



INSTITUTO
SUPERIOR
TÉCNICO

UNIVERSIDADE TÉCNICA DE LISBOA
INSTITUTO SUPERIOR TÉCNICO

**A HIDROMETALURGIA NA RECUPERAÇÃO DE METAIS CONTIDOS EM
RESÍDUOS RICOS EM ZINCO**

Fátima Maria Leal Pedrosa

Orientadores

Doutora Fernanda Maria Ramos da Cruz Margarido

Doutor Carlos Alberto Gonçalves Nogueira

Tese aprovada em provas públicas para obtenção do Grau de Doutor em
Engenharia do Ambiente

Qualificação atribuída pelo júri: Aprovado com Muito Bom

Júri

Presidente: Presidente do Conselho Científico do IST

Vogais:

Doutor Fernando António Portela de Sousa Castro

Doutor Fernando de Oliveira Durão

Doutora Fernanda Maria Ramos da Cruz Margarido

Doutor Carlos Alberto Alonso da Costa Guimarães

Doutor Carlos Alberto Gonçalves Nogueira



INSTITUTO
SUPERIOR
TÉCNICO

UNIVERSIDADE TÉCNICA DE LISBOA
INSTITUTO SUPERIOR TÉCNICO

**A HIDROMETALURGIA NA RECUPERAÇÃO DE METAIS CONTIDOS EM
RESÍDUOS RICOS EM ZINCO**

Fátima Maria Leal Pedrosa

Orientadores

Doutora Fernanda Maria Ramos da Cruz Margarido

Doutor Carlos Alberto Gonçalves Nogueira

Tese aprovada em provas públicas para obtenção do Grau de Doutor em
Engenharia do Ambiente

Qualificação atribuída pelo júri: Aprovado com Muito Bom

Júri

Presidente: Presidente do Conselho Científico do IST

Vogais:

Doutor Fernando António Portela de Sousa Castro, Professor Catedrático da
Escola de Engenharia da Universidade do Minho

Doutor Fernando de Oliveira Durão, Professor Associado (com Agregação) do
Instituto Superior Técnico, da Universidade Técnica de Lisboa

Doutora Fernanda Maria Ramos da Cruz Margarido, Professora Associada do
Instituto Superior Técnico, da Universidade Técnica de Lisboa

Doutor Carlos Alberto Alonso da Costa Guimarães; Professor Auxiliar do Instituto
Superior Técnico, da Universidade Técnica de Lisboa

Doutor Carlos Alberto Gonçalves Nogueira, Investigador Auxiliar do Laboratório
Nacional de Engenharia e Geologia

À minha família

RESUMO

Desenvolve-se um processo de lixiviação de poeiras siderúrgicas e de pilhas esgotadas do sistema electroquímico Zn-MnO₂, para a recuperação de zinco e manganês.

Na fase de caracterização físico-química verificou-se que ambos os resíduos têm elevados conteúdos metálicos, apresentando uma matriz química semelhante que justifica o desenvolvimento de um processo de reciclagem comum para os dois resíduos.

As poeiras contêm 33% Zn, 21% Fe e 1,5% Mn, distribuídos entre as fases da zincite (ZnO) e da franklinite (ZnOFe₂O₃), e as pilhas 19% Zn, 7,5% Fe e 26% Mn, presentes na zincite, num óxido misto de zinco e manganês (ZnO.MnO₂) e no óxido de manganês (IV) (MnO₂).

Do estudo sistemático da lixiviação do zinco em meio de ácido sulfúrico, conclui-se que em ambos os resíduos, o zinco na forma de zincite reage eficientemente, atingindo-se rendimentos de lixiviação totais usando concentrações de ácido próximas da estequiometria, à temperatura ambiente, com tempos de reacção reduzidos. Numa segunda fase, utilizando condições mais drásticas, recupera-se o zinco da franklinite (poeiras) e o manganês das pilhas.

O estudo cinético da lixiviação da franklinite permitiu concluir que o processo é controlado pelo passo químico, enquanto no caso do MnO₂ das pilhas existe um processo de controlo reaccional misto.

Palavras-chave: Zinco, Manganês, Poeiras de forno a arco eléctrico, Pilhas esgotadas Zn-MnO₂, Reciclagem, Hidrometalurgia, Lixiviação com ácido sulfúrico, Cinética da lixiviação.

ABSTRACT

A leaching process of electric arc furnace dusts and spent Zn-MnO₂ batteries was developed, aiming at recovering of contained zinc and manganese.

The characterization of both residues allowed concluding that both are highly concentrated in metals, and have chemical compositions similar enough to allow the application of the same recycling process.

Dusts contain 33% Zn, 21% Fe and 1.5% Mn, distributed by the phases zincite (ZnO) and franklinite (ZnO.Fe₂O₃), while batteries contain 19% Zn, 7.5% Fe and 26% Mn, present as zincite, a mixed oxide of zinc and manganese (ZnO.MnO₂) and manganese oxide (IV) (MnO₂).

Systematic study of leaching of zinc in sulfuric acid medium led to the conclusion that, in both residues, zinc present as zincite reacts efficiently, reaching total recovery yield by using acid concentrations near stoichiometry, at room temperature and with low reaction times. A second step, using more drastic conditions, allows recovering zinc from franklinite (in dusts) and manganese (in batteries).

The kinetics study concluded that in franklinite leaching the surface chemical reaction is the rate-limiting step, whereas in the case of MnO₂ from batteries, a mixed control is the most probable.

Key-words: Zinc, Manganese, Electric arc furnace dusts, Spent Zn-MnO₂ batteries, Recycling, Hydrometallurgy, Sulphuric acid leaching, Leaching kinetics.

AGRADECIMENTOS

Ao Doutor Carlos Nogueira, orientador da tese, pela orientação científica, condução do trabalho e ajuda na interpretação dos resultados. Um muito obrigada pelo constante empenho, disponibilidade e pelos conhecimentos que me tem transmitido ao longo dos anos.

À Professora Fernanda Margarido, orientadora da tese, pela disponibilidade, simpatia e orientação prestada durante a realização do trabalho.

À Unidade de Produção Consumo Sustentável do LNEG, onde trabalho, na pessoa do Doutor Paulo Partidário, por me ter proporcionado as condições necessárias à conclusão deste trabalho.

À Natália Oliveira, pela amizade e ajuda prestada para a execução do trabalho experimental.

À Teresa Magalhães pela disponibilidade para a caracterização de amostras por difracção de raios-X, auxílio na sua identificação e interpretação.

À Alexandra Barreiros e Teresa Marcelo, pela disponibilidade para a caracterização morfológica das amostras por microscopia electrónica de varrimento, e à Teresa Paiva pelos ensinamentos na preparação de amostras.

Ao Doutor Caldeira Coelho, pelos conhecimentos científicos que me tem transmitido.

Aos meus colegas Leonor Sota, Paulo Luz e Ana Gonçalves, pelo incentivo, bom ambiente de trabalho, bom humor e amizade.

À Paula Oliveira companheira de doutoramento e amiga, pelo constante apoio, ajuda e amizade.

Aos meus amigos, em especial à Lucinda Gonçalves pelo encorajamento e amizade, e ao João Gonçalves pela companhia no laboratório fora de horas.

À minha Família por tudo o que me tem proporcionado ao longo da vida. E principalmente ao meu sobrinho, pelo seu bom humor e pelos momentos de descontração.

Parte da presente dissertação inseriu-se no projecto BATMIX, financiado pela Fundação para a Ciência e a Tecnologia (projecto PTDC/AMB/66921/2006).

ÍNDICE

RESUMO	i
ABSTRACT	ii
AGRADECIMENTOS	iii
ÍNDICE	v
ÍNDICE DE FIGURAS	xi
ÍNDICE DE TABELAS	xxi
GLOSSÁRIO	xxv
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. CONTEXTUALIZAÇÃO	1
1.2. O ZINCO.....	3
1.2.1. OCORRÊNCIA E ABUNDÂNCIA	3
1.2.2. PROCESSOS DE PRODUÇÃO	4
1.2.2.1. – PROCESSOS HIDROMETALÚRGICOS	6
1.2.2.2. – PROCESSOS PIROMETALÚRGICOS	8
1.2.3. PRODUÇÃO E CONSUMO	10
1.2.4. PRINCIPAIS APLICAÇÕES	15
1.2.5. ASPECTOS TOXICOLÓGICOS	17
1.3. ENQUADRAMENTO E OBJECTIVOS DO PROCESSO HIDROMETALÚRGICO EM DESENVOLVIMENTO	18
1.4. ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO	20
2. POEIRAS SIDERÚRGICAS	23
2.1. NATUREZA E ORIGEM DAS POEIRAS SIDERÚRGICAS	23
2.2. PRODUÇÃO DE AÇO NO FORNO DE ARCO ELÉCTRICO	23
2.3. VANTAGENS DA RECICLAGEM DE METAIS	24
2.4. ENCAMINHAMENTO DAS POEIRAS SIDERÚRGICAS	25
2.5. PROCESSOS DE TRATAMENTO DAS POEIRAS SIDERÚRGICAS	25
2.5.1. ESTABILIZAÇÃO DAS POEIRAS	26
2.5.2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA DE PROCESSOS DE PREVENÇÃO E DE RECUPERAÇÃO DO ZINCO DE POEIRAS SIDERÚRGICAS.....	28
2.5.2.1. PROCESSO DE REMOÇÃO DO REVESTIMENTO DE SUCATAS	29

