
	5.3.5 Estudo da relação de fases O/A na etapa de reextração	. 58
	5.3.6 Ensaios contínuos em mixer-settler	. 59
6.	CONCLUSÕES	. 69
7.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	. 71
RE	EFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	. 72
AN	NEXO A: MÉTODO DE ANÁLISE DE CLORETO	. 75

Índice de Figuras

Figura 1: Aplicações do zinco (ILZSG, 2016)	5
Figura 2: Capacidade de produção e demanda de produção de zinco contido em	
concentrado (WOOD MACKENZIE, 2016)	6
Figura 3: Produção Mundial de lingotes de zinco (WOOD MACKENZIE, 2016)	7
Figura 4: Fluxograma básico do processo eletrolítico de produção de zinco	8
Figura 5: Principais processos para reciclagem de zinco (ANTREKOWITSCH et al.,	,
2014)	. 10
Figura 6: Diagrama conceitual do processo Zincex Modificado (DÍAZ e MARTÍN,	
1994)	. 11
Figura 7: Pressão de vapor do zinco e algumas ligas de latão (CAMPBELL (2003) ap	oud
HULL, 1950)	. 13
Figura 8: Efeito da razão líquido:sólido na lixiviação de escória de latão [H ₂ SO ₄] =	
30%, tempo de lixiviação = 10 min, T = 35°C, velocidade de agitação = 150 rpm	
(AHMED et al., 2012)	. 14
Figura 9: Fluxograma de processo de lixiviação "ácida+amina" de cinzas de latão	
(TIMUR et al., 2000)	. 15
Figura 10: Fluxograma básico de extração por solventes (KISLIK, 2012)	. 17
Figura 11: Tipos de isotermas de extração (RITCEY e ASHBROOK, 1984)	. 19
Figura 12: Exemplo de diagrama McCabe-Thiele para um sistema em contracorrente	;
(RYDBERG et al., 2004)	. 20
Figura 13: Exemplo de diagrama McCabe-Thiele mostrando o efeito da redução da	
eficiência na extração (RYDBERG et al., 2004)	. 21
Figura 14: Eficiência de estágios de Murphree (TREYBAL, 1981)	. 22
Figura 15: Extração seletiva de diversos metais com o extratante D2EHPA em meio	
sulfúrico em função do pH de equilíbrio (RITCEY e ASHBROOK, 1984)	. 23
Figura 16: Estrutura de extratantes catiônicos ácidos derivados de ácido fosfórico	
(BISWAS et al., 2016).	. 23
Figura 17: Esquema de um misturador-decantador (1 – Câmara de mistura; 2 – Câma	ıra
de decantação)	. 27

Figura 18: Efeito do pH na extração por solventes de cobre e zinco ([Cu] _{inicial} = 35 g/L,
$[Zn]_{inicial} = 30 \text{ g/L}, [LIX 984N] = 1 \text{ M}, \text{ relação das fases A/O} = 1) (SINHA et al., 2015).$
Figura 19: Amostra composta de cinzas de fundição de latão usada no estudo 30
Figura 20: Esquema da montagem utilizada nos ensaios de extração por solventes em
batelada (PEREIRA, 2006)
Figura 21 - Representação ilustrativa da separação das fases em funil de decantação
(RYDBERG <i>et al.</i> , 2004)
Figura 22: Conjunto de <i>mixer-settlers</i> de bancada usado nos testes
Figura 23 - Distribuição granulométrica da amostra de cinzas de latão composta 39
Figura 24: Teor de zinco e cobre nas cinzas de latão composta por faixa granulométrica.
Figura 25: Difratograma de raios-X da amostra de cinzas de latão composta
Figura 26: Micrografia de MEV e espectros de EDS de amostra de cinzas de latão
composta
Figura 27: Difratograma de raios-X do resíduo de lixiviação das cinzas de latão 44
Figura 28: Micrografia de MEV e espectros de EDS do resíduo de lixiviação das cinzas
de latão
Figura 29: Micrografia de MEV e espectro de EDS do resíduo de lixiviação das cinzas
de latão (Detalhe)
Figura 30: Efeito do tempo de contato na extração de zinco com
Figura 31: Efeito do pH na extração de zinco e cobre com D2EHPA ([Zn] _{inicial} = 28,6
g/L, [Cu] _{inicial} = 1,5 g/L, [D2EHPA] = 30% v/v, razão A/O = 1, T = 25°C) 48
Figura 32: Efeito do pH na extração de alguns contaminantes com D2EHPA ([Fe] _{inicial} =
0,43 g/L, [Ni] _{inicial} = 5,3 mg/L, [Ca] _{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)
Figura 33: Diagrama de especiação química da solução da primeira lixiviação das cinzas
de latão para a espécie Cl com o pH (MEDUSA-HYDRA, 2017) 50
Figura 34: Diagrama E _h -pH (Diagrama de Pourbaix) das espécies de zinco na solução
da primeira lixiviação das cinzas de latão considerando cloro, flúor, zinco e enxofre
(HSC, 2017)
Figura 35: Diagrama de especiação química da solução da primeira lixiviação das cinzas
de latão para a espécie F com o pH (MEDUSA-HYDRA, 2017)

Figura 36: Diagrama E _h -pH (Diagrama de Pourbaix) das espécies de ferro na solução da
primeira lixiviação das cinzas de latão considerando cloro, flúor, zinco e enxofre (HSC,
2017)
Figura 37: Diagrama E _h -pH (Diagrama de Pourbaix) das espécies de níquel na solução
da primeira lixiviação das cinzas de latão considerando cloro, flúor, zinco e enxofre
(HSC, 2017)
Figura 38: Efeito da concentração de D2EHPA na extração de zinco e cobre ([Zn] _{inicial} =
28,6 g/L, [Cu] _{inicial} = 1,5 g/L, pH = 3, razão A/O = 1, T = 25 °C)
Figura 39: Efeito da concentração de D2EHPA na extração de alguns contaminantes
$([Fe]_{inicial} = 0,43 \text{ g/L}, [Ni]_{inicial} = 5,3 \text{ mg/L}, [Ca]_{inicial} = 0,45 \text{ g/L}, [Cl]_{inicial} = 0,22 \text{ g/L},$
$[F]_{inicial} = 0,09 \text{ g/L}, \text{ pH} = 3, \text{ razão A/O} = 1, \text{ T} = 25 \text{ °C})$
Figura 40: Isoterma de extração do zinco (pH = 3, [D2EHPA] = $30\% \text{ v/v}$, linha
pontilhada) e Diagrama McCabe-Thiele (linhas contínuas)
Figura 41: Isoterma de extração do zinco (pH = 2, [D2EHPA] = $30\% \text{ v/v}$, linha
pontilhada) e Diagrama McCabe-Thiele (linhas contínuas)
Figura 42: Isoterma de reextração do zinco utilizando solução exaurida ([D2EHPA] =
30% v/v, linha pontilhada) e Diagrama McCabe-Thiele (linhas contínuas) 59
Figura 43: 1° Esquema de montagem da bateria de <i>mixer-settlers</i> em escala piloto 60
Figura 44: Diagrama McCabe-Thiele para a extração mostrando os estágios teóricos
(linhas contínuas) e os estágios reais (linhas tracejadas) do ensaio piloto
Figura 45: Diagrama McCabe-Thiele para a reextração mostrando os estágios teóricos
(linhas contínuas) e os estágios reais (linhas tracejadas) do ensaio piloto
Figura 46: 2° Esquema de montagem da bateria de <i>mixer-settlers</i> em escala piloto 65

Índice de Tabelas

Tabela 1: Composição típica de matérias primas e fontes secundárias importantes de
zinco (ANTREKOWITSCH et al., 2014)
Tabela 2: Rotas tecnológicas e respectivos produtos gerados para tratamento de limalhas
de latão (OLIVEIRA et al., 2013) 16
Tabela 3: Propriedades físicas de alguns diluentes (HABASHI, 1999). 24
Tabela 4: Comparação do desempenho entre equipamentos de extração por solventes
(RYDBERG <i>et al.</i> , 2004)
Tabela 5: Especificação química do ácido sulfúrico VMZ-JF utilizado na lixiviação das
cinzas de latão
Tabela 6: Composição típica da solução exaurida gerada na etapa de eletrólise do zinco
da VMH-JF
Tabela 7: Composição percentual das cinzas de latão usadas no estudo
Tabela 8: Análise granuloquímica da amostra composta de cinzas de latão
Tabela 9: Composição da lixívia das cinzas de latão composta 42
Tabela 10: Composição percentual (%) do resíduo da lixiviação das cinzas de latão 43
Tabela 11: Análise de zinco para os ensaios de tempo de extração ([Zn] _{inicial} = 28,6 g/L)
Tabela 12: Seletividade do zinco em relação ao cobre, níquel, flúor e cloro em função
do pH 49
Tabela 13: Seletividade do zinco em relação ao cobre, níquel, flúor e cloro variando-se a
concentração de D2EHPA 56
Tabela 14: Concentrações nas correntes de fase aquosa da etapa de extração para o 1º
Esquema de montagem da bateria de <i>mixer-settlers</i> em escala piloto
Tabela 15: Concentrações nas correntes de fase aquosa da etapa de lavagem para o 1º
Esquema de montagem da bateria de <i>mixer-settlers</i> em escala piloto
Tabela 16: Concentrações nas correntes de fase aquosa da etapa de reextração para o 1º
Esquema de Montagem da bateria de <i>mixer-settlers</i> em escala piloto
Tabela 17: Concentrações nas correntes de fase aquosa da etapa de extração para o 2°
Esquema de Montagem da bateria de <i>mixer-settlers</i> em escala piloto
Tabela 18: Concentrações nas correntes de fase aquosa da etapa de reextração para o 2°
Esquema de Montagem da bateria de <i>mixer-settlers</i> em escala piloto

Tabela 19: Rendimentos por etapa e eficiência global do processo para o zinco e co	bre.
	67
Tabela 20: Padrões COPAM/CERH-MG para o lançamento de efluentes (Minas	
Gerais)	68

1. INTRODUÇÃO

A utilização de resíduos como fonte de matéria prima secundária tem se tornado cada vez mais frequente e representativa na indústria metalúrgica, o que tem requerido estudos e desenvolvimentos de novos processos para a extração e recuperação de metais de diferentes fontes. Durante muitos anos, a indústria evoluiu de forma linear, ou aberta, transformando recursos em produtos que, ao final de sua vida útil, eram descartados no meio ambiente. Agora, sob a perspectiva da finitude dos recursos naturais do planeta, diversos países e empresas estão buscando o fechamento desse ciclo de produção industrial por meio da reutilização e reciclagem de produtos, em um sistema denominado economia circular (WORRELL e REUTER, 2014). Além disso, como o processamento de recursos naturais acarreta na geração de quantidades significativas de resíduos, o fluxo cada vez maior de substâncias para o meio ambiente tem se tornado um problema grave devido à redução de áreas disponíveis para disposição desses materiais e pelo impacto negativo ao ambiente e à saúde humana (WORRELL e REUTER, 2014).

Na indústria do zinco em particular, a reciclagem acontece em todos os estágios de produção e uso. As principais fontes de matéria prima secundária desse metal são cinzas e borras de galvanização, pós de aciaria elétrica (PAE), cinzas de fundição de latão e outras ligas contendo zinco e baterias alcalinas. Valores típicos de taxa de reciclagem variam entre 15% e 35%, de acordo com os tipos de resíduos ou refugos de processo considerados (ANTREKOWITSCH *et al.*, 2014).

O zinco pode estar presente nos resíduos na forma metálica, como óxido ou em ligas com outros metais, além de estar associado a diversos tipos de impureza, dependendo do processo. Devido à complexidade dos resíduos, o processamento hidrometalúrgico se constitui numa via importante para o tratamento e recuperação de zinco de fontes secundárias.

As cinzas ou óxidos de latão provenientes da indústria de produção de ligas contendo zinco e cobre, por exemplo, são uma categoria de resíduo em que a rota hidrometalúrgica tem sido avaliada. Devido à presença de contaminantes como níquel, cloreto e fluoreto, entre outros, a lixiviação direta e integração ao processo tradicional de produção de zinco não é adequada para o tratamento desse resíduo, pois esses contaminantes são prejudiciais à etapa de eletrólise, exigindo, portanto, alguma etapa de purificação ou separação dos metais de interesse.

No Brasil existem diversas empresas, de pequeno a grande porte, que produzem ligas de latão. Esse segmento industrial gera quantidades significativas de resíduos contendo cobre e zinco que são adequados para tratamento como matérias primas secundárias. Grande parte dessas fundições não reciclam os resíduos gerados durante a fusão das ligas. Algumas empresas compram essas borras, escória e cinzas para avaliação, processamento para geração de alguns produtos, como o Zinco *Prime Western* (PW) e Zamac. Entretanto, a maior parte do material que é reciclado nesses processos é a fração metálica. A fração oxidada, também conhecida como cinzas de latão, não é normalmente tratada.

Atualmente, a Votorantim Metais Holding, unidade de Juiz de Fora, processa 915 toneladas de zinco contido por ano, provenientes de cinzas de latão. Esse processamento é realizado por meio da adição de pequenas quantidades desse material ao *blend* de alimentação do forno ustulador. Entretanto, fatores como o alto teor de cobre (da ordem de 20% em média), a presença de fração metálica e outras impurezas (por exemplo, níquel, cloretos e fluoretos, principalmente) limitam a quantidade de material que pode ser processada nesse circuito. Apesar de possuir uma planta de processamento de materiais secundários pelo processo Waelz, esse tratamento pirometalúrgico das cinzas de latão não é capaz de recuperar o cobre contido nesse material, que é incorporado à escória, reduzindo significativamente a viabilidade econômica do processo.

No presente trabalho, estudou-se uma rota hidrometalúrgica aplicada ao tratamento de solução aquosa gerada a partir da lixiviação com ácido sulfúrico de cinzas de latão contendo cobre e zinco como metais a serem recuperados.

2. OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho consiste na definição de uma rota processual e o estudo de seus principais parâmetros operacionais para a recuperação de zinco e cobre presentes em uma solução produzida a partir da lixiviação com ácido sulfúrico de cinzas de latão, seguida de extração seletiva de zinco mediante extração por solventes com D2EHPA (ácido di-2-etilhexil fosfórico), visando uma futura integração ao circuito de produção de zinco metálico da Votorantim Metais Holding, unidade de Juiz de Fora (VMH-JF).

Como objetivos específicos, tem-se:

- Caracterizar matérias primas e produtos do processo.
- Avaliar a eficiência da lixiviação do cobre e do zinco com ácido sulfúrico.
- Investigar a influência do tempo de contato, pH e concentração de D2EHPA na extração por solventes do zinco, além das demais espécies presentes na solução de lixiviação das cinzas de latão, em escala de bancada.
- A partir dos resultados dos testes de bancada, estimar o número de estágios de extração e reextração de zinco utilizando-se o método de McCabe-Thiele para a definição de uma unidade contínua de extração por solventes em escala piloto operada em contracorrente.
- Avaliar a eficiência da extração por solventes de zinco com D2EHPA em escala piloto contínua.

3. REVISÃO DA LITERATURA

Como o zinco é o metal mais abundante nas cinzas de latão e dada a intenção de integrar a rota proposta no presente trabalho a um processo de produção de zinco existente, a revisão de literatura a seguir encontra-se focada em informações gerais do zinco e sua recuperação a partir de fontes secundárias. Porém, como a quantidade de cobre no resíduo em estudo é significativa, métodos para recuperá-lo, concomitantemente, também foram discutidos e investigados.

3.1 Aplicações do zinco e dados de sua produção industrial

Séculos antes de ser identificado como um elemento, o zinco já era utilizado para produção de latão, uma liga de zinco e cobre. Registros de produção de zinco metálico e óxido de zinco na Índia datam do período entre os séculos 11 e 14. Apesar disso, a descoberta de zinco metálico puro é atribuída ao químico alemão Andreas Marggraf, que isolou o elemento em 1746.

O zinco é um elemento essencial para o corpo humano, necessário para os processos de construção das células e enzimas e na cura de feridas (efeito cicatrizante). O zinco também é um importante nutriente para as plantas. A concentração típica de zinco em solos cultiváveis situa-se entre 10-300 mg/kg (NG *et al.*, 2016 apud BROADLEY *et al.*, 2007).

O zinco possui boa resistência à corrosão, por isso sua principal aplicação é no processo de galvanização, que consiste no revestimento da superfície de peças, geralmente de aço, com uma fina camada de zinco, que funciona como revestimento anti-corrosão para o metal recoberto. Esse processo, que representa cerca de 50% de todo o uso de zinco no mundo (Figura 1), é aplicado nas indústrias automobilística, de construção civil e da linha branca de eletrodomésticos.