2.5.2.2. PROCESSOS PIROMETALÚRGICOS DE TRATAMENTO DAS POEIRAS	31
2.5.2.3. PROCESSOS HIDROMETALÚRGICOS DE TRATAMENTO DAS POEIRAS	41
3. PILHAS DOMÉSTICAS ESGOTADAS	61
3.1. PILHAS PORTÁTEIS: MERCADOS E APLICAÇÕES	61
3.2. CARACTERÍSTICAS DAS PILHAS Zn-MnO ₂	67
3.3. RECICLAGEM DE PILHAS Zn-MnO ₂	69
3.3.1 PROCESSOS DE TRATAMENTO DE PILHAS DOS SISTEMAS Zn-MnO ₂	69
3.3.2. TRATAMENTO DE PILHAS Zn-MnO ₂ POR PROCESSOS METALÚRGICOS EXISTENTES.	76
3.3.3. REVISÃO DE LITERATURA SOBRE A RECICLAGEM DE PILHAS Zn-MnO ₂	77
4. METODOLOGIA DE TRABALHO	83
4.1. NATUREZA DAS AMOSTRAS	83
4.2. METODOLOGIA EXPERIMENTAL	84
4.2.1. PROCESSAMENTO DAS AMOSTRAS	84
4.2.1.1. – FRAGMENTAÇÃO DAS PILHAS DOMÉSTICAS	85
4.2.1.2. – LAVAGEM	86
4.2.1.3. CRIVAGEM	88
4.2.1.4. – SEPARAÇÃO MAGNÉTICA E LIMPEZA DA SUCATA FERROSA	89
4.2.1.5. – AMOSTRAGEM	90
4.2.2. CARACTERIZAÇÃO DAS POEIRAS SIDERÚRGICAS E DAS PILHAS DOMÉSTICAS ESGOTADAS	91
4.2.2.1. CARACTERIZAÇÃO GRANULOMÉTRICA	92
4.2.2.2. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E MORFOLÓGICA.....	93
4.2.3. LIXIVIAÇÃO DOS MATERIAIS EM ESTUDO	102
4.2.3.1. DESCRIÇÃO GENÉRICA DA OPERAÇÃO DE LIXIVIAÇÃO	102
4.2.3.2. DESCRIÇÃO DOS ENSAIOS LABORATORIAIS DE LIXIVIAÇÃO	103
4.2.3.3. SEQUÊNCIA DOS ENSAIOS LABORATORIAIS	105
4.3. METODOLOGIA EFICIENTE DE EXPERIMENTAÇÃO USANDO PLANOS FACTORIAIS DE ENSAIOS .	112
4.3.1. PLANOS FACTORIAIS DE ENSAIOS	114
4.3.2. ANÁLISE DA VARIÂNCIA	119
4.3.3 MODELO DE REGRESSÃO MULTIVARIÁVEL	122
4.4. EFICIÊNCIA DOS PROCESSOS DE LIXIVIAÇÃO	124

5. CARACTERIZAÇÃO DAS POEIRAS SIDERÚRGICAS E DAS PILHAS DOMÉSTICAS ESGOTADAS	125
5.1. CARACTERIZAÇÃO GRANULOMÉTRICA	125
5.2. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA QUALITATIVA E MORFOLÓGICA	128
5.2.1. ANÁLISE QUÍMICA QUALITATIVA POR ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X	129
5.2.2. IDENTIFICAÇÃO DAS FASES SÓLIDAS NOS MATERIAIS POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X .	132
5.2.3. ANÁLISE MORFOLÓGICA POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE VARRIMENTO	134
5.3. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA QUANTITATIVA	141
6. LIXIVIAÇÃO DAS POEIRAS SIDERÚRGICAS	145
6.1. ENSAIOS EXPLORATÓRIOS	145
6.2. ESTUDO DA LIXIVIAÇÃO DAS POEIRAS	148
6.2.1. QUANTIFICAÇÃO DOS EFEITOS NA LIXIVIAÇÃO DO ZINCO E DO FERRO POR ANÁLISE FACTORIAL	148
6.2.2. INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DO MEIO LIXIVIANTE	156
6.2.3. INFLUÊNCIA DA RELAÇÃO DE FASES LÍQUIDO/SÓLIDO	160
6.3. PREPARAÇÃO DA “FRANKLINITE”	169
6.4. ESTUDO DA LIXIVIAÇÃO DA “FRANKLINITE”	170
6.4.1. INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DO ÁCIDO SULFÚRICO E DO TEMPO	171
6.4.2. INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA	174
6.4.3. INFLUÊNCIA DA RELAÇÃO L/S	177
6.4.4. INFLUÊNCIA DO TIPO E VELOCIDADE DE AGITAÇÃO NA LIXIVIAÇÃO	179
6.5. PROPOSTA DE ARRANJOS PROCESSUAIS PARA A LIXIVIAÇÃO DAS POEIRAS DE FORNO ELÉCTRICO	182
7. LIXIVIAÇÃO DAS PILHAS DE Zn-MnO₂	185
7.1. ENSAIOS EXPLORATÓRIOS	185
7.2. ESTUDO DA LIXIVIAÇÃO DAS PILHAS	186
7.2.1. QUANTIFICAÇÃO DOS EFEITOS NA LIXIVIAÇÃO DO MANGANÊS E ZINCO POR ANÁLISE FACTORIAL	187
7.2.2. INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DO MEIO LIXIVIANTE E DO TEMPO	193
7.2.3. INFLUÊNCIA DA RELAÇÃO DE FASES LÍQUIDO/SÓLIDO	197
7.3. PREPARAÇÃO DO “MnO ₂ ”	204
7.4. ESTUDO DA LIXIVIAÇÃO DO “MnO ₂ ”	205

9. ESTUDO DO PROCESSO DE LIXIVIAÇÃO DE MISTURAS DE POEIRAS E PILHAS	291
9.1. ESTUDO DA LIXIVIAÇÃO DE MISTURAS DE POEIRAS E PILHAS	291
9.2. ESTUDO DA LIXIVIAÇÃO DE MISTURAS DE “FRANKLINITE” E “MnO ₂ ”	298
10. CONCLUSÕES E TRABALHO FUTURO	305
BIBLIOGRAFIA	309

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 – Diagramas de estabilidade das espécies de zinco nas condições de ustulação a 550, 750 e 950°C	6
Figura 1.2 – Diagrama de um processo pirometalúrgico de produção de zinco	9
Figura 1.3 – Evolução da quantidade de zinco extraído e produzido a nível mundial .	11
Figura 1.4 – Distribuição da produção mundial de minério de zinco (a) e de zinco (b) por região	12
Figura 1.5 – Distribuição da extracção de zinco pelos cinco continentes em três anos distintos (2000, 2005 e 2009)	13
Figura 1.6 – Evolução da produção e consumo de zinco no período de 2005 a 2010 .	14
Figura 1.7 – Evolução dos stocks e preços de mercado do zinco	15
Figura 1.8 – Distribuição do consumo mundial de zinco por tipo de aplicação final ..	17
Figura 1.9 – Diagrama conceptual de operações para o processamento de resíduos ricos em Zn (poeiras siderúrgicas e pilhas Zn-MnO ₂)	19
Figura 2.1 – Fluxograma representativo do processo MRI aplicado a sucata de aço ..	30
Figura 2.2 – Diagramas Potencial-pH do sistema Zn-Fe-H ₂ O a (a) 25°C e a (b) 100°C .	43
Figura 2.3 – Fluxograma representativo de um processo de tratamento de poeiras por lixiviação com ácido sulfúrico	45
Figura 2.4 – Fluxograma representativo do tratamento de poeiras utilizando o processo Zincex modificado	46
Figura 2.5 – Fluxograma representativo de um processo de tratamento das poeiras por lixiviação com ácido clorídrico em duas etapas	48
Figura 2.6 – Fluxograma representativo do processo UBC-Chaparral para o tratamento de poeiras	51
Figura 2.7 – Fluxograma representativo de um processo de tratamento de poeiras por lixiviação com ácido acético	53
Figura 3.1 – Principais formas e tamanhos das pilhas do tipo portátil	64
Figura 3.2 – Distribuição percentual em peso das pilhas e baterias portáteis, em Portugal, entre 2004 e 2007	65
Figura 3.3 – Mercado pilhas e acumuladores em Portugal, segundo dados declarados pelos aderentes ao SIPAU	66