A produção de ligas de latão e bronze representa 17% dos usos do zinco. Essas ligas têm uma vasta gama de aplicações, incluindo a produção de moedas, partes de maquinário, tubulações, componentes elétricos etc. As demais aplicações de zinco incluem composição de outras ligas (17%), compostos químicos como óxido de zinco para vulcanização da borracha e sulfato de zinco (6%), semimanufaturados como telhas e calhas (6%) e outros (4%).



Galvanização Ligas de zinco Latão e Bronze Produtos Químicos Semimanufaturados Outros

Figura 1: Aplicações do zinco (ILZSG, 2016)

Em 2015, a produção mundial de zinco contido em concentrado foi de 13,4 milhões de toneladas, praticamente a mesma do ano anterior. Estima-se que a capacidade de produção das minas de zinco cresça a 14,5 Mt/ano até 2020, devido aos incrementos de produção oriundos de novos projetos e expansões (WOOD MACKENZIE, 2016). A partir de 2024, os projetos já mapeados e expansões não serão capazes de suprir a demanda crescente do metal. Portanto, projetos ainda não mapeados e fontes secundárias de zinco serão cruciais para garantir a produção requerida pelo mercado (Figura 2).



Figura 2: Capacidade de produção e demanda de produção de zinco contido em concentrado (WOOD MACKENZIE, 2016)

De acordo com a empresa Wood Mackenzie (2016), a produção global de lingotes de zinco vem crescendo desde 2005 e atingiu a marca de 13,4 milhões de toneladas em 2014. Os dados de produção de concentrados e produtos do zinco não revelam diretamente sobre a utilização de fontes secundárias na produção de zinco. Porém, é possível evidenciar que a produção de zinco ainda se baseia fortemente nas matérias primas primárias, já que não há diferença entre os valores de produção de concentrado de zinco por mineração e produção de zinco em lingotes (13,4 Mt).

A Wood Mackenzie (2016) estima ainda que a produção irá aumentar cerca de 19% até 2020, atingindo valores de 15,6 milhões de toneladas (Figura 3). A China é a maior produtora global de lingotes de zinco, representando 40% da produção global em 2013, e estima-se que vá representar 47% até 2020.



Figura 3: Produção Mundial de lingotes de zinco (WOOD MACKENZIE, 2016)

No Brasil, em 2014, a produção de concentrado de zinco, em metal contido, atingiu 169,8 mil toneladas. Isso representa uma elevação de 11,6% em comparação ao ano de 2013. Na mesma base de comparação, a produção de metal refinado, em 2014, registrou aumento de 0,3%, totalizando 246,1 mil toneladas (NEVES, 2015).

3.2 Processos de produção de zinco a partir de fontes primárias

Cerca de 95% do zinco produzido no mundo a partir de fontes primárias é oriundo de minério sulfetado de zinco, também denominado como blenda. Por isso, a primeira etapa de praticamente todos os processos industriais é a ustulação do concentrado para obtenção de um óxido de zinco. A próxima etapa do processo pode ser eletrolítica (vide esquema da rota na Figura 4) ou térmica. Nos dias atuais, o principal processo para produção de zinco refinado é o eletrolítico, que teve sua primeira planta industrial em 1916. Ele consiste em lixiviar com ácido sulfúrico o óxido de zinco e purificar a solução gerada para remoção de ferro, cobre, cádmio, cobalto, níquel, entre outras impurezas. A solução purificada é enviada para a etapa de eletrólise, onde o zinco é depositado na forma metálica sobre catodos de alumínio.

Até 1916, cerca de 90% do zinco produzido no mundo era por meio de processos por redução térmica. O primeiro processo desenvolvido foi o de retortas verticais, aplicado pelos chineses e indianos muitos séculos atrás. Posteriormente, foi desenvolvido o processo eletrotérmico, que utiliza aquecimento e redução da carga, já oxidada com adição de coque fino, por meio de resistências elétricas. Entretanto, o processo por redução térmica mais importante foi desenvolvido pela empresa *Imperial Smelting Corporation* e é denominado processo em alto forno ou *Imperial Smelting Furnace* (ISF). Nesse processo, o zinco metálico é obtido por meio da redução de minérios de zinco em alto fornos, empregando-se uma atmosfera redutora semelhante à utilizada na obtenção de ferro gusa.

Em 2015, a rota eletrolítica representava 91% da capacidade global de produção de zinco. Até 2020, espera-se que esse processo atinja 93% de toda a produção de zinco metálico, já que a grande maioria de novos projetos de fundições de zinco e de expansões das existentes são baseados nessa tecnologia (WOOD MACKENZIE, 2016).



Figura 4: Fluxograma básico do processo eletrolítico de produção de zinco

O processo ISF, em 2015, representava cerca de 6% da capacidade mundial de produção de zinco. Com a expectativa de crescimento de capacidade de produção do processo eletrolítico, a proporção da capacidade de produção pelo processo ISF tende a cair à faixa de 4% em 2020 (WOOD MACKENZIE, 2016).

O processo de retorta vertical representa cerca de 3% da capacidade global de produção de zinco, de acordo com os dados de 2015, e tende a se manter estável até 2020. Todas as plantas de retorta vertical estão localizadas na China (Baoji, Huludao e Xikuangshan). A única planta eletrotérmica do mundo fechou em 2014. Ela era

localizada em Monaca, nos Estados Unidos, e representava cerca de 1-2% da capacidade global de produção de zinco (WOOD MACKENZIE, 2016).

3.3 Processos de reciclagem do zinco

Na indústria do zinco, a reciclagem acontece em todos os estágios de produção e uso. Fontes típicas de matéria prima secundária desse metal são cinzas e borras de galvanização, pós de aciaria elétrica (PAE), cinzas de fundição de latão e outras ligas contendo zinco e baterias alcalinas. Na Tabela 1 são apresentadas as principais fontes de matéria prima secundária na indústria de zinco (ANTREKOWITSCH *et al.*, 2014).

Tabela 1: Composição típica de matérias primas e fontes secundárias importantes de zinco (ANTREKOWITSCH et al., 2014)

	Zn (%)	Pb (%)	Fe (%)	FeO (%)	Cu (%)	A1 (%)	C1 (%)	C (%)	SiO ₂ (%)	H ₂ O (%)
Torta de filtro de	31	a		10	0.2		0.4	11	15	45
forno de cubilô	51		-	10	0,2	-	0,4		15	
Pós da industria de	43	20		0.6	3		5	0.6	1	03
cobre e latão		20		0,0	-		-	0,0	•	0,2
Pó de forno de cubilô	31	0,1	-	23	-	-	0,5	5	1,3	0,4
PAE	23	0,1	-	35	0,1	-	0,6	2	1	10,6
Pó de chumbo	2	68	-	5	-	-	0,2	2	-	10,4
Óxido de zinco-	44	15		4	04		4	0.6	1	1.8
chumbo				1.1	0,1			0,0	-	1,0
Residuo de lixiviação	18	7	-	33	1.6	-	-	0.2	3	30
neutra					-,-			-,-	-	
Borra de galvanização	92-94	1,0-1,6	1,0-3,0	-	-	-	-	-	-	-
Cinza de galvanização	60-75	0.5-2.0	0.2-0.8	-	-	-	2.0-5.0	-	-	-
HD		-,,-	-,,-				-,,-			
Cinza de galvanização	65-75	0.1-0.5	0.2-0.8	-	-	0.1-0.5	0.5-2.0	-	-	-
continua							-,,-			
Borras de fundição	90-94	0,1-0,2	Baixo	-	-	1,0-7,0	-	-	-	-
Residuo de	45-70	0.5-2.0	0.2-0.8				15-20			
Escorificação com		0,0 2,0	0,2 0,0							
Cinzas de latão	40-65	0,5-7,0	1,0-2,0	-	-	-	2,0-7,0	-	-	-
Cinza de fundição	55-60	0,1-0,2	Baixo	-	-	3,0-10	Baixo	-	-	-
Cinza de moinho de	55 65	0110	0208				2050			
bolas	55-65	0,1-1,0	0,2-0,8	-	-	-	2,0-5,0	-	-	-
Pó de zinco	92-95	1,0-2,0	0,1-0,5	-	-	-	-	-	-	-

PAE - Pó de aciaria elétrica

Esses materiais podem ser utilizados para a recuperação dos metais ou descartados adequadamente em aterros e barragens. Entretanto, a disposição desses resíduos sólidos é mais dispendiosa devido à continua revisão das normas ambientais que estão se tornando mais severas. Um fator agravante nesse cenário é que estes resíduos são classificados como Classe 1 – Perigosos de acordo com a norma ABNT

NBR 10.004 – Resíduos Sólidos – Classificação (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2004), em grande parte devido à presença de outros elementos como chumbo, cádmio, arsênio, compostos halogenados, cromo etc.

Valores típicos de taxa de reciclagem de zinco variam entre 15% e 35%, de acordo com os tipos de resíduos ou refugos de processo sendo considerados. Entretanto, a taxa de reciclagem de zinco está crescendo, reforçando a importância que essa indústria representa para a produção global de zinco (ANTREKOWITSCH *et al.*, 2014). O interesse e esforços em desenvolver novos processos para a recuperação do zinco de secundários têm aumentado. Na Figura 5 são apresentados os vários tipos de resíduos, os processos de reciclagem estabelecidos e produtos relacionados.



Figura 5: Principais processos para reciclagem de zinco (ANTREKOWITSCH et al., 2014)

As tecnologias de processamento podem ser divididas em dois grupos principais: (i) processos pirometalúrgicos, caracterizados pelo emprego de altas temperaturas para a recuperação do zinco, e (ii) processos hidrometalúrgicos, que utilizam o princípio de solubilização do zinco em soluções aquosas, pela ação de um agente lixiviante.

Uma das principais rotas pirometalúrgicas de reciclagem de zinco é por meio do processo de produção de óxido de zinco, que utiliza resíduos metálicos, como borras de galvanização, juntamente com zinco metálico produzido por meio de fontes primárias para a produção de óxido de zinco (ANTREKOWITSCH *et al.*, 2014).

Outra rota pirometalúrgica utilizada para o processamento de matéria prima secundária de zinco é o processo Waelz, no qual o pó de aciaria elétrica (PAE) e outros resíduos contendo zinco são aglomerados com agentes redutores e outros aditivos, alimentados em um forno rotatório, longo e levemente inclinado, a temperaturas

superiores a 1000°C para realizar a redução, volatilização e reoxidação do zinco, gerando assim um óxido denominado óxido Waelz (LIN *et al.*, 2017).

O tratamento hidrometalúrgico de resíduos contendo zinco, em suas diversas configurações, tem representado uma via importante para a recuperação dos metais presentes em resíduos na indústria metalúrgica. Geralmente, ácido sulfúrico, ácido clorídrico, cloreto de amônio e hidróxido de sódio são usados como agentes lixiviantes para a dissolução do zinco. O metal presente na solução lixiviada é recuperado por diferentes métodos, entre eles a cementação, a cristalização, a extração por solventes e a recuperação eletrolítica.

Jha *et al.* (2000) realizaram uma extensa revisão bibliográfica de processos hidrometalúrgicos para recuperação de zinco de resíduos industriais, apresentando e discutindo dezenas de estudos. Ng *et al.* (2016) revisaram a bibliografia de recuperação de zinco de resíduos, apresentando também parâmetros de custo e realizando análise técnica-econômica das tecnologias avaliadas.

O processo Zincex Modificado, patenteado pela empresa Técnicas Reunidas (DÍAZ e MARTÍN, 1994), é uma rota hidrometalúrgica para obtenção de zinco de alta qualidade a partir de matérias primas secundárias (Figura 6). Esse processo é adequado para tratamento de cinzas de galvanização, pós de aciaria elétrica, óxido Waelz, cinzas de fundição de latão e bronze, entre outros resíduos.



Figura 6: Diagrama conceitual do processo Zincex Modificado (DÍAZ e MARTÍN, 1994)

O processo Zincex Modificado consiste na lixiviação direta dos resíduos em solução de ácido sulfúrico diluído. A lixívia passa por uma etapa de purificação para remoção de contaminantes, principalmente alumínio e ferro por precipitação na forma de hidróxidos. Então o zinco é extraído seletivamente da solução purificada utilizando o extratante catiônico D2EHPA (ácido di-2-etilhexil fosfórico) e, posteriormente, é reextraído da solução orgânica carregada com solução exaurida da etapa de eletrólise, que possui acidez elevada (Figura 6). Cloretos, fluoretos, magnésio e outras impurezas não são extraídos pelo D2EHPA, portanto não estão presentes na solução purificada e outras etapas de purificação não são necessárias. Atualmente, esse processo é empregado industrialmente no tratamento de minérios silicatados em uma fundição de zinco na Namíbia.

3.3.1 Processamento e recuperação de metais a partir de cinzas de latão

Latão é a principal liga à base de cobre, sendo composta, basicamente, de cobre e zinco. São ligas dúcteis que podem ser conformadas em formas complexas, são mais maleáveis que zinco ou o bronze (série de ligas metálicas que tem como base o cobre e o estanho). Variando as proporções de zinco e cobre na liga, é possível modificar suas propriedades físicas, obtendo latões mais duros ou mais macios. Com ponto de fusão baixo, é um material de fusão relativamente fácil.

Latão é produzido por meio da fusão de quantidades pré-determinadas de zinco e cobre em fornos de indução, sendo que o conteúdo de zinco nessas ligas varia entre 5 e 40%. Pequenas quantidades de outros aditivos podem ser adicionadas à liga de latão, sendo os mais comuns chumbo e estanho.

Durante a fusão e lingotamento das ligas de latão, como em outros processos de fundição, o ar atmosférico pode ter acesso à superfície e ao interior da fase fundida e reagir com o material, formando uma fase oxidada. Além disso, durante a fundição de latão, o zinco é continuamente vaporizado da superfície do banho – cerca de 1% do zinco é perdido dessa forma, portanto, um pouco de zinco pode ter que ser adicionado para manter as razões dos metais na liga (CAMPBELL, 2003).

O maior componente dos gases que evoluem da fusão do latão é o zinco, já que essa liga tem a temperatura de fusão acima da temperatura de ebulição do zinco. O ponto de ebulição do zinco puro é 907°C (Figura 7), porém nas ligas de cobre, o seu ponto de ebulição sobe para valores mais altos devido à redução da atividade do zinco no sistema (CAMPBELL, 2003).



Figura 7: Pressão de vapor do zinco e algumas ligas de latão (CAMPBELL (2003) apud HULL, 1950).

As cinzas de latão constituem em resíduos coletados em filtros dos fornos de fusão de latão e do peneiramento dos finos da escória gerada na superfície do banho e removidas mecanicamente. Em geral, as indústrias de produção de latão reciclam a escória gerada após o peneiramento da fração fina e oxidada.

Na literatura, estudos para a avaliação de rotas para o tratamento de cinzas de latão e recuperação de metais de interesse não são extensos. Ahmed *et al.* (2012) investigaram o efeito da lixiviação com ácido sulfúrico de amostras de escória de latão, em que zinco, cobre, ferro, alumínio e sílica estavam presentes como óxidos. A lixiviação em ácido sulfúrico foi eficiente na solubilização do zinco, apresentando eficiência de 93% para um sistema com 30% (m/m) de concentração de H₂SO₄, tempo de lixiviação de 10 minutos, temperatura de 35°C, taxa de agitação de 150 rpm e razão líquido:sólido de 5:1 (Figura 8). O mesmo sistema não se mostrou adequado para a extração de cobre, com eficiência inferior a 15%. Para melhorar a extração de cobre é necessário adicionar um agente oxidante (TIMUR *et al.*, 2000). Alguns agentes oxidantes comumente utilizados para esse sistema são peróxido de hidrogênio (H₂O₂), pirolusita (MnO₂), ar atmosférico, ozônio e sulfato férrico (Fe₂(SO₄)₃).



Figura 8: Efeito da razão líquido:sólido na lixiviação de escória de latão $[H_2SO_4] = 30\%$, tempo de lixiviação = 10 min, T = 35°C, velocidade de agitação = 150 rpm (AHMED *et al.*, 2012).

Timur *et al.* (2000) avaliaram dois processos para o beneficiamento de cinzas de latão provenientes de fundições da Turquia. O primeiro processo consistiu da lixiviação ácida das cinzas de latão moídas na presença de agentes oxidantes, seguida de eletrorrecuperação do cobre e cementação do cobre remanescente com pó de zinco, gerando uma solução de sulfato de zinco. Segundo os autores, essa rota não é viável tecnicamente devido à presença de contaminantes como ferro, alumínio, sódio e boro.

O segundo processo fez uso de duas lixiviações, a primeira ácida branda para lixiviação do zinco e a segunda utilizando uma mistura de (NH₄)₂CO₃ e NH₄OH. Nessa rota "ácida+amina", foi possível obter extrações de zinco e cobre acima de 90% e, de acordo com os autores, é uma rota viável economicamente (Figura 9).



Figura 9: Fluxograma de processo de lixiviação "ácida+amina" de cinzas de latão (TIMUR *et al.*, 2000).