Figura 3.4 –	Constituição de uma pilha cilíndrica salina do sistema Zn-MnO ₂ : 1) Ânodo (folha de Zn); 2) Cátodo (MnO ₂ + grafite); 3) Conector de grafite	67
Figura 3.5 –	Constituição de uma pilha cilíndrica alcalina do sistema Zn-MnO ₂ : 1) Cátodo (MnO ₂ + grafite); 2) Ânodo (zinco metálico em pequenos grãos); 3) Conector de aço	68
Figura 3.6 –	Fluxograma representativo da reciclagem de pilhas do sistema Zn-MnO ₂ pelo processo Revatech	71
Figura 3.7 –	Fluxograma representativo da reciclagem de pilhas do sistema Zn-MnO ₂ por via pirometalúrgica, pela empresa Batrec	73
Figura 3.8 –	Fluxograma representativo da reciclagem de pilhas do sistema Zn-MnO ₂ pela empresa Citron	74
Figura 3.9 –	Fluxograma representativo da reciclagem de pilhas do sistema Zn-MnO ₂ pelo processo Recytec	75
Figura 4.1 –	Fluxograma das operações efectuadas para as poeiras siderúrgicas e para as pilhas domésticas esgotadas	84
Figura 4.2 –	Fluxograma do procedimento usado no processamento das poeiras siderúrgicas e das pilhas domésticas esgotadas	85
Figura 4.3 –	Moinho de lâminas utilizado na fragmentação: a) imagem geral; b) rotor de lâminas e c) grelha de descarga de 6 mm	86
Figura 4.4 –	Solubilidade de alguns metais em função do pH da solução	87
Figura 4.5 –	Agitador de peneiros com peneiros empilhados, usado na operação de crivagem	88
Figura 4.6 –	Moinho de discos	89
Figura 4.7 –	Amostrador rotativo do tipo “spinning riffer”	91
Figura 4.8 –	Imagem do granulómetro Cilas 1064 a laser (a) e respectivo esquema funcional (b)	92
Figura 4.9 –	Equipamento onde se efectuaram os ensaios com balão (a) e Montagem utilizada nos ensaios em reactor (b)	104
Figura 5.1 –	Curvas cumulativas inferiores das poeiras resultantes dos dois ensaios de lavagem, determinadas por granulometria laser	125
Figura 5.2 –	Curvas cumulativas inferiores da fracção não magnética dos dois lotes de pilhas lavadas	128

Figura 5.3 –	Espectro de fluorescência das poeiras siderúrgicas lavadas. Condições de aquisição: (a) – diferença de potencial 13 kV, intensidade 0,02 mA, tempo de aquisição 100 s, sem filtro; (b) – diferença de potencial 25 kV, intensidade 0,02 mA, tempo de aquisição 100 s, filtro Pd fino	129
Figura 5.4 –	Espectro de fluorescência das pilhas lavadas. Condições de aquisição: (diferença de potencial 22 kV, intensidade 0,06 mA, tempo de aquisição 100 s, filtro Pd fino	130
Figura 5.5 –	Comparação dos espectros de fluorescência das várias fracções granulométricas do material não magnético das pilhas. Condições de aquisição: diferença de potencial 22 kV, intensidade 0,06 mA, tempo de aquisição 100 s, filtro Pd fino	131
Figura 5.6 –	Difractograma das poeiras siderúrgicas lavadas (a) e das pilhas domésticas esgotadas lavadas (b)	133
Figura 5.7 –	Fotomicrografia das poeiras siderúrgicas lavadas, obtidas no SEM a 15 kV, com uma ampliação de 2500X	135
Figura 5.8 –	Fotomicrografia das poeiras siderúrgicas lavadas, obtidas no SEM a 15 kV, com uma ampliação de 5000X, e os espectros de EDS das zonas assinaladas	136
Figura 5.9 –	Fotomicrografia de uma imagem geral das pilhas lavadas, obtidas no SEM a 10 kV, com uma ampliação de 50X	137
Figura 5.10 –	Fotomicrografia da zona A, obtidas no SEM a 15 kV, com uma ampliação de 7000X, e os espectros de EDS das zonas assinaladas	138
Figura 5.11 –	Fotomicrografia da zona B, obtidas no SEM, com uma ampliação de 7000X, e os espectros de EDS das zonas assinaladas	139
Figura 5.12 –	Fotomicrografia da zona C, obtidas no SEM, com uma ampliação de 7000X, e os espectros de EDS das zonas assinaladas	140
Figura 6.1 –	Representação gráfica dos efeitos dos factores e interacções binárias nos rendimentos de lixiviação das poeiras siderúrgicas, para os metais (a) Zinco; (b) Ferro	153
Figura 6.2 –	Correlação entre os rendimentos experimentais e estimados pelos modelos polinomiais, na lixiviação das poeiras siderúrgicas, para os metais (a) Zinco; (b) Ferro	155
Figura 6.3 –	Rendimento de lixiviação dos metais em função da concentração em H ₂ SO ₄ , a 20°C e 90°C para uma relação L/S de 20 L/kg, agitação orbital (200 rpm) ao fim de 4 h de ensaio	157

Figura 6.4 –	Rendimento de lixiviação dos metais em função do tempo para as várias relações L/S estudadas, com [H ₂ SO ₄] 0,4 M, à temperatura ambiente e agitação orbital (200 rpm)	161
Figura 6.5 –	Rendimento de lixiviação dos metais em função da quantidade relativa de ácido à temperatura ambiente com agitação orbital (200 rpm) ao fim de 1 h e 4 h de ensaio	162
Figura 6.6 –	Rendimento de lixiviação dos metais em função do tempo para as várias relações L/S estudadas, com [H ₂ SO ₄] 0,4 M, a 90°C e agitação orbital (200 rpm)	164
Figura 6.7 –	Rendimento de lixiviação dos metais em função da quantidade de ácido a 90°C, com agitação orbital (200 rpm) ao fim de 1 h e 4 h de ensaio	165
Figura 6.8 –	Rendimento de lixiviação dos metais para a mesma quantidade de ácido (diferentes relações L/S e diferentes [H ₂ SO ₄]), a 20°C, com agitação orbital (200 rpm) ao fim de 2 h de ensaio	166
Figura 6.9 –	Rendimento de lixiviação dos metais para a mesma quantidade de ácido (diferentes relações L/S e diferentes [H ₂ SO ₄]), a 90°C, com agitação orbital (200 rpm) ao fim de 2 h de ensaio	166
Figura 6.10 –	Comparação dos difractogramas do resíduo da lixiviação com [H ₂ SO ₄] 0,4 M, L/S -20 L/kg a 20°C, e das poeiras iniciais lavadas	167
Figura 6.11 –	Fotomicrografias obtidas no SEM e respectivos espectros de EDS de (a) poeiras lavadas e (b) resíduo após lixiviação das poeiras lavadas	168
Figura 6.12 –	Rendimentos de lixiviação dos metais constituintes das poeiras nos 4 ensaios de preparação da “Franklinite, realizados com [H ₂ SO ₄] 0,4 M, L/S 20 L/kg, a 20°C e agitação com agitador de pás a 380 rpm, ao fim de 4 h de ensaio	169
Figura 6.13 –	Rendimento de lixiviação do zinco e do ferro em função do tempo para as várias [H ₂ SO ₄] a 40°C, com L/S =40 L/kg e agitação orbital=200 rpm ..	172
Figura 6.14 –	Rendimento de lixiviação do zinco e do ferro em função do tempo para as várias [H ₂ SO ₄] a 90°C, com L/S =40 L/kg e agitação orbital =200 rpm	172
Figura 6.15 –	Rendimentos de lixiviação dos vários metais em função da concentração em ácido, ao fim de 2 h e 5 h de ensaio (temperaturas de 40°C e 90°C, L/S = 40 L/kg e agitação orbital = 200 rpm	173

Figura 6.16 – Rendimento de lixiviação do zinco e do ferro em função da temperatura para [H ₂ SO ₄] 0,4 M, 0,6 M e 0,8 M, L/S = 40 L/kg e agitação orbital =200 rpm, ao fim de 2 h e 5 h de ensaio	175
Figura 6.17 – Rendimento de lixiviação em função da temperatura para [H ₂ SO ₄] 0,4 M, 0,6 M e 0,8 M, para L/S = 40 L/kg, agitação orbital = 200 rpm), ao fim de 2 h e 5 h de ensaio	176
Figura 6.18 – Rendimento de lixiviação do zinco e do ferro para as duas quantidades de ácido (diferentes relações L/S e diferentes [H ₂ SO ₄]), a 90°C, agitação orbital (200 rpm) ao fim de 5 h de ensaio	178
Figura 6.19 – Rendimento de lixiviação do zinco e do ferro em função do tempo, dos ensaios com agitação orbital (200 rpm) e com agitador de pás (200 rpm e 500 rpm), com [H ₂ SO ₄] 0,6 M, a 40°C e 90°C, mantendo L/S de 40 L/kg	179
Figura 6.20 – Comparação dos difractogramas da “Franklinite” com o resíduo após a sua lixiviação com [H ₂ SO ₄] 0,6 M, L/S 40 L/kg a 90°C	180
Figura 6.21 – Fotomicrografia obtida no SEM e espectro de EDS do resíduo da lixiviação da “Franklinite” com [H ₂ SO ₄] 0,6 M, L/S -40 L/kg a 90°C	181
Figura 6.22 – Alternativas processuais propostas para a recuperação de zinco a partir das poeiras do forno eléctrico, por hidrometalurgia, envolvendo a operação de lixiviação com soluções de ácido sulfúrico: (a) lixiviação conjunta de todo o zinco; (b) lixiviação em contracorrente; (c) lixiviação parcial do zinco (zincite)	183
Figura 7.1 – Representação gráfica dos efeitos dos factores e interacções binárias nos rendimentos de lixiviação das pilhas, para os metais (a) Zinco; (b) Manganês	191
Figura 7.2 – Correlação entre os rendimentos experimentais e estimados pelos modelos polinomiais, na lixiviação das pilhas, para os metais (a) Zinco; (b) Manganês	193
Figura 7.3 – Rendimentos de lixiviação dos metais em função do tempo de para várias concentrações de H ₂ SO ₄ , a 20°C e 90°C, relação L/S de 20 L/kg, e agitação orbital (200 rpm)	194
Figura 7.4 – Rendimento de lixiviação dos metais em função da concentração em H ₂ SO ₄ , a 20°C e 90°C para uma relação L/S de 20 L/kg, ao fim de 4 h de ensaio	195