Basir e Rabah (1999) avaliaram métodos hidrometalúrgicos para a recuperação de zinco, cobre e chumbo de escórias de fundição de latão. Parâmetros como razão sólido:líquido, temperatura, tempo e pH foram investigados para sistemas de lixiviação usando ácidos nítrico, sulfúrico e clorídrico, além de hidróxido de amônio e peróxido de hidrogênio. Os autores mencionaram que a reação dos metais de interesse (M) com o ácido sulfúrico é precedida pela formação do óxido antes da formação do sulfato, conforme reações:

$$H_2SO_4 + M \to MO + SO_2 + H_2O$$
 (1)

$$MO + H_2SO_4 \to MSO_4 + H_2O \tag{2}$$

Considerando as reações acima, a etapa determinante da lixiviação com ácido sulfúrico é provavelmente a transferência de massa do ácido, segundo os autores.

Portanto, esse processo deve ser dependente do tempo de reação. Nesse estudo foram gerados sais dos metais recuperados que foram considerados adequados para atender aos padrões de especificação a preços competitivos.

Brouwer (2010) realizou uma extensa pesquisa bibliográfica sobre os processos de tratamento de cinzas de latão e outros processos de reciclagem de zinco de fontes secundárias, além de conduzir experimentos para recuperação de zinco e cobre de cinzas e escória de latão de uma produtora de latão holandesa. Nesse trabalho, foi avaliada a rota pirometalúrgica de tratamento por redução carbotérmica do zinco e fusão das escórias e, também rotas hidrometalúrgicas de lixiviação ácida e alcalina, seguidas de cementação/purificação, eletrólise e fundição para obtenção do zinco metálico. O estudo pontuou a importância da queima do carvão presente na amostra, já que as partículas muito finas do carvão podem dificultar a etapa de filtração da solução lixiviada.

Oliveira *et al.* (2013) avaliaram duas rotas para tratamento de limalhas de latão, uma em meio sulfúrico e outra em meio clorídrico na presença de agentes oxidantes para recuperação de cobre e zinco na forma de produtos contendo micronutrientes para agricultura (Tabela 2).

Tabela 2: Rotas tecnológicas e respectivos produtos gerados para tratamento de limalhas de latão (OLIVEIRA *et al.*, 2013).

Rota	Meio ácido	Agente oxidante	Produtos			
Sulfúrica	H_2SO_4	H ₂ O ₂	Cu(OH) ₂ , Zn(OH) ₂ , ZnO			
Clorídrica	HC1	NaClO	3Cu(OH) ₂ , CuCl ₂ , Zn(OH) ₂ , ZnO			

As duas rotas avaliadas nesse estudo foram capazes de produzir sais inorgânicos dos metais de interesse, porém a lixiviação em meio sulfúrico adicionando peróxido de hidrogênio apresentou cinética de reação lenta em comparação à rota clorídrica.

3.4 Extração por solventes

Uma técnica que pode ser aplicada na remoção ou separação de metais presentes em solução aquosa é a extração por solventes. Também denominada extração líquidolíquido, essa é uma técnica consolidada e empregada em diversos processos industriais, desde o farmacêutico até o metalúrgico. Nessa última, é aplicada na separação de diversos metais como níquel, cobalto, urânio, zinco, manganês, índio, terras raras, dentre outros.

O processo de extração por solventes compreende basicamente três etapas principais: extração, reextração e regeneração do solvente. Na Figura 10 está apresentado um fluxograma básico do processo de extração por solventes.



Figura 10: Fluxograma básico de extração por solventes (KISLIK, 2012).

Na etapa de extração, a fase aquosa, denominada alimentação, é contatada com a fase orgânica para propiciar a reação do metal de interesse com o extratante presente na fase orgânica. Uma outra etapa comum aos processos industriais de extração por solventes, mas não obrigatória, é a etapa de lavagem do orgânico carregado, que sucede o processo de extração. O objetivo da lavagem é remover possíveis contaminantes que foram co-extraídos com o metal de interesse.

Em seguida, a solução orgânica carregada, denominada extrato, é colocada em contato com uma solução aquosa de reextração, para realizar o descarregamento da fase orgânica. Essa etapa é denominada reextração. A solução aquosa carregada na etapa de reextração é enviada para uma etapa posterior de recuperação do metal de interesse. Como é possível observar na Figura 10, o extratante orgânico opera em circuito fechado

por questões econômicas, sendo adicionada uma fração de reposição apenas para perdas decorrentes do processo.

O metal de interesse apresenta diferentes solubilidades em líquidos distintos devido à variação na força de interação entre as suas moléculas e as dos solventes (RYDBERG *et al.*, 2004). O coeficiente de distribuição (D_A) de um dado metal A entre as fases orgânica e aquosa é calculado por:

$$D_A = \frac{[A]_{org}}{[A]_{aq}} \tag{3}$$

O metal de interesse é transferido da fase aquosa por meio do contato desta com uma fase orgânica imiscível ou parcialmente miscível, com a qual o metal de interesse apresenta maior afinidade química em função das condições operacionais, até atingir um equilíbrio entre as fases. Por questões práticas, como em aplicações industriais, é mais comum o uso do percentual de extração (%E), também denominado fração de extração, que é dado pela equação (RYDBERG *et al.*, 2004):

$$\% E = 100 D_A / (1 + D_A) \tag{4}$$

Os resultados são tipicamente apresentados em diagramas nos quais, no eixo y é plotado o percentual de extração ou o coeficiente de distribuição, e no eixo x é plotada a variável operacional sob investigação, como pH, concentração de extratante na fase orgânica, tempo etc. Há ainda a possibilidade de plotar o fator de seletividade entre dois metais A e B ($\beta_{A/B} = D_A/D_B$) no eixo y, que é definido pela razão entre o coeficiente de distribuição das duas espécies em questão, sendo esta representação indicada quando se pretende avaliar a separação entre um dado par de espécies.

Outro diagrama utilizado em sistemas de extração por solventes é a isoterma de equilíbrio, que permite inferir sobre a capacidade de carregamento da fase orgânica em uma dada condição operacional, mantendo-se constantes pH, concentração inicial de extratante e metais, temperatura etc. No eixo y são plotadas as concentrações do soluto na fase orgânica em equilíbrio com as concentrações do mesmo soluto na fase aquosa, plotadas no eixo x. Segundo Ritcey e Ashbrook (1984), existem 3 tipos de isotermas mostradas esquematicamente na Figura 11.



Figura 11: Tipos de isotermas de extração (RITCEY e ASHBROOK, 1984).

Isotermas com formato do tipo II são consideradas normais. As do tipo I exemplificam casos em que o sistema apresenta coeficiente de extração alto. As curvas do tipo III também são denominadas "isoterma em S" e são observadas, por exemplo, na extração de vanádio por aminas. Nesse último caso, refinados baixos não podem ser obtidos, consequentemente o sistema é ineficiente. Todas isotermas atingem um valor limite no eixo y, que é a capacidade de carregamento máxima nas condições utilizadas para a determinação da isoterma. A existência de vários tipos de isoterma reforça a necessidade de cálculo do equilíbrio para diversas faixas operacionais, de forma a identificar qualquer tipo de comportamento anômalo que pode influenciar na eficiência de extração (RITCEY e ASHBROOK, 1984).

Existem duas formas de se determinar a isoterma: (i) por meio do contato de diferentes razões aquoso-orgânico (A/O), e (ii) mediante carregamento do orgânico e esgotamento do aquoso, mantendo-se a mesma razão A/O. Essas isotermas podem ser determinadas para extração e reextração do sistema em estudo.

Com a isoterma de equilíbrio e uma linha de operação que representa o balanço de massa entre as fases líquidas é possível estimar graficamente o número de estágios requeridos para a obtenção de certo nível de extração a partir de um dado sistema. Esse diagrama é conhecido como método de *McCabe-Thiele* e é mostrado na Figura 12 para o cálculo do número de estágios de equilíbrio em contra-corrente. O método também pode ser aplicado para operações em co-corrente e correntes cruzadas.



Figura 12: Exemplo de diagrama McCabe-Thiele para um sistema em contracorrente (RYDBERG *et al.*, 2004).

Na prática industrial, vários aspectos podem afetar o atingimento do equilíbrio do sistema, e podem levar à redução da eficiência de cada estágio de contato. Em um sistema multicomponente, como é o caso da maior parte das operações industriais, onde há interferência na extração por vários elementos, a redução da eficiência de extração afeta a curva de equilíbrio do sistema.

De acordo com Duroudier (2016), a eficiência dos estágios de extração varia entre 0,85 e 0,95 do valor teórico, e que apenas ensaios em escala piloto podem auxiliar na previsão desse tipo de comportamento. A Figura 13 ilustra essa redução de eficiência em relação ao mesmo sistema da Figura 12, com 80% de eficiência de extração em cada estágio. Em comparação com o diagrama de McCabe-Thiele apresentado anteriormente (Figura 12), esse sistema com eficiência reduzida demonstra que mais um estágio de extração é necessário.



Figura 13: Exemplo de diagrama *McCabe-Thiele* mostrando o efeito da redução da eficiência na extração (RYDBERG *et al.*, 2004).

Outra forma de obter melhores resultados é reduzir a inclinação da curva de operação, que aumenta a distância do sistema com o equilíbrio, também denominada força motriz do processo. Entretanto essa opção geralmente não é economicamente atrativa (RYDBERG *et al.*, 2004).

De acordo com Treybal (1981), a eficiência de estágios de Murphree pode ser aplicada para cálculo de um dado estágio m (vide Figura 14) em termos do extrato (E_{ME}) ou do refinado (E_{MR}), em um sistema de extração em contra-corrente através da equação 5. Os termos da Equação 5 estão representados graficamente na Figura 14.

$$E_{ME} = \frac{y_m - y_{m+1}}{y_m^* - y_{m+1}} \qquad \qquad E_{MR} = \frac{x_{m-1} - x_m}{x_{m-1} - x_m^*} \tag{5}$$



Figura 14: Eficiência de estágios de Murphree (TREYBAL, 1981).

3.4.1 Extratantes e diluentes

O extratante é responsável por promover a transferência do metal da fase aquosa para a fase orgânica, por meio da formação de um complexo organometálico mediante uma reação química com o metal. Existem três classes de extratantes, a depender da interação com a forma na qual o metal se encontra na fase aquosa: catiônicos (quelantes e ácidos), aniônicos e de solvatação (ou neutros). As características de cada classe, incluindo reações típicas, funções orgânicas principais e exemplos de reagentes comerciais, encontram-se detalhadas minuciosamente em textos-base (RITCEY e ASHBROOK, 1984; LO *et al.*, 1991; HABASHI, 1999; RYDBERG *et al.*, 2004).

Os principais requisitos para a seleção de um extratante são: seletividade, capacidade de extração, facilidade de reextração e fácil separação da fase aquosa que demanda diferença de densidade entre os meios, baixa viscosidade e alta tensão superficial. Além disso, aspectos de segurança devem ser levados em consideração, como toxicidade, inflamabilidade e volatilidade (HABASHI, 1999).

Para a extração de zinco, o extratante mais empregado industrialmente é o D2EHPA, nome comercial para o ácido di-2-etilhexil fosfórico, que é um extratante catiônico ácido. Na Figura 15 são apresentadas as curvas de extração de diversos metais com D2EHPA para uma faixa de pH. Como a extração de diversos metais acontece em faixas de pH distintas, esse extratante é seletivo para diversos metais, a depender das condições do sistema.



Figura 15: Extração seletiva de diversos metais com o extratante D2EHPA em meio sulfúrico em função do pH de equilíbrio (RITCEY e ASHBROOK, 1984).

Outros reagentes como o Cyanex 272 (derivado de ácido fosfínico) e o PC88A (derivado de ácido fosfônico) também são empregados ou estudados para a extração desse metal, porém em menor ocorrência. Há diversos outros extratantes ácidos derivados de ácido fosfórico disponíveis no mercado, além de outros que são derivados de ácidos carboxílicos, como o ácido versático, por exemplo. Dentre os de origem fosfórica contendo enxofre, citam-se Cyanex 301 e Cyanex 302, com aplicação industrial restrita. A estrutura desses reagentes derivados de ácidos fosfóricos é apresentada na Figura 16.



Figura 16: Estrutura de extratantes catiônicos ácidos derivados de ácido fosfórico (BISWAS *et al.*, 2016).

Para a extração do cobre, a classe de extratantes mais empregada industrialmente é constituída pelos catiônicos quelantes. Exemplos de reagentes são o Acorga M5640 e o LIX 984N. Porém, extratantes catiônicos ácidos, como D2EHPA e Cyanex 272, também são amplamente investigados para extração de cobre.

De acordo com Rydberg *et al.* (2004), uma reação típica de extratantes catiônicos (ácidos e quelantes) para esse sistema pode ser escrita como:

$$M^{z+}_{(aq)} + zHX_{(org)} = MX_{z(org)} + zH^{+}_{(aq)}$$
(6)

Essa reação indica que o extratante ácido orgânico (HX) reage com o metal (M) da solução aquosa, sob a forma de cátion, formando um composto organometálico solúvel na fase orgânica (MX_z) e liberando íons H⁺ para a fase aquosa. Esse é um exemplo de extração reativa, cuja reversão da reação é utilizada para favorecer a reextração do metal contido na fase orgânica carregada (extrato). Tem-se, ainda, que para maximizar a extração do metal é preciso neutralizar os prótons liberados para a fase aquosa, via adição de uma base, por exemplo. Logo, o pH da fase aquosa é uma das variáveis operacionais mais importantes e que requer controle rigoroso, inclusive para favorecer a separação da espécie de interesse dos demais contaminantes presentes em solução aquosa.

Raramente um extratante é utilizado na forma pura. Em geral ele é diluído em algum solvente orgânico de baixo custo denominado diluente, com o objetivo de melhorar as propriedades físicas como viscosidade e densidade da fase orgânica. Na Tabela 3 são apresentadas as propriedades físicas de alguns diluentes utilizados comercialmente:

Grupo	Composto	Peso molecular	Ponto de ebulição (°C)	Densidade a 20°C	Viscosidade a 20°C (cp)	Temperatura de ignição espontânea (°C)	Momento de dipolo μ x 10 ¹⁸ esu	Constante dielétrica a 20°C
Hidrocarbonetos	n -Hexano	86,18	68	0,6594	0,326	260	0	1,890
alifáticos	Querosene	-	200-260	0,795	-	85	-	-
	Nafta	-	150-215	0,775	-	-	-	-
Hidrocarbonetos	Benzeno	78,11	80,1	0,8787	0,652	590	0	2,284
aromáticos	Tolueno	92,13	110,6	0,8669	0,590	568	0,36	2,438
	o -Xileno	106,16	144	0,8968	0,810	501	0,6	2,568
	<i>m</i> -Xileno	106,16	139	0,8684	0,620	563	-	2,374
	p -Xileno	106,16	138	-	0,648	564	0	2,270
Hidroaromáticos	Ciclohexano	84,16	81	0,7791	1,0	270	0	1,890
Hidrocarbonetos	Clorofórmio	119,38	61,2	1,4916	0,58	a	1,02	4,806
com substituição	Tetracloreto de carbono	153,82	76,1	1,5942	0,969	a	0	2,238
	Dissulfeto de carbono	76,14	45	1,2628	0,37	90	0	2,641

Tabela 3: Propriedades físicas de alguns diluentes (HABASHI, 1999).

a. Não inflamáveis
3.4.2 Equipamentos para extração por solventes

Não existe um equipamento universal adequado para todas as operações de extração por solventes (RYDBERG *et al.*, 2004). Em escala industrial, a operação pode ser realizada em três grupos de equipamento: Misturadores-decantadores (*mixer-settlers*), colunas (agitadas e não agitadas) e extratores centrífugos, cada um com vantagens e desvantagens, portanto não existe apenas um tipo de equipamento que seja o melhor para a aplicação nos diversos processos de extração por solventes, como se verifica no quadro comparativo (Tabela 4). Dentre esses grupos existem diversos modelos de equipamentos, sendo que no *Handbook of Solvent Extraction* (1991) são descritos vinte diferentes tipos.

As colunas de extração podem ser agitadas ou não, porém, na indústria moderna, colunas gravitacionais sem agitação (colunas de recheio) praticamente não são usadas, pois elas são ineficientes (KISLIK, 2012). As colunas agitadas são equipamentos simples, que contém defletores que dividem a coluna em seções, sendo que cada seção contém um misturador para promover o contato entre as fases. Há diversos desenhos de defletores e misturadores, o que caracteriza cada modelo de coluna agitada. O escoamento das fases no interior da coluna se dá por diferença de densidade.

Extratores centrífugos, algumas vezes chamados de colunas rotativas, possuem malhas concêntricas ao redor do eixo. A fase mais pesada é alimentada no centro do rotor e é distribuída no interior do equipamento pela força centrífuga, enquanto a fase mais leve é alimentada na periferia do rotor e é deslocada no interior do equipamento pela fase pesada.