Figura 7.5 –	Rendimento de lixiviação dos metais em função da quantidade de ácido, para $[H_2SO_4]$ 0,4 M, a 20°C e 90°C com agitação orbital (200 rpm) ao fim de 1 h e 4 h de ensaio	198
Figura 7.6 –	Rendimento de lixiviação dos metais em função da quantidade de ácido, para $[H_2SO_4]$ = 0,7 M, a 20°C e 90°C com agitação orbital (200 rpm) ao fim de 1 h e 4 h de ensaio	199
Figura 7.7 –	Rendimento de lixiviação dos metais para a mesma quantidade de ácido (diferentes relações L/S e diferentes $[H_2SO_4]$), à temperatura ambiente, com agitação orbital (200 rpm) ao fim de 4 h de ensaio	200
Figura 7.8 –	Rendimento de lixiviação dos metais para a mesma quantidade de ácido (diferentes relações L/S e diferentes $[H_2SO_4]$), a 90°C, com agitação orbital (200 rpm) ao fim de 4 h de ensaio	201
Figura 7.9 –	Comparação dos difractogramas do resíduo da lixiviação com $[H_2SO_4]$ 0,5 M, relação L/S -20 L/kg a 20°C com as pilhas lavadas	202
Figura 7.10 –	Fotomicrografias obtidas no SEM e respectivos espectros de EDS de (a) pilhas lavadas e (b) resíduo após lixiviação das pilhas lavadas	203
Figura 7.11 –	Rendimentos de lixiviação dos metais constituintes das pilhas nos 4 ensaios de preparação do “ MnO_2 ”, realizados em reactor com agitador de pás (a 380 rpm), com 0,5 M H_2SO_4 , L/S 20 L/kg, a 20°C, ao fim de 4 h de ensaio	204
Figura 7.12 –	Rendimento de lixiviação dos metais em função do tempo para várias concentrações em H_2SO_4 com 1 g de sucata a 20°C e 90°C, para uma relação L/S de ~20 L/kg e agitação orbital (200 rpm)	209
Figura 7.13 –	Rendimento de lixiviação dos metais em função do tempo para várias concentrações de H_2SO_4 com 0,5 g e 1 g de sucata a 20°C e 90°C, uma relação L/S de ~20 L/kg e agitação orbital (200 rpm)	210
Figura 7.14 –	Rendimento de lixiviação dos metais em função da concentração em H_2SO_4 , a 20°C e 90°C para uma relação L/S de 20 L/kg, ao fim de 4 h de ensaio	211
Figura 7.15 –	Rendimento de lixiviação dos metais em função da quantidade de sucata para $[H_2SO_4]$ 0,4M e 0,6 M, a 20°C com agitação orbital (200 rpm)	212
Figura 7.16 –	Rendimento de lixiviação dos metais em função do tempo para as várias granulometrias da sucata, para $[H_2SO_4]$ 0,4 M e 0,6 M a 20°C, relação L/S de 20 L/kg e agitação orbital (200 rpm)	213

Figura 7.17 – Rendimento de lixiviação dos metais em função da granulometria da sucata para [H ₂ SO ₄] 0,4 M e 0,6 M, a 20°C com uma relação L/S de 20 L/kg e agitação orbital (200 rpm) ao fim de 2 h e 4 h de ensaio	215
Figura 7.18 – Rendimento de lixiviação dos metais em função temperatura para [H ₂ SO ₄] 0,4 M e 0,6 M, relação L/S de 20 L/kg e agitação orbital (200 rpm) ao fim de 1 e 4 h de ensaio	216
Figura 7.19 – Difractograma do resíduo da lixiviação do “MnO ₂ ” com 0,4 M H ₂ SO ₄ + 1 g sucata, L/S -20 L/kg a 90°C	217
Figura 7.20 – Espectro de EDS do resíduo da lixiviação do “MnO ₂ ” com 0,4 M H ₂ SO ₄ + 1 g sucata, L/S -20 L/kg a 90°C	217
Figura 7.21 – Alternativas processuais propostas para a recuperação de zinco a partir das pilhas Zn-MnO ₂ esgotadas (previamente fragmentadas e lavadas), por hidrometalurgia, envolvendo a operação de lixiviação com soluções de ácido sulfúrico: (a) lixiviação de todo o zinco, com perda de muito manganês; (b) lixiviação em dois estágios consecutivos, o segundo em meio redutor	219
Figura 8.1 – Representação do modelo da Núcleo por Reagir	231
Figura 8.2 – Representação da conversão de uma partícula quando o passo controlador é a difusão na camada porosa (difusão interna)	233
Figura 8.3 – Representação do modelo da Partícula de Tamanho Decrescente	238
Figura 8.4 – Conversão do zinco a várias temperaturas e várias concentrações em ácido para uma relação L/S = 150 L/Kg	240
Figura 8.5 – Conversão do ferro a várias temperaturas para várias concentrações em ácido, para uma relação L/S = 150 L/Kg	241
Figura 8.6 – Conversão do zinco nos tempos iniciais da reacção, para as várias temperaturas e concentrações do lixiviante	243
Figura 8.7 – Conversão do ferro nos tempos iniciais da reacção, para as várias temperaturas e concentrações do lixiviante	244
Figura 8.8 – Representação logarítmica da velocidade inicial (em min ⁻¹) em função da concentração do lixiviante, para determinar a ordem de reacção, a várias temperaturas, com base no zinco	246
Figura 8.9 – Representação logarítmica da velocidade inicial (em min ⁻¹) em função da concentração do lixiviante, para determinar a ordem de reacção, a várias temperaturas, com base no ferro	246

Figura 8.10 – Logaritmo da constante aparente em função de $1/T$, para determinar a energia de activação com base na lixiviação do zinco, pelo método da velocidade inicial	248
Figura 8.11 – Logaritmo da constante aparente em função de $1/T$, para determinar a energia de activação com base na lixiviação do ferro pelo método da velocidade inicial	248
Figura 8.12 – Fotomicrografias obtidas no SEM de alta resolução, com uma ampliação de 5000x do material (a) “Franklinite” (b) resíduo da lixiviação da “Franklinite com menos de 1% em zinco	250
Figura 8.13 – Aplicação do modelo cinético à lixiviação do zinco considerando o controlo químico para os vários factores de forma	251
Figura 8.14 – Aplicação do modelo cinético à lixiviação do zinco referente ao controlo difusional para os vários factores de forma	253
Figura 8.15 – Aplicação do modelo cinético à lixiviação do ferro referente ao controlo químico para os vários factores de forma	255
Figura 8.16 – Aplicação do modelo cinético à lixiviação do ferro referente ao controlo difusional para os vários factores de forma	256
Figura 8.17 – Logaritmo da constante aparente em função de $1/T$, para determinar a energia de activação com base na lixiviação do zinco, para as várias concentrações de lixiviante	258
Figura 8.18 – Logaritmo da constante aparente em função de $1/T$, para determinar a energia de activação com base na lixiviação do ferro, para as várias concentrações de lixiviante	259
Figura 8.19 – Representação logarítmica para o cálculo das ordens de reacção com base no zinco	260
Figura 8.20 – Representação logarítmica para o cálculo das ordens de reacção com base no ferro	260
Figura 8.21 – Comparação entre os valores experimentais e os estimados pelo modelo da lixiviação do zinco da “Franklinite”	263
Figura 8.22 – Comparação entre os valores experimentais e os estimados pelo modelo da lixiviação do ferro da “Franklinite”	264
Figura 8.23 – Comparação entre os valores experimentais e os estimados pelo modelo cinético global da lixiviação do zinco	267
Figura 8.24 – Comparação entre os valores experimentais e os estimados pelo modelo cinético global da lixiviação do ferro	268