Os misturadores-decantadores (Figura 17) são uma classe de equipamentos com vasta gama de aplicações industriais, incluindo processos hidrometalúrgicos. Basicamente, consiste em uma câmara de mistura onde se realiza o contato das fases líquidas (aquosa e orgânica) por agitação mecânica (misturador ou *mixer*), na qual promove o carregamento da fase orgânica com o metal de interesse, seguida de outra câmara isenta de agitação (decantador ou *settler*), para promover a separação física das fases líquidas.

O misturador é equipado com um agitador que promove o contato entre as fases orgânica e aquosa, de forma a acelerar o processo de transferência de massa entre as fases mediante o aumento na área de contato e facilitando o transporte do metal em direção à interface líquido-líquido. A mistura formada no misturador é, então, transferida para o decantador, podendo ser realizada por transbordo ou através de alguma interligação entre os dois compartimentos.

	Vantagens	Desvantagens		
Mixer-settlers	Bom contato entre as fases Possibilidade de grande variação na razão de fases Baixa altura dos equipamentos Elevada eficiência Muitos estágios Scale-up confiável Custo baixo Pouca manutenção	Retenção elevada Custo energético alto Elevados estoques de solventes Grande ocupação de espaço (área) Bombeamento entre os estágios pode ser necessário		
Colunas não-agitadas	Baixo custo inicial Baixo custo operacional Construção simples	Rendimento limitado para pequenas diferenças de densidade entre as fases Inadequado para se trabalhar com elevadas razões de vazões Altura dos equipamentos elevada Eficiência algumas vezes baixa Difícil scale-up		
Colunas agitadas	Boa dispersão das fases Custo razoável Possibilidade de se trabalhar com muitos estágios Scale-up relativamente fácil	Rendimento limitado para diferenças pequenas de densidade entre as fases Impossibilidade de se trabalhar com sistemas emulsificantes Inadequado para se trabalhar com elevadas razões de vazões.		
Extratores Centrífugos	Indicado para sistemas com baixas diferenças de densidade entre as fases Baixa retenção Pequeno espaço requerido Baixos estoques de solventes	Alto custo inicial Alto custo operacional Custo de manutenção elevado. Número de estágios por unidade limitado		

Tabela 4: Comparação do desempenho entre equipamentos de extração por solventes (RYDBERG *et al.*, 2004).

Em alguns equipamentos existe uma placa perfurada para reduzir a propagação das ondas de movimentação dos fluidos provenientes do misturador para o decantador. Assim, permite-se que a dispersão passe de um compartimento para o outro com pouca agitação ou perturbação, uma vez que, no decantador, objetiva-se a separação física gravitacional das fases via coalescência entre as gotas.



Figura 17: Esquema de um misturador-decantador (1 – Câmara de mistura; 2 – Câmara de decantação)

A separação de fases no decantador acontece por diferença de densidade, na ausência de agitação. A fase mais leve, geralmente a orgânica, é recolhida ao final do *settler* na parte superior, sendo conduzida através de uma calha e alimentada no misturador do próximo estágio. A fase aquosa, por sua vez, é recolhida do decantador pela parte inferior, sendo enviada ao misturador do estágio subsequente em sentido oposto ao da fase orgânica, de maneira que o circuito ou bateria de misturadores-decantadores opere em contracorrente.

3.4.3 Extração por solventes aplicada à recuperação de metais a partir de resíduos

A extração por solventes é uma técnica seletiva, versátil e de operação relativamente fácil, sendo aplicada para vários sistemas metálicos, vantajoso principalmente no tratamento de soluções aquosas concentradas. Portanto, pode ser a técnica ideal para o tratamento de licores de lixiviação de rejeitos sólidos e efluentes líquidos (RYDBERG *et al.*, 2004).

Kentish e Stevens (2001) apontam a extração por solventes como o processo de separação mais consagrado para a reciclagem de efluentes aquosos, principalmente para operações onde a concentração de contaminantes seja alta. Para efluentes com baixas concentrações de contaminantes, essa tecnologia é limitada pela necessidade de

elevadas razões A/O (volume de fase aquosa por volume de fase orgânica), o que leva a perdas significativas de orgânico por oclusão ou dissolução na fase aquosa.

Além do processo Zincex Modificado (item 3.3), outros estudos utilizando extração por solventes aplicada à recuperação de metais a partir de resíduos e efluentes estão disponíveis na literatura.

Silva *et al.* (2005) realizaram ensaios de extração por solventes usando D2EHPA e Cyanex 272 a partir de uma solução de lixiviação de lama polimetálica complexa produzida por uma empresa de revestimento de Cr/Ni. Em uma solução contendo 10 g/L de níquel e 2 g/L de zinco, a extração desse último foi adequada pelo sistema com D2EHPA. Entretanto, é recomendada a precipitação prévia de cobre e cromo, sendo que mais de 90% do cobre foi recuperado por meio de cementação com pó de zinco.

Sinha *et al.* (2015) desenvolveram um processo para recuperação e separação de cobre e zinco a partir de uma solução de decapagem de latão usando LIX 984N. Foi observado que em pH na faixa de 1,5 a 3,9, a extração de cobre aumenta de 10% a 99%, enquanto a extração de zinco apenas ocorria em pH acima de 4,5. Dessa forma foi possível separar os dois metais por meio de controle de pH do processo (Figura 18).



Figura 18: Efeito do pH na extração por solventes de cobre e zinco ([Cu]_{inicial} = 35 g/L, [Zn]_{inicial} = 30 g/L, [LIX 984N] = 1 M, relação das fases A/O = 1) (SINHA *et al.*, 2015).

Biswas *et al.* (2016) usaram a técnica de extração por solventes para recuperar e separar zinco e manganês de resíduos de bateria Zn-C colocados em solução por meio

de lixiviação ácida com H₂SO₄ em solução contendo glucose como agente redutor. Extratantes ácidos organofosforados como D2EHPA, Cyanex 272, Cyanex 301, Cyanex 302 e PC88A foram avaliados. De uma solução inicial contendo 7 g/L Mn (II) e 2,2 g/L Zn (II) foi obtida uma solução de manganês contendo 137 g/L e uma solução de zinco contendo 21,3 g/L de zinco, demonstrando a capacidade do circuito avaliado para separar e concentrar os metais de interesse.

Um estudo para recuperação de sulfato de zinco a partir de um efluente industrial contendo diversos outros metais (Cd, Co, Cu, Fe, Pb, Ca, Mg, Mn e Ni) utilizando D2EHPA foi conduzido por Pereira *et al.* (2007). No estudo, realizado em batelada em escala de bancada e em escala piloto contínua utilizando uma bateria de *mixer-settlers*, foi demonstrado que o zinco pode ser removido do efluente.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho foram desenvolvidos os métodos e avaliados os principais parâmetros para a implementação técnica de uma rota processual para tratamento de cinzas de latão com o intuito de recuperar seus principais metais contidos, zinco e cobre. Essa rota é composta pelas etapas de lixiviação e purificação da solução lixiviada por extração por solventes.

4.1 Coleta e caracterização das cinzas de latão

As cinzas de fundição de latão utilizadas neste trabalho foram obtidas de empresas produtoras de latão no Brasil, todas localizadas no estado de São Paulo. Com o intuito de simular o processamento industrial desses materiais, essas cinzas foram misturadas em proporções iguais e com o auxílio de um quarteador tipo Johnes obteve-se uma amostra homogênea denominada "amostra composta de cinzas de fundição de latão", conforme mostrada na Figura 19.

A caracterização química e mineralógica da amostra composta, assim como dos produtos obtidos, foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplada a espectroscopia por energia dispersiva (EDS) (JSM 6460, JOEL), difratometria de raios X (DRX) (XRD 6000, Shimadzu), e por espectrometria de absorção atômica (EAA) (AA280FS, Varian), além de eletrodo de íon seletivo para íons F⁻ (SevenCompact pH/Ion S220, Mettler-Toledo) e titulação para íons Cl⁻ (Anexo A).



Figura 19: Amostra composta de cinzas de fundição de latão usada no estudo.

Foi realizada uma análise granulométrica por peneiramento a úmido utilizando 100g de amostra em peneiras de abertura: #7 (2800 μ m), #9 (2000 μ m), #16 (1000 μ m), #35 (425 μ m), #60 (250 μ m), #140 (106 μ m), #270 (53 μ m), #325 (45 μ m), #400 (38 μ m) e #450 (32 μ m). As frações retidas foram secas em estufa à temperatura de 100 ± 5 °C e pesadas para servirem de base para o cálculo da distribuição granulométrica.

Para realização das análises granuloquímicas foram consideradas as frações mais significativas em massa da análise granulométrica: #35 (425 μ m), #60 (250 μ m), #140 (106 μ m), #270 (53 μ m), #450 (32 μ m) e fundo.

4.2 Métodos

4.2.1 Ensaios de lixiviação das cinzas de fundição de latão

A lixiviação das cinzas de fundição de latão foi realizada sem adição de agente oxidante, com o intuito de lixiviar preferencialmente o zinco e obter uma solução para purificação/concentração do metal por extração por solventes. Esse processo foi realizado em béqueres de 10 litros, em chapa aquecedora com ácido sulfúrico industrial cuja especificação é mostrada na Tabela 5.

		Mínimo	Máximo
H_2SO_4	%	98	100
Fe	mg/L	0	40
Мо	mg/L	0	1
Cu	mg/L	0	1
V	mg/L	0	5
Со	mg/L	0	5
Pb	mg/L	0	5
Cr	mg/L	0	1
As	mg/L	0	3
Ni	mg/L	0	60
Cl	mg/L	0	10
F	mg/L	0	1

Tabela 5: Especificação química do ácido sulfúrico VMZ-JF utilizado na lixiviação das cinzas de latão.

A temperatura da solução foi ajustada para 60 °C em chapa aquecedora; esse valor foi definido de acordo com a etapa de lixiviação industrial de óxido de zinco

calcinado em pH 4 que é realizado nas instalações da Votorantim Metais Holding em Juiz de Fora. A concentração do ácido foi de 0,8 mol/L, conforme resultados obtidos por Timur *et al.* (2000), que investigou uma faixa de concentração de H₂SO₄ para lixiviação de cinzas de latão. A partir de 0,8 mol/L, os rendimentos de extração de zinco são superiores a 80% e a extração de cobre se mantêm baixa. A razão sólido/líquido foi calculada em 62,5 g/L para a obtenção de uma solução contendo 25-35 g/L de zinco, similar à solução de alimentação de 37 g/L utilizada pela Skorpion Zinc, operação com unidade de extração por solventes industrial de zinco com D2EHPA (MUSADAIDZWA e TSHININGAYAMWE, 2009).

A solução foi filtrada a vácuo utilizando papel de filtro tipo Faixa Preta (Química Moderna) com retenção nominal de 20-25 micra ($D = 18,50 \pm 0,15$ cm) em aparato composto de funil Büchner, kitassato e bomba de vácuo.

O potencial de oxirredução E_h do licor obtido foi medido com o auxílio de um eletrodo combinado de platina (ref. Ag/AgCl, KCl 3mol/L), modelo HI 3214P, acoplado a um medidor de ORP da marca HANNA Instruments, modelo HI 2221.

O resíduo sólido da primeira lixiviação foi secado em estufa a 100 ± 5 °C, pesado e uma amostra enviada para análise com o intuito de avaliar a eficiência da lixiviação.

4.2.2 Ensaios de recuperação de zinco por extração por solventes

Para os ensaios de extração por solventes foi utilizado o extratante comercial D2EHPA (Rhodia) e o diluente comercial ORFOM SX-12 (*Mining Chemicals*), composto por 52% de parafina, 27% de hidrocarbonetos aromáticos, 21% de cicloparafinas e menos de 0,3% de naftalenos.

Os ensaios de extração por solventes foram realizados mediante o contato de um determinado volume de fase aquosa (solução da lixiviação das cinzas de fundição de latão) com uma solução orgânica constituída por D2EHPA e diluente comercial alifático ORFOM SX-12, de volume variável, a depender da relação de fases A/O estudada, em um béquer de 500 mL (vide Figura 20).



Figura 20: Esquema da montagem utilizada nos ensaios de extração por solventes em batelada (PEREIRA, 2006).

As soluções foram submetidas à agitação constante utilizando-se um agitador magnético com barra de 3,5 cm de comprimento. Todo o estudo foi realizado à temperatura ambiente. Durante a realização dos ensaios, o pH da fase aquosa foi monitorado com o auxílio de um medidor de pH composto por um eletrodo, para a leitura de pH e um sensor de temperatura, este último para a compensação do valor do pH com a temperatura de execução do experimento. O medidor de pH de bancada usado nos testes é da marca Tecnopon, modelo MPA-210 (Faixa de medição de pH: -2,000 a 20,000, Resolução: $\pm 0,001$, Precisão da Leitura: $\pm 0,005$).

Para realizar a separação das fases ao final da extração por solventes, o agitador foi desligado, o conteúdo transferido para um funil de decantação de 250 mL e deixado em repouso por aproximadamente 30 minutos (Figura 21). Após a separação das fases, a fase aquosa foi coletada por meio da abertura da torneira na base do funil de decantação, sendo uma alíquota da fase aquosa encaminhada para análise dos metais Zn, Cu, Fe, Pb, Cd, Ni, Co, Mg, Ca pelo método de espectrofotometria de absorção atômica (AA280FS, Varian), além de íons F⁻ por íon seletivo (SevenCompact pH/Ion S220, Mettler-Toledo) e Cl⁻ por titulação. A concentração dos metais na fase orgânica foi calculada por balanço de massa.



Figura 21 - Representação ilustrativa da separação das fases em funil de decantação (RYDBERG et al., 2004).

Avaliação do tempo de contato entre as fases na etapa de extração

Inicialmente, foi avaliado o tempo necessário para a obtenção do equilíbrio entre as fases aquosa e orgânica para o sistema em estudo. O ensaio foi realizado com relação volumétrica A/O = 1, contatando 200 mL da solução da primeira lixiviação com o mesmo volume de uma solução orgânica contendo 30% v/v de D2EHPA. O pH do efluente foi mantido constante no valor 3,0 utilizando solução de NaOH e H₂SO₄ a 50% para correção do pH. Os níveis de pH, relação A/O e concentração de D2EHPA foram escolhidos conforme Pereira *et al.* (2007).

Amostras da fase aquosa foram recolhidas com o auxílio de uma seringa de 20 mL, nos tempos de 1, 2, 4, 6 e 10 minutos. Para isso, a agitação era interrompida para que as fases se separassem, sendo, então, recolhida uma alíquota de 20 mL da fase aquosa e outra de mesmo volume da fase orgânica, com o intuito de manter a relação de fases inalterada. Nessa etapa do estudo, apenas análises de zinco e cobre foram realizadas com a alíquota da fase aquosa coletada.

Estudo da influência do pH para a recuperação do zinco na etapa de extração

A determinação do pH da fase aquosa mais adequado foi realizada colocando-se em contato a fase aquosa com uma fase orgânica contendo 30% v/v D2EHPA, na relação A/O = 1. Os ensaios foram realizados variando-se o pH na faixa entre 1,0 a 5,0 (em intervalos de aproximadamente 0,5, na faixa de pH entre 1 e 3, e intervalos de aproximadamente 1,0 na faixa de pH entre 3 e 5) mediante adição de uma solução de hidróxido de sódio (ou ácido sulfúrico) a 50% m/m durante a agitação do sistema.

As fases foram agitadas por tempo considerado suficiente para se atingir o equilíbrio do sistema, determinado na etapa anterior, sendo o pH mantido constante durante todo o ensaio. O pH mais adequado foi determinado avaliando-se o percentual de extração dos metais de interesse, zinco e cobre. Além disso, aspectos como viscosidade, facilidade de separação das fases, possível formação de uma terceira fase ou "cruds" foram observados.

Estudo da concentração de D2EHPA na fase orgânica na etapa de extração

Os ensaios para avaliar o efeito da concentração de extratante foram realizados mantendo-se a relação A/O constante e igual a 1, no pH definido na etapa anterior. Variou-se a concentração de D2EHPA entre 10 e 30% v/v na fase orgânica, com incremento de 5% v/v de extratante para cada teste subsequente.

Estudo da relação de fases A/O na etapa de extração

Uma vez determinados o pH de equilíbrio e a concentração de D2HEPA na fase orgânica mais adequados, o próximo passo foi encontrar a melhor relação de volume de fases A/O que favoreça a extração preferencial de zinco. Em outras palavras, foi construída a isoterma de extração do zinco utilizando-se o método das variações de volume de fase. Nesses ensaios, o volume de fase aquosa foi fixado em 100 mL, variando-se somente volume de fase orgânica, de maneira a obter as seguintes relações de fase A/O: 1/5; 1/4; 1/3; 1/2; 1/1; 2/1; 3/1; 4/1 e 5/1.