Figura 8.25 – Conversão do manganês a várias temperaturas e várias concentrações em ácido com 1 g de sucata	270
Figura 8.26 – Conversão do manganês nos tempos iniciais da reacção, para as várias temperaturas e concentrações do lixiviante	272
Figura 8.27 – Representação logarítmica da velocidade inicial (em min^{-1}) em função da concentração do lixiviante, para determinar a ordem da reacção a várias temperaturas	274
Figura 8.28 – Logaritmo da constante aparente em função de $1/T$ para determinar a energia de activação, pelo método da velocidade inicial	276
Figura 8.29 – Aplicação do modelo cinético à lixiviação do manganês referente ao controlo químico para os vários factores de forma	277
Figura 8.30 – Aplicação do modelo cinético à lixiviação do manganês referente ao controlo difusional para os vários factores de forma	278
Figura 8.31 – Logaritmo da constante aparente em função de $1/T$ para determinar a energia de activação com base no manganês, considerando apenas o passo químico	281
Figura 8.32 – Representação gráfica para o cálculo das ordens da reacção da lixiviação do MnO_2	281
Figura 8.33 – Fotomicrografia obtidas no SEM, com uma ampliação de 7000x do material (a) “ MnO_2 ” (b) resíduo da lixiviação do “ MnO_2 ”, com menos de 1% em Mn	283
Figura 8.34 – Comparação entre os valores experimentais e os estimados pelo modelo cinético global	287
Figura 8.35 – Parâmetros do modelo para a lixiviação do manganês do “ MnO_2 ”, em várias condições processuais (a) influência da temperatura mantendo constante a concentração; (b) influência da concentração mantendo constante a temperatura	288
Figura 9.1 – Rendimento de lixiviação dos metais em função da percentagem de pilhas na mistura, para $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ 0,4M, a 20°C e uma relação L/S de 20 L/kg	293
Figura 9.2 – Avaliação da adequação dos métodos de estimativa do rendimento de lixiviação das misturas pilhas – poeiras (EAF), aos dados experimentais para os metais (a) Zinco; (b) Manganês e (c) Ferro	296
Figura 9.3 – Concentração de metais na solução em função da percentagem de pilhas na mistura	297

Figura 9.4 –	Difractogramas da mistura 50% pilhas-50% poeiras antes e após a lixiviação com $[H_2SO_4]$ 0,4 M, L/S -20 L/kg a 20°C	297
Figura 9.5 –	Rendimento de lixiviação dos metais em função da percentagem de “ MnO_2 ” na mistura, para $[H_2SO_4] = 0,5$ M, a 90°C, com adição de sucata e uma relação L/S de 40 L/kg	300
Figura 9.6 –	Avaliação da adequação dos métodos de estimativa do rendimento de lixiviação das misturas “ MnO_2 ”-“Franklinite” aos dados experimentais para os metais (a) Zinco; (b) Manganês e (c) Ferro	301
Figura 9.7 –	Concentração de metais na solução em função da quantidade percentual de “ MnO_2 ” na mistura	302
Figura 9.8 –	Difractogramas da mistura 50% “ MnO_2 ”- 50% “Franklinite” antes e após a lixiviação com $[H_2SO_4]$ 0,5M, L/S de 40L/kg a 90°C	303

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1 – Classificação das pilhas e baterias por sistemas electroquímicos e respectivas características	62
Tabela 3.2 – Classificação das pilhas e baterias do tipo doméstico por formas e tamanhos	64
Tabela 3.3 – Principais processos de tratamento de pilhas esgotadas dos sistemas Zn-MnO ₂	70
Tabela 4.1 – Condições de aquisição dos espectros de fluorescência de raios-X para as poeiras siderúrgicas e para as pilhas domésticas	95
Tabela 4.2 – Condições operacionais das análises por espectrometria de absorção atómica	100
Tabela 4.3 – Condições experimentais da série de ensaios que estuda a influência do tipo de lixiviante na lixiviação das poeiras siderúrgicas (ensaios exploratórios)	106
Tabela 4.4 – Condições experimentais do plano factorial de ensaios das poeiras siderúrgicas	106
Tabela 4.5 – Condições experimentais dos ensaios complementares de optimização da lixiviação das poeiras	107
Tabela 4.6 – Condições experimentais dos ensaios de optimização da lixiviação da “Franklinite”	108
Tabela 4.7 – Condições experimentais dos ensaios para o estudo cinético da lixiviação da “Franklinite”	108
Tabela 4.8 – Condições experimentais da série de ensaios que estuda a influência do tipo de lixiviante na lixiviação das pilhas domésticas (ensaios exploratórios)	109
Tabela 4.9 – Condições experimentais do plano factorial de ensaios das pilhas domésticas	109
Tabela 4.10 – Condições experimentais dos ensaios complementares de optimização da lixiviação das pilhas	110
Tabela 4.11 – Condições experimentais dos ensaios de optimização da lixiviação do “MnO ₂ ”	111

Tabela 4.12 – Condições experimentais dos ensaios para o estudo cinético da lixiviação do “MnO ₂ ”	111
Tabela 4.13 – Matriz codificada de um plano factorial do tipo 2 ⁴	115
Tabela 5.1 – Distribuição granulométrica da fracção não magnética e da fracção magnética das pilhas	127
Tabela 5.2 – Composição química das poeiras siderúrgicas lavadas referente aos dois ensaios de lavagem	141
Tabela 5.3 – Composição química dos dois lotes das pilhas domésticas lavadas	142
Tabela 6.1 – Rendimentos de lixiviação dos metais constituintes das poeiras lavadas para vários agentes lixiviantes, com uma relação L/S de 20 L/kg, à temperatura ambiente e agitação orbital de 200 rpm	146
Tabela 6.2 – Rendimentos de lixiviação dos metais constituintes das poeiras lavadas para vários agentes lixiviantes, com uma relação L/S de 20 L/kg, a 90°C e agitação orbital de 200 rpm	147
Tabela 6.3 – Matriz de ensaios do plano factorial do tipo 2 ⁴ para a lixiviação das poeiras, e respostas obtidas	150
Tabela 6.4 – Estimação dos efeitos e análise de variância para o zinco, no plano factorial de lixiviação das poeiras	152
Tabela 6.5 – Estimação dos efeitos e análise de variância para o ferro, no plano factorial de lixiviação das poeiras	152
Tabela 6.6 – Análise da variância das regressões (modelos polinomiais) ajustadas aos rendimentos de lixiviação das poeiras	154
Tabela 6.7 – Composição da “Franklinite” resultantes dos ensaios de lixiviação das poeiras em reactor com 0,4 M em H ₂ SO ₄ , L/S de 20 L/kg, agitação com pás (380 rpm) durante 4 h	170
Tabela 6.8 – Composição do lixiviado obtido após lixiviação da “Franklinite” com 0,6M em H ₂ SO ₄ a 90°C, com L/S = 40 L/kg e agitação com agitador de pás a 500 rpm	181
Tabela 7.1 – Rendimentos de lixiviação dos metais constituintes das pilhas (com sucata ferrosa) para vários agentes lixiviantes, com uma relação L/S de 20 L/kg, a 20°C e 90°C e agitação orbital de 200 rpm	186

Tabela 7.2 – Matriz de ensaios do plano factorial do tipo 2^4 para a lixiviação de pilhas, e respostas obtidas	188
Tabela 7.3 – Estimação dos efeitos e análise de variância para o zinco, no plano factorial de lixiviação das pilhas	189
Tabela 7.4 – Estimação dos efeitos e análise de variância para o manganês, no plano factorial de lixiviação das pilhas	190
Tabela 7.5 – Análise da variância das regressões (modelos polinomiais) ajustadas aos rendimentos de lixiviação das pilhas	192
Tabela 7.6 – Composição “ MnO_2 ” resultante dos ensaios de lixiviação das pilhas em reactor com 0,5 M em H_2SO_4 , L/S de 20 L/kg, agitação com pás (380 rpm), durante 4 h	205
Tabela 7.7 – Rendimentos de lixiviação dos metais presentes no “ MnO_2 ” para 1 e 2 M de H_2SO_4 e várias quantidades de sucata, a 90°C e agitação orbital de 200 rpm, a 1 h e 4 h	207
Tabela 8.1 – Velocidade inicial do processo de lixiviação do zinco e do ferro na “Franklinite” para as várias condições experimentais	245
Tabela 8.2 – Constantes aparentes de velocidade e ordens de reacção, determinadas com base no zinco e no ferro, pelo método das velocidades iniciais	247
Tabela 8.3 – Coeficientes de correlação dos ajustes das regressões lineares aplicadas aos resultados experimentais do zinco, das funções $g_{Fg}(X)$ e $p_{Fp}(X)$, em função do tempo	254
Tabela 8.4 – Coeficientes de correlação dos ajustes das regressões lineares aplicadas aos resultados experimentais do ferro, das funções $g_{Fg}(X)$ e $p_{Fp}(X)$, em função do tempo	257
Tabela 8.5 – Constantes aparentes de velocidade a várias temperaturas para o passo químico da lixiviação do zinco e do ferro da franklinite, considerando o factor de forma $F_g=3$	258
Tabela 8.6 – Ordens de reacção e energias de activação, considerando o factor de forma $F_g=3$, para várias condições experimentais	261
Tabela 8.7 – Valores estimados do tempo de conversão total (τ) e coeficientes de correlação dos ensaios de lixiviação do zinco e do ferro	262

Tabela 8.8 – Parâmetros do modelo de lixiviação do zinco e ferro da “Franklinite” ...	266
Tabela 8.9 – Energias de activação da lixiviação do zinco e ferro estimadas por vários métodos	266
Tabela 8.10 – Coeficientes de correlação do ajuste do modelo aos dados experimentais de conversão do zinco e do ferro	268
Tabela 8.11 – Velocidade inicial do processo de lixiviação do manganês no “MnO ₂ ” para as várias condições experimentais	273
Tabela 8.12 – Constantes aparentes de velocidade e ordens da reacção de lixiviação do MnO ₂ , pelo método das velocidades iniciais	275
Tabela 8.13 – Coeficientes de correlação dos ajustes das regressões lineares aplicadas aos resultados experimentais do manganês, das funções $g_{Fg}(X)$ e $p_{Fp}(X)$, em função do tempo	279
Tabela 8.14 – Constantes aparentes de velocidade a várias temperaturas para o passo químico da lixiviação do manganês, considerando o factor de forma $F_g=3$	280
Tabela 8.15 – Ordens de reacção e energias de activação, considerando o factor de forma $F_g=3$, para as várias condições experimentais	282
Tabela 8.16 – Valores estimados do tempo de conversão total (τ) nas várias condições de lixiviação do manganês	284
Tabela 8.17 – Parâmetros do modelo de lixiviação do manganês do “MnO ₂ ”	287
Tabela 8.18 – Coeficientes de correlação dos ajustes do modelo aos dados experimentais de conversão do manganês	287
Tabela 9.1 – Composição química das misturas de pilhas e poeiras	292
Tabela 9.2 – Rendimentos de lixiviação estimados por balanço mássico e obtido experimentalmente para cada uma das misturas de pilhas e poeiras ao fim de 4 h de ensaio	295
Tabela 9.3 – Rendimentos de lixiviação experimentais, estimados por balanço mássico, e através dos modelos dos materiais individuais, para cada uma das misturas de pilhas e poeiras ao fim de 4 h de ensaio	295
Tabela 9.4 – Composição química das misturas de “Franklinite” e “MnO ₂ ”	299
Tabela 9.5 – Rendimentos de lixiviação estimados por balanço e obtido experimentalmente para cada uma das misturas de “MnO ₂ ” e “Franklinite” ao fim de 4h de ensaio	301

GLOSSÁRIO

a	Dimensão do lado do cubo
a	Coefficiente estequiométrico do reagente líquido A na reacção sólido fluido
A	Área da partícula sólida
A_g	Área superficial do grão/partícula
A_{g0}	Área inicial dos grãos do sólido
a_N	Parâmetro do modelo de grãos/estrutural com passo de nucleação
a_P	Parâmetro do modelo de grãos/estrutural com passo de nucleação
B	Quantidade de sólido que reage
b	Coefficiente estequiométrico do reagente sólido B na reacção sólido-fluido
b_i, b_{ij}	Coefficientes calculados do modelo polinomial de ajuste
B_o	Quantidade do sólido B inicial
c	Coefficiente estequiométrico do produto da reacção sólido-fluido (C)
c, c_1	Concentração de soluto no seio da solução e na interface
C_A	Concentração da solução lixiviante (genérico)
C_A	Concentração do reagente A
C_{A0}	Concentração molar inicial do reagente A
C_{Aeq}	Concentração molar do reagente A em equilíbrio
C_{Ag}	Concentração do reagente na superfície da partícula
C_{As}	Concentração do reagente na superfície da partícula (difusão na camada porosa)
C_{A0}	Concentração da solução lixiviante nas condições iniciais
C_{As}	Concentração do reagente na superfície da partícula
C_i	Concentração molar do elemento i
CSM	Cracking Shrinking Model
D	Coefficiente de difusão
D	Coefficiente efectivo de difusão do reagente na camada porosa
$d_{Fg}(X)$	Função da conversão referente ao passo de difusão na camada limite nos modelo SCM e SPM
d_{50}	Diâmetro (calibre) médio das partículas (diâmetro característico das partículas na análise granulométrica)
d_{90}	Diâmetro (calibre) de 90% das partículas (diâmetro característico das partículas na análise granulométrica)

DRX	Difracção de raios-X
EAA	Espectrometria de absorção atómica
EAF	Electric arc furnace dust (poeiras do forno de arco eléctrico)
EDS	Energy dispersive X-ray spectroscopy (espectroscopia dispersiva de energia de raios-X)
$E(x_i)$	Efeito principal do factor x_i
$E(x_i x_j)$	Efeito de interacção dos factores x_i e x_j
E_A	Energia de activação
E_{Ad}	Energia de activação do passo difusional
E_{Ar}	Energia de activação do passo de reacção química
EH	Potencial (volt)
$F_{exp}(x_i)$	Parâmetro de distribuição de <i>Fisher-Snedecor</i>
Fg	Factor de forma dos grãos / partículas
Fp	Factor de forma dos peletes ou agregados de grão do sólido
f_s	Factor de superfície dos grãos
f_v	Factor de volume dos grãos
“Franklinite”	Material resultante da lixiviação da zincite das poeiras siderúrgicas (1ª lixiviação), e que contém essencialmente a fase franklinite
FRX-DE	Fluorescência de raios-X dispersiva de energia
$g_{FG}(X)$	Função da conversão referente ao passo químico no modelo SCM
GL	Graus de liberdade
GL_1	Graus de liberdade da variância
GL_2	Graus de liberdade da variância do erro experimental
GL_E	Graus de liberdade associados à determinação da variância do erro
GM	Grain Model (modelo de grão)
h	Altura dum cilindro
k	Número de factores envolvido no plano factorial
k	Constante de velocidade
k'	Constante aparente de velocidade
k_0	Constante aparente de velocidade (método da velocidade inicial)
k_g	Coeficiente de transferência de massa entre o fluido e a partícula
k_R	Constante aparente de velocidade (modelos reaccionais)
L/S	Relação liquido / sólido ou densidade de polpa
m_A	Massa inicial de material (A) a lixiviar

m_i, m_j	Massa do material i e j
MQ	Média quadrática ou variância
MQ _E	Média quadrática do erro ou variância do erro
m_{suc}	Massa de sucata
“MnO ₂ ”	Material resultante da lixiviação do zinco e parte do manganês das pilhas (1ª lixiviação), e que contém essencialmente a fase MnO ₂
n	Número de ensaios (ou número de réplicas) no ponto central do plano factorial de ensaios
<i>n</i>	Ordem da reacção
<i>N</i>	Número de moles de soluto
<i>N_A</i>	Número de moles da espécie A
p	Número de ensaios do plano factorial
p_{CO}	Pressão de vapor do monóxido de carbono
p_{CO_2}	Pressão de vapor do dióxido de carbono
$p_{Fg}(X)$	Função da conversão referente ao passo de difusão na camada porosa no modelo SCM
$p_{Fp}(X)$	Função da conversão referente ao passo de difusão na camada porosa no modelo SPM
P&A	Pilhas e acumuladores
PVC	Cloreto de polivinilo
Q_A	Fluxo de A através da superfície de qualquer raio <i>r</i>
Q_{Ac}	Fluxo de A na superfície de reacção
Q_{As}	Fluxo de A através da superfície exterior da partícula
<i>r</i>	Raio do grão ou partícula
<i>R</i>	Coordenada da reacção
<i>R</i>	Constante dos gases perfeitos
r_c	Raio da partícula por reagir
RoHs	Restriction of hazardous substances in electrical and electronic equipment
rpm	Rotações por minuto
S/L	Relação sólido/líquido
SCM	Shrinking Core Model (modelo do núcleo por reagir)
SEM	Scanning electron microscope (microscopia electrónica de varrimento)
SPM	Shrinking Particle model (modelo da particular de tamanho decrescente)
S_{ex}	Superfície exterior da partícula

$SQ(x_i)$	Soma de quadrados
SQD	Soma de quadrados dos desvios
SQ_E	Soma de quadrados do erro
SQ_{regr}	Soma de quadrados dos valores da regressão
SQ_{total}	Soma de quadrados total
SIPAU	Sistema integrado de pilhas e acumuladores usados
t	Tempo
t	Tempo de conversão total da reacção
T	Temperatura
TBBPA	Tetrabromobisfenol
USGS	Levantamento geológico dos estados unidos da américa
v	Velocidade de reacção
V	Volume da solução
V_g	Volume do grão/partícula sólida
V_i	Variável i (variável independente)
valor-p	Probabilidade associada a um teste estatístico (teste-F, neste trabalho, aplicado à análise de variância) e que permite medir a significância do teste e rejeitar a hipótese nula quando o valor-p é inferior ao nível de significância estabelecido
X	Conversão
x_{Ai} e x_{Aj}	Composição do metal no material i e j
x_i	Variável independente i
x_i	Fracção mássica do metal i
x_o	Fracção ponderal do metal no material inicial
Y	Variável resposta ou variável dependente
Y_o	Respostas observada no ponto central do plano factorial de ensaios
Y_e	Resposta estimada por intermédio do modelo polinomial de ajuste
Y_m	Variável resposta num conjunto de condições experimentais m
α	Nível de significância (distribuição de Fisher)
ρ_B	Densidade molar de B no sólido
τ_g	Tempo de conversão total da reacção para o passo químico nos grãos
τ_p	Tempo de conversão total da reacção para o passo difusional
\bar{Y}	Média das respostas do plano factorial de ensaio