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

Para a reextração também foi utilizado o método de variação dos volumes de fase. A solução aquosa dessa etapa foi a solução exaurida da eletrólise industrial, cuja especificação encontra-se mostrada na Tabela 6.

Fe	mg/L	8
Co	mg/L	0,01
Sb	μg/L	< 2
$\mathrm{H}^{\scriptscriptstyle +}$	g/L	180
Pb	mg/L	1
Mn	g/L	4
F	mg/L	12
Ni	mg/L	0,01
Zn	g/L	50
Mg	g/L	6,5
As	μg/L	< 2
Cl	mg/L	35
Ge	μg/L	< 10

Tabela 6: Composição típica da solução exaurida gerada na etapa de eletrólise do zinco da VMH-JF.

A fase orgânica carregada foi obtida mediante o contato de 2 L de solução aquosa (concentração de D2EHPA e pH estabelecidos nos passos anteriores) com o volume de solução orgânica, de acordo com a razão A/O estabelecida.

A solução aquosa após o contato foi enviada para análise e a composição do orgânico carregado calculada por balanço de massa. Os testes foram realizados variando-se a relação de fases O/A nos seguintes valores: 1/1, 2/1, 4/1, 6/1, 8/1 e 10/1, mantendo-se constante o volume de fase aquosa em 50 mL.

Ensaios contínuos em mixer-settler

Ensaios contínuos foram realizados, em seguida, utilizando-se uma bateria de *mixer-settlers* nas condições operacionais definidas no estudo em bancada. A bateria contém, ao todo, 10 unidades de *mixer-settlers*, construídas em acrílico: 6 unidades menores, de dimensões: altura = 70 mm, comprimento = 285 mm e largura = 50 mm, e 4 unidades maiores, de dimensões: altura = 100 mm, comprimento = 335 mm e largura = 70 mm. A Figura 22 apresenta as 6 unidades menores montadas.

A vazão de entrada das fases foi controlada por bombas peristálticas fornecidas pela empresa Provitec, modelo DM 5000 (Faixa de vazão: 0,6 - 3,0 L/h). Em cada câmara de mistura há um agitador do tipo *pump-mix*, que tem como função tanto a mistura das fases quanto o bombeamento das mesmas. Na saída dos *settlers* há uma haste formando vaso comunicante com o *settler* que possui um orifício que pode ser ajustado para obter o volume adequado dentro das cubas.



Figura 22: Conjunto de mixer-settlers de bancada usado nos testes.

O estudo foi realizado de acordo com o seguinte procedimento: inicialmente, as câmaras do bloco de extração foram preenchidas com a fase aquosa e orgânica nas proporções definidas para a razão A/O, e a reextração com a solução exaurida e solução orgânica nas proporções definidas da razão O/A. Em seguida, foi realizada a alimentação de fase orgânica e aquosa na extração, ao mesmo tempo em que se iniciou a alimentação da solução reextratante (solução exaurida) e solução orgânica no bloco de reextração.

As vazões de todas as bombas peristálticas foram calibradas utilizando-se proveta e cronômetro. O monitoramento do pH foi realizado com o auxílio do medidor de bancada na etapa de extração e o ajuste realizado com a adição de solução de NaOH, de acordo com os resultados de medição do pH. Após a estabilização do sistema, fez-se a coleta de amostras nas saídas de todas as correntes de fase aquosa com o auxílio de uma pipeta.

Após atingir o regime de operação contínua, em contracorrente, fez-se a coleta das amostras nas saídas de todas as correntes de fase aquosa na saída de cada etapa. A planta foi deixada em operação em regime permanente por 60 minutos.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Caracterização das cinzas de latão

A composição química das cinzas de latão usadas no estudo e da amostra composta gerada a partir da mistura de proporções iguais de cada uma das 7 cinzas disponíveis é apresentada na Tabela 7. Observa-se que os principais componentes de todas as amostras são cobre e zinco. Entre os contaminantes estão presentes chumbo, ferro, sílica, cálcio, cloro, flúor e níquel. A composição da mistura das cinzas coletadas também é mostrada na Tabela 7 e denominada "Composta", sendo este o resíduo encaminhado para a etapa de lixiviação.

Zn Pb Cu Cd F Fe Ni SiO₂ Cl Ca Ag Amostra 1 49,85 0,31 0,57 19,70 0,0012 0,0014 0,046 3,62 0,13 0,01 0,27 Amostra 2 50,86 0,56 0,56 20,11 0,0010 0,0014 0,077 3,88 0,48 0,01 0,29 47,09 0,86 0,93 18,13 0,0012 0,0018 0,042 5,17 0,44 0,02 0,37 Amostra 3 51,88 0,55 18,27 0,0012 0,0018 0,046 3,67 0,31 0,02 0,31 Amostra 4 0,86 57,63 0,42 3,68 5,17 0,0782 0,0044 0,013 1,20 0,85 1,19 0,57 Amostra 5 Amostra 6 40,25 0,91 0,70 16,56 0,0058 0,0018 0,016 6,52 0,23 0,38 1,00 43,11 25,52 0,21 0,30 Amostra 7 0,64 0,94 0,0051 0,0028 0,016 6,44 0,77 Composta 48,00 0,67 1,28 16,61 0,0146 0,0022 0,032 5,20 0,54 0,23 0,53

Tabela 7: Composição percentual das cinzas de latão usadas no estudo

A composição química das diversas amostras varia consideravelmente, com o teor de cobre entre 5% e 25% e o teor de zinco entre 40% e 58%. O teor das impurezas também apresenta grande variabilidade. Essa diferença pode ser devido a diferenças no processo de produção de latão, aditivos e outros aspectos de processo.

A distribuição granulométrica da amostra composta é apresentada na Figura 23. É possível observar que o d_{50} (tamanho no qual 50% do material é passante) é 53 µm, portanto é um material com quantidade de finos significativa.



Figura 23 - Distribuição granulométrica da amostra de cinzas de latão composta.

A composição elementar das principais frações granulométricas da amostra de cinzas de latão composta foi analisada e o resultado está apresentado na Tabela 8.

	Retido	Teores (%)									
Malha (µm)	(%)	Zn	Cu	Pb	Cd	Fe	Ni	Ag	Ca	SiO ₂	F
+ 425	9,93	28,09	23,55	1,70	0,003	0,75	0,04	0,0041	0,14	4,86	0,0497
-425 + 250	7,24	28,88	16,97	1,07	0,005	0,69	0,08	0,0027	0,24	7,54	0,0477
-250 + 106	17,59	33,72	16,9	1,10	0,005	0,72	0,07	0,0031	0,27	10,41	0,0711
- 106 + 53	15,35	40,36	13,55	0,97	0,005	0,74	0,06	0,0026	0,36	8,32	0,0714
-53 + 32	19,18	45,45	9,44	0,89	0,007	0,69	0,04	0,0020	0,47	7,56	0,1273
-32 (Fundo)	30,71	47,47	8,84	0,97	0,006	0,60	0,03	0,0019	0,52	4,41	0,1183

Tabela 8: Análise granuloquímica da amostra composta de cinzas de latão.

Os resultados da análise granuloquímica evidenciam que o zinco está mais presente nas frações mais finas, variando entre 28,09% na malha mais grossa de #425 ao máximo de 47,47% no fundo. O cobre apresentou comportamento oposto, nas frações mais grossas apresentou maior concentração de 23,55% e na fração de fundo mais fina teve concentração de 8,84%, esse comportamento fica mais evidente na Figura 24. Considerando-se a massa de metal acumulada em cada fração granulométrica, tem-se que a massa total de zinco da amostra composta se concentra nas frações mais finas (57,8% abaixo da peneira de $-53 + 32 \mu m$ e quase 88% abaixo da peneira de $-250 + 32 \mu m$

106 μ m), enquanto o cobre encontra-se relativamente similar em todas as frações avaliadas (entre 9 e 23%).



Figura 24: Teor de zinco e cobre nas cinzas de latão composta por faixa granulométrica.

O chumbo apresentou comportamento análogo ao cobre, com teor mais alto na fração mais grossa (1,70%) e teor mais baixo na fração mais fina, de fundo (0,97%). O flúor e o cálcio, por sua vez, apresentaram comportamento análogo ao zinco, com maiores teores nas frações mais finas do material.

O difratograma de raios-X da Figura 25 evidencia os principais minerais presentes na amostra de cinzas de latão composta. Observa-se a presença de óxido de zinco (ZnO), quartzo (SiO₂), tenorita ou óxido de cobre (II) (CuO) e uma fase amorfa de cobre e silício (Cu₁₆Si₄). Na caracterização feita por Brouwer (2010), cujo estudo envolvia a condução de experimentos para recuperação de zinco e cobre de cinzas e escória de latão, além do óxido de zinco e de cobre, foi detectado ainda o cobre metálico.



Figura 25: Difratograma de raios-X da amostra de cinzas de latão composta.

A micrografia obtida por MEV e seus respectivos espectros de EDS da amostra composta de cinzas de latão são mostrados na Figura 26. A parte clara da partícula evidenciada na micrografia foi analisada através do EDS no ponto 1, indicando a presença de cobre como principal elemento, portanto, em associação com o aspecto visual, entende-se que essa partícula é de cobre metálico, ou uma fase amorfa de cobre e silício (Cu₁₆Si₄), conforme identificado pelo DRX.



Figura 26: Micrografia de MEV e espectros de EDS de amostra de cinzas de latão composta.

A fração escura, mais fina e em segundo plano da micrografia das cinzas de latão, foi analisada através do EDS nos pontos 3 e 4. Ambos pontos apresentaram o zinco como principal elemento da composição da região avaliada com algum oxigênio, associando esse resultado com a análise de DRX apresentada na Figura 25, o zinco está presente na forma de óxido de zinco. O ponto 2 também indicou a presença de zinco e oxigênio, o que provavelmente indica um recobrimento superficial de óxido de zinco na partícula de cobre. Essa análise de MEV corrobora os resultados de análise granuloquímica apresentados anteriormente, onde o cobre está mais concentrado nas frações mais grossas, e o zinco nas frações mais finas.

5.2 Ensaios de lixiviação das cinzas de fundição de latão

A análise química da solução gerada pela lixiviação das cinzas de latão composta com H_2SO_4 (vide especificações na Tabela 5) na ausência de agente oxidante nas condições operacionais mostradas no item 4.2.1 está apresentada na Tabela 9.

Zn^{2+}	Fe ³⁺	Pb^{2+}	Cu ²⁺	Cd^{2+}	Ni ²⁺	Ca ²⁺	Cl-	F	SO_4^{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

Tabela 9: Composição da lixívia das cinzas de latão composta

Como esperado, obteve-se um licor contendo predominantemente zinco (28,6 g/L), seguido por cobre (1,5 g/L), e teores menores de cálcio (0,45 g/L), ferro (0,43 g/L), cloreto (0,22 g/L) e fluoreto (0,09 g/L), além de chumbo, níquel e cádmio em teores abaixo de 10 mg/L. Tem-se, portanto, que as condições de operação da lixiviação foram comparativamente seletivas em relação ao zinco. A composição química dos sólidos filtrados desse teste de lixiviação confirmou que a solubilidade do cobre foi muito baixa, o que é vantajoso para o esquema de separação sob estudo. O resíduo sólido gerado contém 42,2% de cobre e 10,8% de zinco, em massa. A massa total de cinzas de latão utilizada para os testes foi 6 kg e a massa obtida após a lixiviação foi de 2,16 kg. Através de um balanço de massas foi calculado o rendimento desta etapa de lixiviação, em que 91,9% do zinco foi solubilizado enquanto apenas 8,6% do cobre foi lixiviado.

A principal fase do cobre identificada no DRX apresentado na figura 25 é Cu (0), como apenas o Cu (II) é solúvel em ácido sulfúrico, isso explica o baixo rendimento de lixiviação do cobre. A composição química do resíduo da lixiviação das cinzas de latão encontra-se mostrada na Tabela 10.

Zn	Cu	Pb	Fe	Ni	Co	Ag	Mg	Mn	Cd	Ca	F	Cl	SiO ₂
0,82	42,19	2,17	0,10	0,06	<0,001	0,005	0,017	0,026	<0,001	0,09	0,018	0,0131	12,08

Tabela 10: Composição percentual (%) do resíduo da lixiviação das cinzas de latão.

O comportamento distinto dos dois metais de interesse nesse estudo quando lixiviados em meio sulfúrico diluído na ausência de agente oxidante torna possível a geração de uma solução rica em zinco e um concentrado rico em cobre. Esta solução foi tratada a seguir por extração por solventes com D2EHPA visando à concentração seletiva de zinco frente aos contaminantes presentes. TIMUR *et al.* (2000) avaliaram a eficiência de extração de cobre e zinco por lixiviação ácida de escórias de latão de companhias da Turquia e obteve resultados de baixa extração de cobre similares na ausência de agente oxidante. Para concentração de ácido de 0,8 mol/L conforme condição realizada nesse trabalho, a extração de cobre foi inferior a 10%, enquanto a extração de zinco foi superior a 80%.

O difratograma de raios-X mostrado na Figura 27 evidencia os principais minerais presentes no resíduo de lixiviação das cinzas de latão. Observa-se a presença de uma liga de cobre, níquel e estanho (Cu₉NiSn₃), quartzo (SiO₂), aluminato de zinco (ZnAl₂O₄) e cobre associado ao ferro (FeCu₄).



Figura 27: Difratograma de raios-X do resíduo de lixiviação das cinzas de latão.

A micrografia obtida por MEV e seus respectivos espectros de EDS do resíduo de lixiviação das cinzas de latão são mostrados na Figura 28. Considerando os resultados apresentados no difratograma da Figura 27, o ponto 1, que contêm cobre pode estar associado a ligas de cobre com ferro (FeCu₄) ou com níquel e estanho (CuNiSn₃).



Figura 28: Micrografia de MEV e espectros de EDS do resíduo de lixiviação das cinzas de latão.

O zinco, presente em todos os três pontos analisados através do EDS, que também identificou a presença de alumínio, pode estar disponível como ZnAl₂O₄, conforme análise do DRX para a mesma amostra. O aluminato de zinco é um óxido do tipo espinélio que possui elevada estabilidade química e térmica (Battiston *et al.*, 2014), portanto, refratária à ação de soluções ácidas diluídas.



Figura 29: Micrografia de MEV e espectro de EDS do resíduo de lixiviação das cinzas de latão (Detalhe).

A partícula grande e clara, em evidência na micrografia apresentada na Figura 29, é similar à imagem apresentada para as cinzas de latão na Figura 26, e pode representar uma partícula de cobre metálico ou com contaminação de elementos como ferro, silício, níquel e estanho que, como não está presente na forma Cu(II), não foi lixiviada com ácido sulfúrico.

5.3 Ensaios de recuperação de zinco por extração por solventes

A solução de lixiviação das cinzas de latão obtida e caracterizada na etapa anterior foi utilizada no estudo de extração por solventes apresentado a seguir. O efeito dos principais parâmetros operacionais (tempo de contato, pH, concentração de D2EHPA e razão A/O na etapa de extração, e razão O/A na etapa de reextração) foi investigado em escala de bancada, de modo a definir uma unidade piloto contínua utilizando-se baterias de *mixer-settlers* operadas em contracorrente.

5.3.1 Avaliação do tempo de contato entre as fases na etapa de extração

Os resultados dos ensaios para avaliação do tempo de contato na etapa de extração por solventes de zinco estão apresentados na Figura 30 e na Tabela 11. Estes ensaios foram realizados utilizando-se o licor da lixiviação (vide composição na Tabela 9), a temperatura ambiente, pH = 2 e 30% p/p de D2EHPA, em triplicata com o objetivo de avaliar a variabilidade da metodologia. O maior coeficiente de variação (CV) é observado no tempo de contato de 1 minuto, sendo que todos os resultados estão na ordem de grandeza de 11% de variabilidade, o que demonstra que a metodologia adotada é reprodutível nesta ordem de precisão.

Tempo (min)	1	2	4	6	10
Ensaio 1 (g/L)	11,90	8,40	8,20	8,50	8,86
Ensaio 2 (g/L)	9,20	7,65	7,20	8,30	7,50
Ensaio 3 (g/L)	10,60	9,00	8,95	10,10	7,25
Média	10,57	8,35	8,12	8,97	7,87
Desvio Padrão	1,35	0,68	0,88	0,99	0,87
CV (%)	13%	8%	11%	11%	11%

Tabela 11: Análise de zinco para os ensaios de tempo de extração ($[Zn^{2+}]_{inicial} = 28,6 \text{ g/L}$)

Pode-se observar na Figura 30 que, do ponto de vista estatístico, o equilíbrio líquido-líquido para a extração de zinco com D2EHPA é atingido rapidamente, em

apenas 2 minutos de contato, na condição operacional estudada, com variação percentual dos resultados em triplicata em torno de 10%. Este resultado já era esperado com base na literatura (Pereira *et al.*, 2007; Aparício e Muhammed, 1989; Mansur *et al.*, 2002).