\bar{Y}_0	Média das respostas observadas no ponto central do plano factorial de ensaios
ε	Erro associado à função Y
β	Coefficientes de regressão do modelo polinomial de ajuste
ρ	Densidade
ν	Factor de frequência (equação de Arrhenius)
δ	Espessura da interface (camada limite de Nernst)
η	Rendimento de lixiviação
η_A	Rendimento de lixiviação de um determinado elemento na amostra A
η_{Ai}, η_{Aj}	Rendimentos de lixiviação do elemento A quando se lixivia o material i e j
θ	Ângulo de difracção (lei de Bragg)
Γ_g	Parâmetro do modelo estrutural reformulado (passo químico)
Γ_p	Parâmetro do modelo estrutural reformulado (passo difusional)
[]	Concentração molar

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

1.1. CONTEXTUALIZAÇÃO

A gestão sustentável dos recursos, quer materiais quer energéticos, é uma preocupação central que deve estar presente em todas as actividades humanas actuais. A escassez dos recursos aliada ao seu consumo desenfreado que se tem vindo a verificar desde há muitos anos, provocaram variadíssimos problemas ao nível da exaustão dos recursos e da agressão ambiental, podendo por em causa a qualidade de vida das gerações vindouras. Nos últimos anos assistiu-se a uma alteração do paradigma da produção e do consumo, introduzindo-se diversos processos, metodologias e mecanismos para tornar mais eficiente a utilização dos recursos, quer por processos de prevenção, de *design* de produto/processo mais apropriados, ou por alteração de tecnologia, quer por aumento da eficiência e por reintegração de rejeitos nos ciclos produtivos. Recentemente a União Europeia introduziu novas estratégias com o objectivo de tornar a Europa mais “eficiente” em todos os domínios. A “Estratégia Europa 2020” constitui a base desta política, de onde têm emanado outras estratégias mais específicas como a “Raw Materials Initiative” e outros roteiros e metas.

De entre as variadas ferramentas ao serviço da gestão sustentável dos recursos, a recuperação dos materiais a partir dos resíduos através da sua reciclagem é uma das mais importantes. Permite evitar perdas, aumentar a eficiência (material e mesmo energética) e salvaguardar os recursos primários. Para cada situação concreta, importa pois desenvolver soluções eficientes e apropriadas, do ponto de vista técnico, ambiental e económico, na tentativa de maximizar a recuperação dos materiais e reintroduzi-los no ciclo económico.

A implementação de processos de reciclagem enfrenta vulgarmente algumas dificuldades devido a constrangimentos económicos. A quantidade de resíduos disponível para tratar pode ser inferior à capacidade de produção mínima para que esse processo seja economicamente

viável. São vários os factores que contribuem para esta situação, nomeadamente as dificuldades associadas à recolha e triagem dos resíduos. Para além disso, no caso dos metais e particularmente para o zinco, os processos industriais usados na reciclagem são essencialmente de natureza pirometalúrgica, sendo por isso desvantajosos ao nível dos consumos energéticos e das emissões perigosas de gases e poeiras para o ambiente. Este tipo de processos térmicos não são versáteis e a sua aplicação a capacidades de produção baixas é vulgarmente impraticável.

Para responder aos problemas acima identificados, pode-se aplicar uma abordagem diferente, nomeadamente:

- (1) Desenvolver um processo integrado aplicável ao tratamento de diferentes tipos de resíduos (todos portadores de zinco), para ultrapassar os problemas de economia de escala na produção, crucial em pequenos países ou regiões;
- (2) Focar a investigação num tratamento por via hidrometalúrgica (em vez da pirometalúrgica), de forma a contribuir para a poupança de energia e redução de emissões gasosas;
- (3) Desenvolver um processo com características versáteis, para permitir a necessária adequação do processamento a mudanças de *input* dos resíduos.

O objectivo do projecto onde este trabalho se insere é o desenvolvimento de um processo integrado e versátil, por hidrometalurgia, para a reciclagem de diferentes resíduos contendo zinco. Mais especificamente, o estudo aqui apresentado incide sobre a operação central do processo: a lixiviação dos metais em meios aquosos adequados.

Desde logo, duas classes de resíduos parecem poder adaptar-se a esta filosofia de tratamento: as poeiras siderúrgicas e as pilhas portáteis dos sistemas Zn-MnO₂, devido à quantidade, perigosidade e potencial de reciclagem. Mas outros resíduos poderão também adaptar-se a este tipo de tratamento, tais como sucata galvanizada, lamas de tratamentos de superfície (zincagem), entre outros. Ao tratar diferentes tipos de resíduos com semelhança química usando o mesmo processo, acredita-se que é possível evitar o problema da falta de matéria-prima que existe quando os resíduos são encaminhados para tratamento individualizado.

Apesar de aparentemente diferentes, as pilhas contendo zinco e as poeiras siderúrgicas têm características químicas semelhantes. O zinco é um dos principais constituintes em ambos os

casos, presente essencialmente na forma de óxido de zinco. O ferro também está presente em ambos os resíduos: nas pilhas como liga de aço, constituinte dos invólucros, e nas poeiras na forma de diferentes tipos de óxidos. Assim, tem sentido que estes resíduos, que numa primeira análise não aparentam semelhanças, possam ter o mesmo tipo de processamento químico-metalúrgico, após os necessários tratamentos mecânicos/físicos, estes de natureza obviamente diferente.

O desenvolvimento deste tipo de processos de reciclagem contribuirá para a melhoria da gestão destes resíduos, indo ao encontro das necessidades prementes em gerir sustentavelmente os recursos materiais e energéticos. As actuais estratégias Mundiais e Europeias, visam incentivar não só uma gestão criteriosa do consumo como a procura de novas fontes de matérias-primas, e também a reutilização e reciclagem de materiais e produtos em fim de vida. O projecto de I&DT onde este trabalho se insere enquadra-se nesta filosofia.

1.2. O ZINCO

1.2.1. Ocorrência e Abundância

O zinco é um metal branco-azulado, com pouca maleabilidade e fraca ductilidade à temperatura ambiente, aumentando consideravelmente a sua maleabilidade por volta dos 100-150°C [1]. É facilmente oxidável em contacto com o ar e na presença de humidade, formando uma camada de óxido de zinco protectora contra a corrosão. A sua massa específica é de 7,14 g/cm³ apresentando um ponto de fusão na ordem dos 419,4°C [2].

O zinco é um elemento relativamente abundante na crosta terrestre, não ocorrendo no entanto na natureza na sua forma nativa. A sua concentração média na crosta terrestre é de 70 g/t, estando em 24º lugar na escala de abundância [3,4].

A descoberta do zinco como metal ocorreu no ano de 1520, tendo no entanto, sido encontradas pulseiras contendo zinco nas ruínas de Cameros, que remontam ao ano de 500 A.C. [5]. Outros autores, descrevem a descoberta do zinco na Índia e na China no século XIII, tendo começado a sua comercialização no século XIV. Na Europa, a exploração mineira do zinco começou em 1740.

As principais fontes de zinco são de natureza mineralógica, aparecendo este elemento na maioria dos minerais associado a outros metais sob a forma de sulfuretos, de óxidos, de

carbonatos e de silicatos. O teor de zinco nos minérios varia entre 2 e 30%. Um concentrado de zinco contém tipicamente 55-65% em zinco.

As espécies mineralógicas contendo zinco mais abundantes na natureza são a esfalerite (ZnS) e a marmatite ((ZnFe)S), logo seguida da zincite (ZnO), da hidrozincite ($\text{ZnCO}_3 \cdot 2\text{Zn(OH)}_2$) e da smithsonite (ZnCO_3) [6].

No entanto, a existência de zinco na natureza não está limitada ao solo, existindo uma quantidade apreciável de zinco na água e em poeiras de zinco no ar. Essa ocorrência deve-se principalmente a fenómenos de erosão das rochas, solos e sedimentos provocados por correntes marítimas e pelo vento. Outro dos fenómenos que facilita o transporte cíclico do zinco na natureza são as erupções vulcânicas e os fogos florestais.

Tal como nos solos, em que a quantidade de zinco depende da natureza e da idade das formações geológicas, também na água e no ar depende do tipo de solos através dos quais a água flui, das condições físico-químicas e biológicas do meio ambiente.

Assim, segundo Van Assche e M. Martin, o teor de zinco na atmosfera numa zona rural pode variar entre 0,01 e 0,2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, no solo entre 10 e 1000 mg/kg (ppm) de solo seco, no basalto vulcânico entre 48 e 240 ppm, no granito vulcânico entre 5 e 140 ppm e nos xistos e argilas entre 18 e 180 ppm [1].

O teor de zinco nas águas superficiais varia significativamente. Assim um oceano pode conter 0,001-0,06 $\mu\text{g}/\text{L}$, os mares costeiros 0,5-1 $\mu\text{g}/\text{L}$, os rios 5-40 $\mu\text{g}/\text{L}$, e uma corrente que passe numa zona mineralógica pode conter um teor em zinco superior a 200 $\mu\text{g}/\text{L}$.