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

Observou-se uma pequena redução na extração de zinco com 6 minutos de reação, apesar de dentro da variabilidade estatística da flutuação dos resultados obtidos, retornando ao patamar de extração em 10 minutos. Assim, com base nestes resultados, definiu-se para os ensaios de bancada que um tempo de 10 minutos seria empregado, de maneira a garantir a obtenção do equilíbrio líquido-líquido em outras condições operacionais menos favoráveis.

5.3.2 Estudo da influência do pH para a recuperação do zinco na etapa de extração

O efeito do pH na extração por solventes usando o licor da lixiviação (Tabela 9) foi avaliado na concentração fixa de D2EHPA de 30% v/v e razão A/O = 1. Os resultados de extração de zinco e cobre estão apresentados na Figura 31, enquanto a extração de alguns contaminantes (Fe, Ni, Ca, Cl e F) é mostrada na Figura 32.



Figura 31: Efeito do pH na extração de zinco e cobre com D2EHPA ($[Zn^{2+}]_{inicial} = 28,6 \text{ g/L}, [Cu^{2+}]_{inicial} = 1,5 \text{ g/L}, [D2EHPA] = 30\% \text{ v/v}, razão A/O = 1, T = 25°C)$

Observa-se para zinco e cobre um comportamento típico de extração apresentado por extratantes ácidos catiônicos, como é o caso do D2EHPA, em que o percentual de extração dos metais aumentou com o aumento do pH. Na faixa de pH 1 a 5 a extração de zinco passou de 24% a 97%, atingindo o máximo de 98% em pH = 4. Nessa mesma faixa de pH, a extração de cobre passou de 2% a 33%, com extração máxima de cobre de 33% em pH = 5. Importante mencionar que, na faixa de pH entre 1 e 3, observa-se um aumento acentuado na extração de zinco que se torna mais suave em pH > 3, atingindo 90% de extração de zinco em pH = 3; enquanto a extração de cobre, por sua vez, aumenta praticamente de forma linear com o pH, nas condições do estudo.

Com relação aos contaminantes analisados, observa-se na Figura 32 a obtenção de comportamentos distintos. A extração de ferro foi elevada, atingindo máximo em 85% no pH = 4, e diminuindo para 77% em pH = 5. As extrações de F⁻ e Cl⁻ também apresentaram pontos de máximo, ambos inferiores ao Fe³⁺. No caso do F⁻, obteve-se extração máxima de 43% em pH = 2,5, caindo para 30% em pH = 5. Já a extração de Cl atingiu máximo de 22% em pH = 1,5, e queda com flutuação acentuada em torno de 10% de extração até atingir 12% em pH = 5. A extração de Ni²⁺ aumentou uniformemente com o pH atingindo 30% em pH = 5. Enquanto não se observou extração de cálcio em nenhum valor de pH, demonstrando rejeição do D2EHPA pelo metal nas condições do estudo.



Figura 32: Efeito do pH na extração de alguns contaminantes com D2EHPA ($[Fe^{3+}]_{inicial} = 0,43$ g/L, $[Ni^{2+}]_{inicial} = 5,3$ mg/L, $[Ca^{2+}]_{inicial} = 0,45$ 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)

Na Tabela 12 estão apresentados os dados de seletividade para o zinco frente ao cobre, níquel, flúor e cloro. Em termos de seletividade Zn/Cu, tem-se que a melhor condição para separação desses dois metais é em pH = 4, condição ótima também para separação do zinco em relação ao níquel e cloro, apenas o flúor apresentou melhor condição de separação em pH = 5.

pН	1	1,5	2	2,5	3	4	5
βZn/Cu	14,5	25,7	33,2	51,6	81,9	105,0	73,8
βzn/Ni	3,6	8,3	12,9	18,7	30,6	108,5	90,3
βZn/F	4,4	6,2	5,6	6,5	13,7	67,4	82,4
βzn/Cl	74,8	4,1	47,7	26,9	115,3	422,5	270,4

Tabela 12: Seletividade do zinco em relação ao cobre, níquel, flúor e cloro em função do pH

Para entender os comportamentos de extração das espécies Cl⁻ e F⁻, que se apresentam em solução aquosa como ânions em sua forma iônica e, portanto, não deveriam ser extraídos pelo D2EHPA, foram calculados os diagramas de especiação química para a solução da primeira lixiviação das cinzas de latão, considerando as concentrações molares dos principais componentes ($[Zn^{2+}]=0,4078$ M, $[Fe^{3+}]=0,0076$ M, $[Cu^{2+}]=0,0220$ M, $[Cl^-]=0,0058$ M, $[SO_4^{2-}]=0,6350$ M, $[F^-]=0,0056$ M) utilizando-se o software livre Medusa-Hydra*.

Como é possível observar na Figura 33, existem duas espécies estáveis com cloro nas condições do sistema investigado, íons cloreto (Cl⁻) e o cátion ZnCl⁺, na faixa

de pH compreendida entre 1 e 5. Como há a ocorrência de Cl conjuntamente com Zn formando um composto catiônico, é possível que a extração do cloreto ocorra através da complexação do D2EHPA com a espécie ZnCl⁺. Observando ainda a Figura 32, tem-se que a extração de cloreto oscila na faixa de 10%, valor similar à fração molar de formação do ZnCl⁺ em toda a faixa de pH considerada (Figura 33), sendo este mais um indício para acreditar que essa reação seja responsável pela extração do cloro presente no licor em estudo.



Figura 33: Diagrama de especiação química da solução da primeira lixiviação das cinzas de latão para a espécie Cl com o pH (MEDUSA-HYDRA, 2017).

Como muitas reações em meio aquoso envolvem a transferência de elétrons ou prótons, isso implica que o potencial redox do sistema e o pH são parâmetros importantes para avaliar a tendência de ocorrência das reações e espécies no sistema. No processo de extração por solventes não é diferente devido às reações ocorrerem no seio da fase aquosa ou na interface com a fase orgânica. Em complementação à avaliação do diagrama de equilíbrio químico para o cloro, foi elaborado o diagrama E_h-pH (Diagrama de Pourbaix) para a solução em estudo utilizando o software HSC.

O potencial E_h da solução do licor foi medido e corrigido para o E_{ph} (eletrodo padrão de hidrogênio) e o valor encontrado foi de 674 mV a 25°C. O diagrama E_h -pH para as espécies de zinco predominantes na solução de lixiviação do óxido de latão considerando zinco, cloro, flúor e enxofre é apresentado na Figura 34. A área hachurada corresponde às condições avaliadas nesse estudo (pH de 1 a 5, $E_h = 674$ mV a 25 °C). Como é possível observar toda a zona hachurada está na área de predominância dos íons

 Zn^{2+} , em concordância com o diagrama de equilíbrio apresentado na Figura 34. Logo a seguinte reação deve ocorrer em fase aquosa:



 $Zn^{2+} + Cl^{-} = ZnCl^{+}, log(K) = 0,43$

Figura 34: Diagrama E_h -pH (Diagrama de Pourbaix) das espécies de zinco na solução da primeira lixiviação das cinzas de latão considerando cloro, flúor, zinco e enxofre (HSC, 2017).

Uma explicação similar ao comportamento de extração de cloro também pode ser levantada para explicar a extração de flúor em função do pH da fase aquosa. No diagrama de especiação da Figura 35 é possível observar algumas espécies catiônicas que se formam com o flúor, nas condições do sistema investigado. As espécies mais significativas são formadas com o ferro: FeF_2^+ e FeF^{2+} , sendo possível também a formação de ZnF^+ em pH > 4. Nas condições do licor de alimentação, a fração molar de formação desses compostos é superior ao percentual de extração de flúor observado na Figura 32, isto porque a extração de ferro na forma Fe^{3+} é preferencial pelo D2EHPA. Logo, há alguma divergência nos valores teóricos e experimentais de extração de flúor. Porém o que indica a possível formação destas espécies e consequente extração pelo D2EHPA é que há concordância com os padrões de formação das espécies, ou seja, em pH 2,5 onde há o máximo de extração de flúor, em torno de 40%, é o ponto de máximo de formação do FeF^{2+} , em torno de 70%. A partir deste valor de pH, observa-se uma diminuição gradual na fração molar de espécies catiônicas de ferro com flúor, o que

(11)

coincide com a diminuição gradual na extração de flúor com o pH mostrada na Figura 32.



Figura 35: Diagrama de especiação química da solução da primeira lixiviação das cinzas de latão para a espécie F com o pH (MEDUSA-HYDRA, 2017).

O diagrama E_h -pH para as espécies predominantes de ferro na solução de lixiviação do óxido de latão considerando ferro, cloro, flúor e enxofre é apresentado na Figura 36. A área hachurada corresponde às condições avaliadas nesse estudo (pH de 1 a 5, $E_h = 674$ mV, T = 25°C). Como é possível ser observado, a zona hachurada está na área de predominância dos íons FeF²⁺ até o pH de 4,5, em concordância com o diagrama de espécies em equilíbrio apresentado na Figura 35. Em pH > 4,5 há predominância da goethita ou hidróxido de ferro III (FeO.OH), o que pode estar relacionado à diminuição no percentual de extração de ferro em pH = 5 mostrado na Figura 32.



Figura 36: Diagrama E_h -pH (Diagrama de Pourbaix) das espécies de ferro na solução da primeira lixiviação das cinzas de latão considerando cloro, flúor, zinco e enxofre (HSC, 2017).

O níquel também forma uma espécie catiônica com o flúor nas condições avaliadas nesse estudo, como é possível ser observado no diagrama E_h -pH das espécies de níquel apresentado na Figura 37. Entretanto é importante ressaltar que a concentração de níquel na solução é de apenas 5,3 mg/L, uma concentração muito baixa quando comparada com o teor de ferro (433,4 mg/L), portanto a contribuição da formação de FeF²⁺/FeF₂⁺ deve ser muito mais relevante que a do NiF⁺ na extração de flúor. Assim, com base no diagrama E_h -pH mostrado na Figura 37, a extração de níquel com D2EHPA deve provavelmente ocorrer sob a forma de NiF⁺, em decorrência da maior concentração de flúor em relação à de níquel ([F]_{inicial}/[Ni]_{inicial} = 16,9).



Figura 37: Diagrama E_h-pH (Diagrama de Pourbaix) das espécies de níquel na solução da primeira lixiviação das cinzas de latão considerando cloro, flúor, zinco e enxofre (HSC, 2017).

Como zinco é o metal de interesse nesse estudo, a extração de cloro concomitante ao zinco não pode ser evitada. Porém, para o caso do flúor, pode-se avaliar um processo para a precipitação seletiva de ferro previamente à etapa de extração por solventes com D2EHPA.

Ainda de acordo com a Figura 36, o ferro presente em solução está totalmente na forma de Fe³⁺. Nessa valência, o ferro forma um complexo organosolúvel com D2EHPA mais estável que o próprio zinco. Conforme observado por Musadaidzwa e Tshiningayamwe (2009) na operação industrial na *Skorpion Zinc*, a acidez da solução reextratante usada na etapa de reextração, que geralmente consiste em uma solução exaurida da etapa de eletrólise do zinco, não é forte suficiente para a remoção do Fe³⁺. Isso é interessante pois evita que o ferro vá para a solução reextratante final, porém a remoção do ferro do orgânico após a etapa de reextração requer a aplicação de um regenerante forte na etapa de regeneração do orgânico, o que pode ser um complicador adicional ao processo, sendo necessário avaliar a remoção prévia de ferro do licor (Ismael e Carvalho, 2002; Zhang, 1999).

Foi observado durante os testes um aumento na viscosidade da fase orgânica com o aumento do pH, que está associado ao aumento no carregamento do D2EHPA.

Considerando que a viscosidade pode levar a dificuldades na etapa de separação de fases e bombeamento da solução orgânica, foi definido o pH = 3 para avaliação da concentração de D2EHPA, em detrimento da faixa de pH entre 4 e 5 que apresentaram maiores seletividades do zinco em relação aos principais contaminantes (Tabela 12).

5.3.3 Estudo da concentração de D2EHPA na fase orgânica na etapa de extração

Com o pH fixado em 3, a concentração de extratante na fase orgânica foi avaliada variando-se de 10% a 30% v/v, mantendo a razão A/O = 1 e T = 25 °C. Os resultados para zinco e cobre estão apresentados na Figura 38, enquanto a extração de alguns contaminantes (Fe, Ni, Ca, Cl e F) é mostrada na Figura 39.



Figura 38: Efeito da concentração de D2EHPA na extração de zinco e cobre ($[Zn^{2+}]_{inicial} = 28,6$ g/L, $[Cu^{2+}]_{inicial} = 1,5$ g/L, pH = 3, razão A/O = 1, T = 25 °C)

Conforme esperado, concentrações maiores de D2EHPA resultam em aumento nas extrações de cobre e zinco, uma vez que há maior oferta de reagente disponível na fase orgânica. Nos experimentos realizados com concentração de D2EHPA na fase orgânica variando entre 10% e 30%, a extração do zinco aumentou de modo aproximadamente linear, de 46 para 91%. A extração de cobre aumentou de 8% para 18%. O efeito, porém, é mais acentuado na extração de zinco, como se observa nas seletividades Zn/Cu mostradas na Tabela 13. Com relação aos contaminantes analisados, também se observou um aumento proporcional nas extrações de ferro e flúor com o aumento na concentração de D2EHPA, visto que a extração de flúor está correlacionada à extração de ferro; as extrações de cloro e níquel mantiveram-se praticamente inalteradas, a de cloro oscilando em torno de 10% conforme análise de especiação associado ao zinco, e a de níquel dada a baixa afinidade do extratante pelo metal em pH 3, enquanto que novamente não se verificou extração de cálcio.



Figura 39: Efeito da concentração de D2EHPA na extração de alguns contaminantes ([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, pH = 3, razão A/O = 1, T = 25 °C)

Conc. D2EHPA	10%	15%	20%	25%	30%
βzn/Cu	9,9	15,2	21,8	30,0	48,9
βzn/Ni	4,1	6,8	12,8	22,7	57,3
βZn/F	5,0	5,7	8,3	12,1	19,5
βzn/Cl	10,9	38,2	16,9	*	137,81

Tabela 13: Seletividade do zinco em relação ao cobre, níquel, flúor e cloro variando-se a concentração de D2EHPA

*Não disponível

Com o objetivo de maximizar a extração de zinco, a concentração de 30% v/v de D2EHPA, que apresentou a maior taxa de extração, de 91%, foi utilizada nos testes para obtenção da isoterma de extração.

5.3.4 Estudo da relação de fases A/O na etapa de extração

Considerando a baixa eficiência de extração de cobre nas etapas de lixiviação e extração por solventes, a avaliação da isoterma de equilíbrio e o cálculo teórico do número de estágios de contato foi realizada apenas para o zinco, já que o objetivo desta etapa é maximizar a extração de zinco. Conforme mostrado na Figura 40, praticamente todo o zinco é extraído da solução da primeira lixiviação em dois estágios operando em pH = 3, [D2EHPA] = 30% v/v e ajustando a razão A/O para 1.



Figura 40: Isoterma de extração do zinco (pH = 3, [D2EHPA] = 30% v/v, linha pontilhada) e Diagrama McCabe-Thiele (linhas contínuas).

Durante a execução dos testes para elaboração da isoterma de extração de zinco foi observado novamente que a solução orgânica se tornava muito viscosa, principalmente nos testes onde maiores razões A/O foram utilizadas. De fato, com o aumento na razão A/O há um aumento na quantidade de metal a ser extraído proporcionalmente à quantidade de extratante na fase orgânica, resultando numa fase orgânica mais viscosa.

Por esta razão, os ensaios para cálculo da isoterma de equilíbrio foram realizados novamente, modificando apenas o pH para 2. A isoterma de extração e com o diagrama de McCabe-Thiele são apresentados na Figura 41. Para a isoterma em pH = 2, o sistema apresenta eficiência de extração de zinco inferior à obtida com pH = 3, com isso o

número de estágios teóricos aumentou para três, um a mais que o avaliado anteriormente.



Figura 41: Isoterma de extração do zinco (pH = 2, [D2EHPA] = 30% v/v, linha pontilhada) e Diagrama McCabe-Thiele (linhas contínuas).

Houve uma modificação no formato da isoterma com a mudança do pH do sistema. A isoterma em pH 3,0 apresenta formato similar a curva tipo I descrita por Ritcey e Ashbrook (1984) (Figura 11), que é uma curva típica de sistemas com alta taxa de extração e, por isso, apresenta baixo números de estágios para realizar a extração.

A isoterma em pH 2,0 já apresenta formato mais similar à curva tipo II, que é considerada uma curva normal de extração. Há forte correlação entre as variáveis pH e concentração de D2EHPA com a extração de zinco (vide Equação 6). Em condições mais ácidas, a reação de extração é desfavorecida pois o extratante encontra-se mais protonado, logo a reação com o metal torna-se menos eficiente, daí o aumento no número de estágios para realizar a mesma extração nessa nova faixa de pH.

5.3.5 Estudo da relação de fases O/A na etapa de reextração

Para a determinação da isoterma de reextração foi gerada uma solução carregada da fase orgânica, mediante o contato do licor de lixiviação das cinzas de latão ajustados em pH 2,0, com o volume de solução orgânica na razão A/O=1 estabelecida em etapa anterior e em três contatos, de acordo com números de estágios teóricos obtidos pelo

método gráfico com a isoterma de extração apresentada na Figura 41. A isoterma de reextração obtida é apresentada na Figura 42.



Figura 42: Isoterma de reextração do zinco utilizando solução exaurida ([D2EHPA] = 30% v/v, linha pontilhada) e Diagrama McCabe-Thiele (linhas contínuas).

De acordo com o diagrama de McCabe-Thiele representado graficamente na Figura 42, verifica-se que apenas dois estágios teóricos são necessários para a máxima remoção de zinco contido no extrato, nas condições operacionais estudadas, ajustando a razão O/A para 2.

5.3.6 Ensaios contínuos em *mixer-settler*

Com base nos resultados obtidos no estudo em escala de bancada, uma bateria de *mixer-settlers* foi empregada para avaliar a recuperação de zinco contido na solução lixiviada de cinzas de latão em operação contínua. A bateria consistiu de dois blocos, um de extração contendo três estágios, e um de reextração contendo dois estágios. E, devido à presença de alguns contaminantes como cloro e flúor na etapa de extração indicados nos estudos em escala de bancada, optou-se por inserir uma etapa de lavagem entre a extração e a reextração. A bateria de *mixer-settlers* utilizada para os ensaios contínuos em contracorrente é mostrada esquematicamente na Figura 43, sendo que a sigla PLS (*Pregnant Leach Solution*) foi utilizada para o licor da lixiviação de latão.



Figura 43: 1° Esquema de montagem da bateria de *mixer-settlers* em escala piloto.

No bloco de extração, as seguintes soluções foram alimentadas: solução lixiviada de cinzas de latão ou PLS latão, fase orgânica contendo 30% D2EHPA v/v, e solução para a ajuste do pH (50% p/p NaOH), que foi adicionado nas três câmaras de mistura tendo sido o pH nos três estágios monitorado continuamente. E, como correntes de saída: extrato ou fase orgânica carregada de zinco, e refinado ou PLS latão empobrecido. O extrato foi encaminhado continuamente através de um tubo flexível para a etapa de lavagem, e o refinado, descartado em um tanque. De acordo com o diagrama de McCabe-Thiele da etapa de extração apresentado na Figura 41, foi definida a relação de fases da etapa de extração A/O = 1.

Na etapa de lavagem foram alimentadas: a fase orgânica carregada na etapa de extração e solução de lavagem, água industrial com pH ajustado para 5,0. Para essa etapa também foi definida a relação de fases O/A = 1.

No bloco de reextração, além da corrente de extrato orgânico proveniente do bloco de extração, também foi alimentada a corrente de solução ácida reextratante ou solução exaurida produzida na etapa de eletrólise da Votorantim Metais, Unidade de Juiz de Fora (Tabela 5). Como correntes de saída, tem-se o reextrato (solução exaurida carregada) e o solvente (orgânico descarregado). De acordo com o diagrama de McCabe-Thiele da etapa de reextração apresentado na Figura 42, foi definida a relação de fases da etapa de extração O/A = 2.
As concentrações das diversas espécies nas correntes de fase aquosa na alimentação e na saída dos estágios do bloco de extração para o 1º Esquema de montagem da bateria de *mixer-settlers* em escala piloto são apresentadas na Tabela 14.

	Alimentação	1º Estágio	2º Estágio	3º Estágio
Cu (g/L)	1,42	1,36	1,33	1,35
Zn (g/L)	24,77	19,22	11,3	5,58
Cd (mg/L)	5,11	5,59	5,48	5,13
Fe (mg/L)	442,84	243,75	125,16	60,79
Ni (mg/L)	4,35	5,03	5,02	4,65
Co (mg/L)	0,07	0,16	<0,01	0,18
Pb (mg/L)	6,45	6,09	6,12	5,92
Mg (mg/L)	28,71	30,07	31,07	25,69
Ca (mg/L)	397,22	431,05	448,11	359,95
Cl ⁻ (mg/L)	193	*	*	169
F^{-} (mg/L)	83,52	82,26	76,54	74
*Não disponível				

Tabela 14: Concentrações nas correntes de fase aquosa da etapa de extração para o 1º Esquema de montagem da bateria de *mixer-settlers* em escala piloto.

A Figura 44 apresenta os resultados teóricos em relação ao real, em que fica claramente demonstrado na representação gráfica que o sistema não atingiu o equilíbrio para os estágios de extração. Ainda, de acordo o gráfico, seria necessário mais um estágio no ensaio piloto para apresentar eficiência similar ao cálculo teórico, o que corrobora as afirmações de Rydberg *et al.* (2004) e Duroudier (2016) sobre a imprecisão entre os resultados teóricos e práticos, daí a necessidade de confirmação dos resultados

De acordo com o Diagrama McCabe-Thiele para esse sistema (Figura 44), o refinado deveria conter cerca de 1,0 g/L de zinco, uma eficiência global de 96%. Entretanto, o resultado dos ensaios em escala piloto apresentaram 5,58 g/L de zinco no refinado (3º estágio), a eficiência da extração foi de 77,5%, portanto a eficiência global do sistema piloto foi 80,7% em relação ao cálculo teórico.

em ensaios piloto. Tal imprecisão se deve às simplificações inerentes ao método gráfico.

Foi realizado o cálculo de eficiência de estágios de Murphree para cada estágio da extração de acordo com a Equação 5. A eficiência do 1° estágio foi de 67,1%, a eficiência do 2° estágio foi de 64,8% e a eficiência do 3° foi de 61,5%.



Figura 44: Diagrama McCabe-Thiele para a extração mostrando os estágios teóricos (linhas contínuas) e os estágios reais (linhas tracejadas) do ensaio piloto.

O rendimento de extração do ferro nessa etapa foi de 86,3%, maior que a extração do zinco, conforme já evidenciado nos ensaios de extração em bancada. A extração do cobre foi de 4,9%, de fluoreto foi de 11,4% e a de cloreto foi 12,4%. Outros elementos, como níquel, cobalto, chumbo e cádmio não tiveram extração significativa.

As concentrações das diversas espécies nas correntes de fase aquosa na alimentação e na saída da etapa de lavagem para o 1º Esquema de montagem da bateria de *mixer-settlers* em escala piloto são apresentadas na Tabela 15. Observa-se que não há variação significativa de concentração de nenhum elemento da entrada para a saída da lavagem, à exceção do cobre. Porém de acordo com a Tabela 14, calculando a diferença da solução de entrada para o 3° estágio, tem-se que o orgânico está carregado com cerca de 70 mg/L de cobre, considerando que a lavagem foi capaz de remover 6,15 mg/L de cobre, apenas 9% foi removido nessa etapa. Portanto, a etapa de lavagem, nas condições testadas, mostrou-se desnecessária para grande parte dos contaminantes e pouco eficiente para o cobre no sistema em estudo.

	Alimentação	Saída
Cu (mg/L)	0,13	6,28
Zn (mg/L)	2,42	2,71
Cd (mg/L)	<0,01	0,08
Fe (mg/L)	0,14	<0,01
Ni (mg/L)	<0,01	<0,01
Co (mg/L)	<0,01	<0,01
Pb (mg/L)	<0,01	0,44
Mg (mg/L)	0,56	0,81
Ca (mg/L)	1,85	1,41
Cl ⁻ (mg/L)	8,4	8,4
F^{-} (mg/L)	6,44	6,44

Tabela 15: Concentrações nas correntes de fase aquosa da etapa de lavagem para o 1º Esquema de montagem da bateria de *mixer-settlers* em escala piloto.

As concentrações das diversas espécies nas correntes de fase aquosa na alimentação e na saída dos estágios do bloco de reextração para o 1º Esquema de montagem da bateria de *mixer-settlers* em escala piloto são apresentadas na Tabela 16.

	Alimentação	2º Estágio	1º Estágio
Cu (mg/L)	0,3	0,3	14,48
Zn (g/L)	48,4	52,77	80,45
Cd (mg/L)	0,09	0,09	0,13
Fe (mg/L)	4	4,52	3,72
Ni (mg/L)	<0,01	<0,01	<0,01
Co (mg/L)	<0,01	<0,01	<0,01
Pb (mg/L)	0,61	1,15	1,25
Mg (mg/L)	4481	4565	4636
Ca (mg/L)	257	254	286
Cl ⁻ (mg/L)	122	*	139
F ⁻ (mg/L)	19	20,64	22,8
	*Não dist	nonível	

Tabela 16: Concentrações nas correntes de fase aquosa da etapa de reextração para o 1° Esquema de Montagem da bateria de *mixer-settlers* em escala piloto.

*Não disponível

Para avaliar a performance da reextração do zinco calculou-se, por balanço de massa, utilizando os dados de concentração da fase aquosa apresentados nas Tabelas 14 16, a concentração de zinco no orgânico carregado de entrada e após o 1º e 2º estágios

de reextração. Os resultados obtidos foram: [Zn]_{Org.Entrada}= 19,19 g/L, [Zn]_{Org.1°Estágio}= 5,35 g/L e [Zn]_{Org.2°Estágio}= 3,17 g/L.



Figura 45: Diagrama McCabe-Thiele para a reextração mostrando os estágios teóricos (linhas contínuas) e os estágios reais (linhas tracejadas) do ensaio piloto.

A Figura 45 apresenta os resultados teóricos em relação ao real para a etapa de reextração no ensaio contínuo. Observa-se na representação gráfica que o sistema também não atingiu o equilíbrio para os estágios de reextração. De acordo com o Diagrama McCabe-Thiele para a reextração desse sistema, o orgânico descarregado deveria conter cerca de 1,0 g/L de zinco, uma eficiência global de 95%. Entretanto, o resultado dos ensaios em escala piloto apresentaram 3,17 g/L de zinco no orgânico descarregado (2º estágio), a eficiência da extração foi de 83,5%, portanto a eficiência global do sistema piloto foi 88,1% em relação ao cálculo teórico.

Foi realizado o cálculo de eficiência de estágios de Murphree para cada estágio da reextração de acordo com a Equação 5. A eficiência do 1° estágio foi de 81,5%, e a eficiência do segundo estágio foi de 52,7%.

Considerando os resultados obtidos no ensaio piloto apresentado, o esquema de montagem da extração foi alterado para um sistema contendo quatro etapas de extração e duas etapas de reextração, sem lavagem, conforme representado na Figura 46, sendo denominado "2° Esquema de montagem". Optou-se por não alterar a etapa de reextração e observar o impacto das modificações na etapa de extração em um primeiro

momento. A relação de fases da extração foi mantida em A/O=1 e para a reextração também mantida em O/A=2.



Figura 46: 2° Esquema de montagem da bateria de *mixer-settlers* em escala piloto.

As concentrações das diversas espécies nas correntes de fase aquosa na alimentação e na saída dos estágios do bloco de extração para o 2º Esquema de montagem da bateria de *mixer-settlers* em escala piloto são apresentadas na Tabela 17.

Tabela 17: Concentrações r	as correntes de fase aqu	osa da etapa de exti	ração para o 2°	Esquema
de Monta	gem da bateria de <i>mixer</i>	<i>-settlers</i> em escala	piloto.	

	Alimentação	1º Estágio	2º Estágio	3º Estágio	4º Estágio
Cu (g/L)	1,33	1,34	1,26	1,24	1,21
Zn (g/L)	25,32	23,09	16,16	9,11	2,08
Cd (mg/L)	5,13	5,44	5,65	6,07	5,39
Fe (mg/L)	176,72	102,34	68,33	58,31	24,92
Ni (mg/L)	5,15	4,85	5,00	5,20	4,9
Co (mg/L)	0,20	0,27	0,202	0,17	0,248
Pb (mg/L)	5,17	6,26	5,44	5,44	4,69
Mg (mg/L)	26,57	23,08	27,55	32,2	31,43
Ca (mg/L)	412,11	418,1	489,3	476,5	361,6
Cl ⁻ (mg/L)	182	*	*	*	163
$F^{-}(mg/L)$	84,7	73,74	66,66	66,44	59,36
*Não disponível					

Para o sistema com mais um estágio o rendimento de extração passou de 77,5% para 91,8%, o que representa um rendimento de 96% em relação ao cálculo teórico.

O rendimento de extração do ferro nessa etapa foi de 85,9%, similar ao teste anterior, e conforme já evidenciado nos ensaios de extração em bancada. A extração do cobre foi de 9,0%, de fluoreto foi de 29,9% e a de cloreto foi 10,4%. Esses resultados diferem da afirmação de Díaz e Martín (1994) de que cloretos e fluoretos presentes na líxivia de resíduos de zinco não são extraídos por D2EHPA. Outros elementos, como níquel, cobalto, chumbo e cádmio não tiveram extração significativa.

As concentrações das diversas espécies nas correntes de fase aquosa na alimentação e na saída dos estágios do bloco de reextração para o 2º Esquema de montagem da bateria de mixer-settlers em escala piloto são apresentadas na Tabela 18.

	Alimentação	2º Estágio	1º Estágio	
Cu (mg/L)	0,30	2,10	33,87	
Zn (g/L)	48,40	57,79	93,46	
Cd (mg/L)	0,09	<0,01	<0,01	
Fe (mg/L)	4,00	6,89	6,14	
Ni (mg/L)	<0,01	<0,01	<0,01	
Co (mg/L)	<0,01	<0,01	<0,01	
Pb (mg/L)	0,61	1,58	1,78	
Mg (mg/L)	4481	4600	4760	
Ca (mg/L)	257,2	228,5	257,3	
Cl ⁻ (mg/L)	122	*	131	
$F^{-}(mg/L)$	19,0	17,1	18,4	
	*Não disponível			

Tabela 18: Concentrações nas correntes de fase aquosa da etapa de reextração para o 2° Esquema de Montagem da bateria de mixer-settlers em escala piloto.

Apesar de não ter sido realizada nenhuma modificação nos parâmetros da etapa de reextração para o 2º esquema de montagem, o resultado da reextração melhorou consideravelmente. Uma possível explicação para esse fenômeno é o aumento da concentração de zinco na fase orgânica, devido à melhor eficiência de extração na etapa anterior, que de acordo com cálculo de balanço de massa, utilizando os resultados de análise das correntes aquosas, passou de 19,19 g/L no primeiro ensaio piloto para 23,24 g/L no segundo ensaio piloto. Isso aumenta a distância do sistema com o equilíbrio e por consequência aumenta a força motriz das reações. O rendimento global de reextração foi de 96,9%, bem superior ao resultado do 1° teste piloto, de 83,5% e praticamente igual ao calculado teoricamente.

A corrente de saída do 1° Estágio apresentada na Tabela 18, solução exaurida enriquecida após contato com a fase orgânica ao realizar a reextração, é o produto desse processo e deverá ser avaliada para integração ao processo de produção de zinco. Para a eletrólise do zinco, essa solução não estaria adequada em relação à concentração de cobre (33,87 mg/L), o limite desse elemento para a etapa é de 0,3 mg/L e em relação à concentração de ferro (6,14 mg/L) o limite desse elemento para a etapa é de 5,0 mg/L. Seria necessária a realização de etapas de purificação, para o cobre comumente realizada na indústria por cementação com pó de zinco, o ferro poderia ser precipitado na forma de hidróxido. Considerando que o cobre é extraído em certa extensão pelo D2EHPA, para evitar esse carregamento indesejado da fase orgânica, essas etapas poderiam ser realizada antes da extração.

Os rendimentos das etapas de lixiviação, extração e reextração foram utilizados para o cálculo da eficiência global do processo e estão apresentados na Tabela 19:

	Lixiviação	Extração	Reextração	Eficiência Global
Zn	91,89%	91,8%	96,9%	81,76%
Cu	8,56%	9,0%	14,0%	0,11%

Tabela 19: Rendimentos por etapa e eficiência global do processo para o zinco e cobre.

A eficiência global de recuperação do zinco foi de 81,76% enquanto a eficiência do cobre foi de apenas 0,11%. Portanto, é um processo extremamente seletivo para o zinco. Considerando o concentrado de cobre gerado após a lixiviação das cinzas de latão como um produto desse processo, o rendimento do cobre é de 91,4%.

Por fim, em relação aos aspectos ambientais, de acordo com a Deliberação Normativa Conjunta COPAM/CERH-MG N.º 1, de 5 de Maio de 2008, que estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes para o estado de Minas Gerais, os limites para emissão de efluentes para os contaminantes dos efluentes gerados no processo em estudo estão dispostos na Tabela 20.

0,1 mg/L
0,1 mg/L
1,0 mg/L
15,0 mg/L
10,0 mg/L
1,0 mg/L
5,0 mg/L

Tabela 20: Padrões COPAM/CERH-MG para o lançamento de efluentes (Minas Gerais).

Considerando que o refinado (PLS empobrecido) não é recirculado no processo pois nele estão presentes os principais contaminantes que devem ser expurgados do sistema, e sua concentração para diversos elementos, como zinco, chumbo, cádmio, cobre, ferro, fluoreto, e níquel estão acima dos limites apresentados na Tabela 20, faz-se necessária a realização de um tratamento dos efluentes gerados nesse processo após a etapa de extração, para adequação dos contaminantes ao estabelecido pelo governo do Estado de Minas Gerais.

6. CONCLUSÕES

A recuperação de zinco e cobre de cinzas de latão foi avaliada empregando-se lixiviação e extração por solventes. A etapa de extração por solventes foi estudada em escala de bancada e piloto, utilizando-se ácido sulfúrico como agente lixiviante e D2EHPA como agente extratante, em temperatura ambiente. No estudo em escala piloto, utilizou-se uma bateria de *mixer-settlers* operada em contracorrente.

As principais conclusões são listadas a seguir:

- As amostras de cinzas de latão avaliadas nesse estudo apresentaram zinco e cobre como principais elementos, o teor de cobre variando entre 5% e 25% e o teor de zinco entre 40% e 58%. Entre os contaminantes estão presentes chumbo, ferro, sílica, cálcio, cloro, flúor e níquel. É um material fino (d₅₀ = 53µm), no qual o zinco está mais concentrado nas frações mais finas e o cobre nas frações mais grossas. Os principais minerais presentes são óxido de zinco (ZnO), quartzo (SiO₂), tenorita ou óxido de cobre (II) (CuO) e uma fase amorfa de cobre e silício (Cu₁₆Si₄).
- O zinco presente nas cinzas de latão foi lixiviado eficientemente por ácido sulfúrico, bem como extraído seletivamente utilizando-se a técnica de extração por solventes com D2EHPA como agente extratante. O zinco foi extraído preferencialmente com D2EHPA em níveis mais altos de pH, a saber, mais de 98% de zinco foi extraído da solução aquosa de lixiviação das cinzas de latão em pH 4,0 utilizando-se 30% v/v de concentração de D2EHPA na fase orgânica.
- Em condições operacionais de pH 2,0 e 30% v/v de concentração de D2EHPA em temperatura ambiente, o zinco pode ser extraído quantitativamente por três estágios teóricos em contracorrente, calculados através da aplicação do método gráfico de McCabe-Thiele, em razão A/O = 1.
- A maioria dos contaminantes apresenta baixos níveis de extração nessa configuração, portanto, é possível separar seletivamente o zinco de elementos deletérios para o processo produtivo da Votorantim Metais Holding JF; o ferro é uma exceção, a reação desse elemento na forma Fe³⁺ com D2EHPA é muito favorável e sua eficiência de extração atinge 85% em pH 4,0.

- O zinco contido na fase orgânica carregada pode ser extraído eficientemente por uma solução ácida da saída da eletrólise do zinco, denominada solução exaurida, por dois estágios teóricos em contracorrente, em razão O/A = 2.
- Os ensaios em escala piloto contínuos realizados com base nos resultados obtidos no estudo em escala de bancada resultaram em níveis de eficiência de extração e reextração inferiores ao esperado pelos cálculos teóricos, de acordo com informações disponíveis na literatura. A etapa de lavagem apresenta baixa eficiência para o sistema em estudo.
- Ensaio de extração realizados com 4 estágios de extração em pH 2,0 e razão A/O
 = 1 e 2 estágios de reextração com razão O/A = 2 apresentaram rendimento de
 extração de zinco de 91,8% e de reextração de 96,9%. O rendimento de extração
 do ferro foi de 85,9%, no ensaio contínuo. A extração do flúor foi de 29,9% e a
 de cloro foi 10,4%. Outros elementos, como níquel, cobalto, chumbo e cádmio
 não tiveram extração significativa.
- O cobre não foi lixiviado eficientemente com ácido sulfúrico, com uma recuperação total de 8,6% nesse processo. A adição de um agente oxidante é necessária para o aumento da lixiviação do cobre. Entretanto, um concentrado de cobre foi gerado no resíduo da lixiviação. Esse concentrado pode ser vendido ou utilizado internamente na indústria do zinco para produção de sulfato de cobre.
- O rendimento global de recuperação de zinco por esse processo foi de 81,76%, enquanto o rendimento global do cobre é de apenas 0,11%, portanto, esse é um processo seletivo para o zinco em relação ao cobre.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

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

- Utilizar um agente oxidante para lixiviar o cobre das cinzas de latão e realizar uma etapa de eletrorrecuperação do cobre para retirar esse metal da solução e em seguida realizar a extração por solventes.
- Avaliar processos para remoção do ferro e do cobre da solução de lixiviação de cinzas de latão antes da etapa de extração por solventes.
- Avaliar o arraste da fase orgânica no reextrato, de maneira a determinar seu efeito na eficiência da etapa de eletrólise do zinco, uma vez que a presença de orgânico nesta fase pode contaminar o circuito hidrometalúrgico, em especial, a eletrólise. Neste caso, o uso de filtros de carvões poderia ser avaliado como alternativa.
- Estudar a eficiência do sistema de extração utilizando a solução orgânica regenerada.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHMED, I. M.; NAYL, A. A.; DAOUD, J. A. "Leaching and recovery of zinc and copper from brass slag by sulfuric acid". **Journal of Saudi Chemical Society** n°21, p. S280-S285, 2012.

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.

APARÍCIO, J.; MUHAMMED, M. "Extraction kinetics of zinc from aqueous perchlorate solution by D2EHPA dissolved in isopar-H". **Hydrometallurgy** n°21, p. 385-399, 1989.

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

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

BATTISTON, S. ET AL. "Synthesis of zinc aluminate (ZnAl2O4) spinel and its application as photocatalyst". **Mat. Res.**, São Carlos, v. 17, n. 3, p. 734-738, 2014. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1516-

14392014000300028&lng=en&nrm=iso>. Accessado em 10 Out. 2017. Epub May 30, 2014. <u>http://dx.doi.org/10.1590/S1516-14392014005000073</u>

BISWAS, R. K.; HABIB, M. A.; KARMAKAR, A. K.; TANZIN, S. "Recovery of manganese and zinc from waste Zn–C cell powder: mutual separation of Mn(II) and Zn(II) from leach liquor by solvent extraction technique". **Waste Management** n°51, p. 149-156, 2016.

BROUWER, D. Smart processing of brass smelter residues. Delft University of
Technology,Disponívelem:<repository.tudelft.nl/islandora/object/uuid...4ea1.../download, 11/12/2016</td>Acesso em:11 Dez. 2016.

CAMPBELL, J. Castings, Chapter 1: The Melt. Elsevier, 2003.

DÍAZ, G.; MARTÍN, D. "Modified Zincex process: the clean, safe and profitable solution to the zinc secondaries treatment". **Resources, Conservation and Recycling** n° 10, p. 43-57, 1994.

DUROUDIER, J. P. Liquid–Liquid and Solid–Liquid Extractors. ISTE Press e

Elsevier, 2016.

EL-SAYED, A. S.; RABAH, M. A. "Recovery of zinc and some of its valuable salts from secondary resources and wastes". **Hydrometallurgy** n°37, p. 23-32, 1994.

EVANS, J. W. Encyclopedia of Materials: Science and Technology, Chapter: Metal Production: Electrometallurgy. Elsevier, 2003.

HABASHI, F. **Textbook of hydrometallurgy**. Laval University, Quebec City, Canada, 1999.

HIRATO, T. Treatise on process metallurgy, Chapter 3.9 Thermodynamics of aqueous phases. Elsevier, 2014.

HSC, Versão 8.0. Outotec Technologies. Acesso em: 11 de maio de 2017.

INTERNATIONAL LEAD AND ZINC STUDY GROUP (ILZSG). **End uses**. Disponível em: <<u>http://www.ilzsg.org/static/enduses.aspx?from=2</u>>. Acesso em: 30 Nov. 2016.

ISMAEL, M.R.C.; CARVALHO, J.M.R. "Iron recovery from sulphate leach liquors in zinc hydrometallurgy" **Minerals Engineering** n°16, p.31-39, 2002.

JHA, M. K.; KUMAR, V.; SINGH, R.J. "Review of hydrometallurgical recovery of zinc from industrial wastes". **Resources, Conservation and Recycling** n° 33, p. 1-22, 2000.

KISLIK, V. S. Solvent extraction: classical and novel approaches. Elsevier, Oxford, UK, 2012.

KENTISH, S. E.; STEVENS, G. W. "Innovations in separations technology for the recycling and re-use of liquid waste streams". **Chemical Engineering Journal** n°84, p. 149-159, 2001.

KROPSCHOT, S.J.; and DOEBRICH J. L. **Zinc - The key to preventing corrosion**. Disponível em: <<u>http://pubs.usgs.gov/fs/2011/3016/pdf/fs_2011_3016.pdf</u>> Acesso em: 5 Nov. 2016.

LIN, X.; PENG, Z.; YAN, J.; LI, Z.; HWANG, J.; ZHANG, Y.; LI, G.; JIANG, TAO. "Pyrometallurgical recycling of electric arc furnace dust". **Journal of Cleaner Production** n° 149, p. 1079-1100, 2017.

LO, T. C.; BAIRD, M. H.; HANSON, C. Handbook of solvent extraction. Krieger Publishing Company, Malabar, Florida, 1991.

MANSUR, M. B.; SLATER, M. J.; BISCAIA JR., E. C. "Equilibrium analysis of the reactive liquid–liquid test system ZnSO₄/D2EHPA/n-heptane". **Hydrometallurgy** n°63, p. 117-126, 2002.

MEDUSA-HYDRA chemical equilibrium software for Windows. Disponível em: <u>https://sites.google.com/site/chemdiagr/download</u>. Acesso em: 4 de maio de 2017.

MUSADAIDZWA, J. M.; TSHININGAYAMWE, E. I. "Skorpion zinc solvent extraction: the upset conditions". **Base Metals Conference**, the Southern African Institute of Mining and Metallurgy, p. 245-258, 2009

NEVES, C. A. **Sumário mineral 2015**, Capítulo Zinco, p. 118-119, Departamento Nacional de Produção Mineral, Volume 35, 2015.

NG, K. S.; HEAD, I.; PREMIER, G. C.; SCOTT, K.; LLOYD, J.; SADHUKHAN, J. "A multilevel sustainability analysis of zinc recovery from wastes". **Resources, Conservation and Recycling** n°113, p. 88-105, 2016.

OLIVEIRA, D. M.; SOBRAL, L.; SOUZA, C. E. G. "Copper and zinc recovery from brass filings of metal mechanics industry for producing micronutrientes bearing chemicals to agriculture". **XXV Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa & VIII Meeting of the Southern Hemisphere on Mineral Technology**, p. 365-370, 2013.

PARKER, R. H. An introduction to chemical metallurgy. Pergamon Press Ltd., Oxford, Inglaterra, 1967.

PEREIRA, D. D. Recuperação de zinco presente em efluentes industriais produzidos pela Votorantim Metais unidade Três Marias utilizando-se a técnica de extração líquido-líquido. Dissertação M.Sc. Escola de Engenharia da UFMG, 2006.

PEREIRA, D. D.; ROCHA, S. D.; MANSUR, M. B. "Recovery of zinc sulphate from industrial effluents by liquid–liquid extraction using D2EHPA (di-2-ethylhexyl phosphoric acid)". **Separation and Purification Technology** n°53, p. 89-96, 2007.

PORTER, F. C. Zinc handbook: properties, processing, and use in design, International Lead Zinc Research Organization, Marcel Dekker, Inc. 1991.

RYDBERG, J.; MUSIKAS, C.; CHOPIN, G. R. Principles and practices of solvent extraction. 1. ed. New York: Marcell Dekker, 2004.

RYTCEY, G.M.; ASHBROOK, A.W. Solvent Extraction: Principles and Applications to Process Metallurgy, Part I and II. Elsevier, 1984.

SILVA, J. E.; PAIVA, A. P.; SOARES, D.; LABRINCHA, A.; CASTRO, F. "Solvent extraction applied to the recovery of heavy metals from galvanic sludge". **Journal of Hazardous Materials** B120, p. 113-118, 2005.

SINHA, M. K.; SAHU, S. K.; MESHRAM, P.; PANDEY, B. D. "Solvent extraction of zinc and iron from spent pickle liquor". **Hydrometallurgy** n° 147-148, p. 103-111, 2014.

SINHA, M. K.; SAHU, S. K.; PRAMANIK, S.; 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, p. 182-190, 2015.

TIMUR, S.; GÜRMEN, S.; ORHAN, G.; ARSLAN, C.; DUMAN, I.; "Beneficiation of brass ashes". **Developments in Mineral Processing** v. 13, 2000.

TREYBAL, R. E. Mass-Tranfer Operations. 3. Ed. McGraw-Hill International Editions, 1981.

WOOD MACKENZIE. **Global zinc concentrates long-term outlook 2016**. Disponível em: <<u>https://www.woodmac.com/reports/metals-global-zinc-concentrates-long-term-outlook-2016-40216846?contentId=40216846&source=13#40216880</u>>. Acesso em: 2 Nov. 2016.

_____. **Global zinc smelter supply summary**. Disponível em: <<u>https://www.woodmac.com/reports/metals-global-zinc-smelter-supply-summary-15722384?contentId=15722384&source=13</u>>. Acesso em: 2 Nov. 2016.

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

ZHANG, B. "Iron Removal from leachate by limestone precipitation and direct electrowinning of coper". **Proceedings of Copper 99-Cobre 99 International Conference** v. III, p. 669-678, Phoenix, Estados Unidos da América, 1999.

ANEXO A: MÉTODO DE ANÁLISE DE CLORETO

1- Preparação das Soluções:

- Solução de tiocianato de amônio 0,1N:

Dissolver 8,0g de NH₄SCN para 1000 mL de água purificada.

- Solução de AgN0₃0,1N S.V.:

Pesar exatamente 17,0g de AgNO₃ seco em estufa a 120° C durante 1 hora e dissolver em água purificada para 1000 mL e guardar em frasco escuro.

- Solução de sulfato férrico amoniacal (indicador):

Pesar 25g de Sulfato Férrico Amoniacal, adicionar 500mL de água purificada, adicionar HNO₃ até a solução ficar clara e depois transferir para balão de 1000mL, aferir e homogeneizar.

Padronização de AgNO₃0,1N S.V.:

- Secar por 2horas a 100°C o NaCl padrão primário;
- Pesar cerca de 0,1000g do padrão primário e transferir para frasco cônico, adicionando 100mL de água purificada;
- Adicionar cerca de 1g de carbonato de cálcio e 0,5mL de solução indicadora de cromato de potássio 5% p/V.
- Titular com a solução de AgN0₃0,1N até o ligeiro aparecimento da cor marrom avermelhado.

Cálculo de normalidade:

$$N AgNO_{3} = \frac{massa \ padrão \ (g)}{volume(L) \ AgNO_{3} \ 0,1N \ . \ 58,459}$$

2- Procedimentos

2.1- Procedimentos para amostras sólidas e resíduos diversos

- Pesar 10g da amostra, adicionar cerca de 100mL de água purificada, 20mL HNO₃ concentrado colocando de 2 a 5 gotas peróxido de hidrogênio (30% v/v) e lixiviar por 20 minutos;
- Filtrar, em papel faixa branca, lavando com agua purificada quente, para um erlenmeyer de 500mL;
- Adicionar 10,0mL de nitrato de prata 0,1N S.V., 10 mL do indicador sulfato férrico amoniacal;
- Titular com solução de tiocianato de amônio 0,1N até ligeiro aparecimento da cor marrom-avermelhado (Va)
- Fazer teste em branco para devidas correções (Vb).

$$Cl \% = \frac{(Vb - Va) x N AgNO_3 x 35,45 x x100}{peso \ da \ amostra \ (mg)}$$

Obs.: Amostras com teor muito elevado de cobre devem ser avaliadas, pois podem dificultar muito a visualização do ponto de viragem.

- 2.2- Procedimentos para amostra líquida:
- Pipetar uma alíquota de 20mL da amostra e colocar no erlenmeyer de 500mL, 20mL de ácido nítrico concentrado;
- Adicionar mais ou menos 200mL de água purificada, 2 a 5gotas de peróxido de hidrogênio e 10,0 mL de solução de AgN0₃ 0,1N.
- Colocar 5mL de sulfato férrico amoniacal.
- Titular com solução de tiocianato de amônio 0,1N até ligeiro aparecimento da cor marrom-avermelhado (Va)
- Fazer teste em branco para devidas correções (Vb).

 $Cl ppm = \frac{(Vb - Va) x N AgNO_3 x 35,45 x x1000}{aliquota da amostra (mL)}$