1.2.2. Processos de Produção

O zinco metálico pode ser obtido a partir de matérias-primas naturais (minérios) ou secundárias (resíduos). Descrevem-se de seguida, de uma maneira sucinta, as principais formas de processamento utilizadas na produção deste metal a partir de minérios.

Como já foi referido anteriormente, a espécie mineral de zinco mais comum é a esfalerite, constituindo 90% dos minérios de extracção do zinco [5]. A restante extracção vem da zincite e uma pequena percentagem da smithsonite. Grande parte dos minérios de zinco estão associados a outros minérios como os de chumbo e os de cobre, com uma pequena percentagem de prata e ocasionalmente ouro.

O zinco é produzido através dos seus minérios (produção primária), por dois tipos de processos distintos:

- Processo hidrometalúrgico por lixiviação com ácido sulfúrico, com electrodeposição a partir de soluções de sulfato de zinco.
- Processo pirometalúrgico por volatilização redutora a altas temperaturas e posterior condensação.

Antes do processamento metalúrgico do zinco é necessário proceder-se à beneficiação do minério, o qual no caso dos sulfuretos (tipo de minério mais abundante) consiste num processo de flutuação para separar a parte do minério rico em zinco do resto do minério (que contém parte do chumbo, do cobre e do ferro).

Em qualquer das vias (hidro ou pirometalúrgica) utilizadas na produção de zinco é necessário que o zinco esteja na forma oxidada. Como tal, os minérios sulfuretados são previamente sujeitos a um processo de ustulação.

O processo de ustulação pode ser conduzido por duas vias, consoante os produtos de ustulação pretendidos, assim temos [5,7]:

- **Ustulação à morte**, realizada a temperaturas na ordem dos 900-1000°C [8] e com excesso de oxigénio. Neste caso o minério é oxidado a óxido de zinco (ZnO) e a ferrite de zinco ($\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) com libertação de dióxido de enxofre. Os gases contendo o dióxido de enxofre gerado durante a ustulação, são arrefecidos, purificados e encaminhados para a produção de ácido sulfúrico e de dióxido de enxofre líquido.
- **Ustulação sulfatante**, realizada a temperaturas mais baixas que a ustulação à morte. Sendo a pressão parcial de oxigénio controlada. Este tipo de ustulação é efectuada quando se pretende evitar a formação de ferrites de zinco, sendo o minério oxidado de forma a originar óxido e sulfato de zinco. Neste caso, as condições de ustulação têm de ser bem controladas de modo a minimizar a formação de ferrite de zinco.

Dos diagramas de estabilidade das espécies de zinco formadas durante a ustulação a várias temperaturas (550, 750 e 950°C), apresentados na Figura 1.1, constata-se que à medida que a temperatura de trabalho baixa, aumenta a estabilidade do sulfato de zinco. Ou seja, a 550°C as espécies predominantes são, a solução sólida óxido de zinco-sulfato de zinco e o sulfato de zinco, enquanto que a 950°C a espécie predominante é o óxido de zinco.

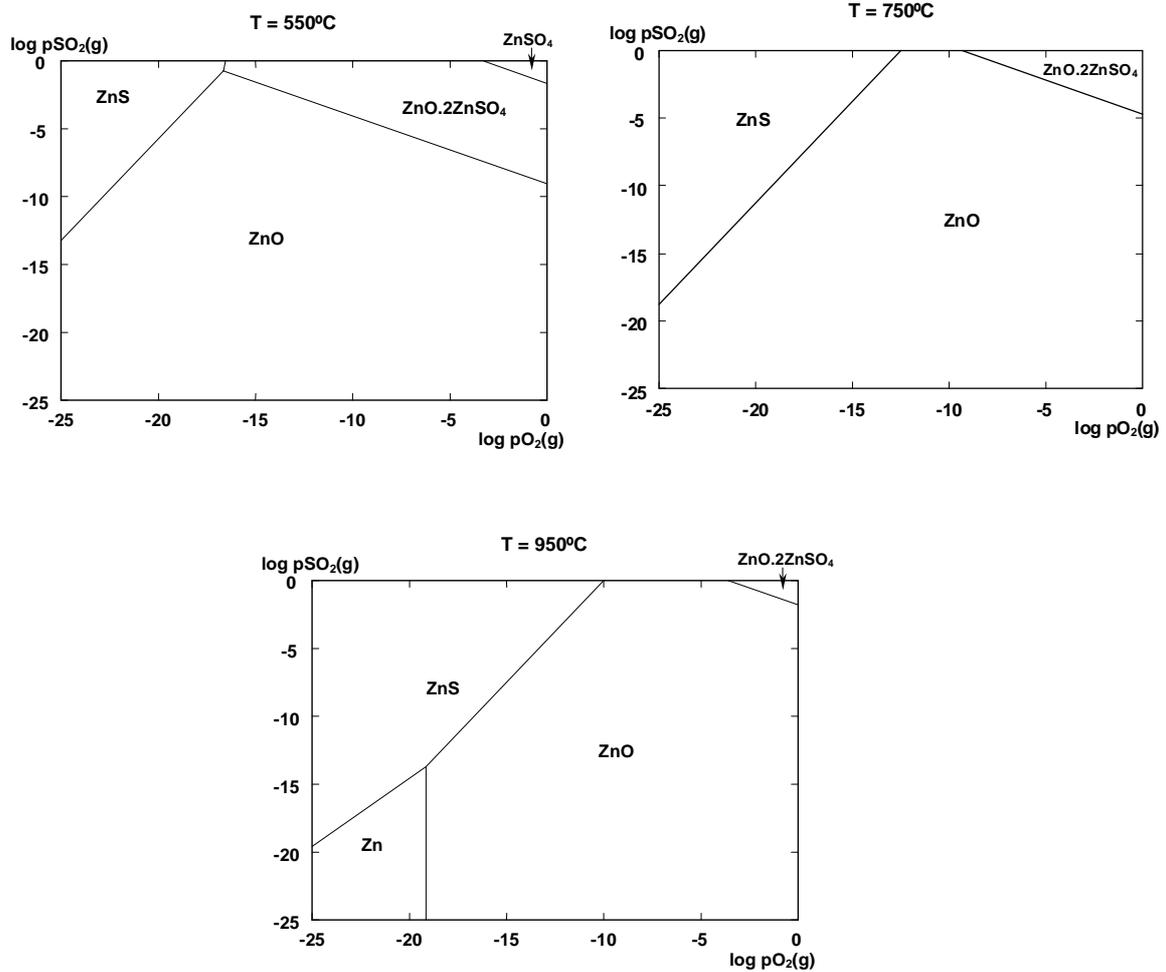


Figura 1.1 – Diagramas de estabilidade das espécies de zinco nas condições de ustulação a 550, 750 e 950°C.

1.2.2.1. Processo Hidrometalúrgico

O processo hidrometalúrgico é responsável por 80% da produção do zinco a partir dos minérios [5,6]. Neste processo o minério previamente ustulado é solubilizado em ácido sulfúrico, ficando os metais na forma de sulfatos. Esta solução após purificação, vai ser sujeita a uma electrólise, depositando zinco metálico e regenerando o ácido que retorna à etapa de lixiviação. No entanto, o tipo de ustulação vai condicionar as etapas de lixiviação e consequentemente todo o processo hidrometalúrgico de produção de zinco.

Processo RLE (Roasting – Leaching - Electrowinning)

Este processo é utilizado na produção de zinco quando se efectua a ustulação à morte.

Neste processo, o minério previamente ustulado é submetido, numa primeira fase, a uma lixiviação “neutra” com ácido sulfúrico (a pH 4), na qual são solubilizados óxidos dos metais na forma de sulfatos. Após a etapa de separação sólido/líquido, a solução lixiviada segue para uma etapa de purificação, enquanto o resíduo, contendo a ferrite de zinco, vai ser submetido a uma lixiviação ácida a quente com ácido sulfúrico a 95°C, com a finalidade de recuperar o zinco.

No entanto, associado a esta segunda lixiviação, surge o problema da co-lixiviação do ferro. Como o ferro é uma impureza perturbadora na electrólise do zinco, ele tem de ser previamente precipitado numa forma facilmente filtrável, a partir da solução resultante de sulfato de zinco.

O processo industrialmente mais utilizado para precipitar o ferro em meio ácido é o processo da jarosite, que consiste na adição de amónio e no ajuste da acidez livre da solução com óxido ou cinzas de zinco, precipitando o ferro na forma de jarosite $[\text{NH}_4\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6]$ [5,9,10,11]. Esta operação decorre a 90-100°C com elevados tempos de permanência.

Após a precipitação do ferro como jarosite, e a separação sólido/líquido, a solução de sulfato de zinco ainda com algum ferro (1-5 g/L), segue para a lixiviação neutra, onde este é precipitado como hidróxido.

Antes da solução de sulfato de zinco ser encaminhada para a electrólise, ela é submetida a uma etapa de purificação, com vista a retirar da solução todas as impurezas que podem interferir na electrólise. Por exemplo, o cobre, o níquel e o cobalto podem ser retirados por cementação.

Após a purificação da solução, precipitando o hidróxido de ferro por ajuste do pH com óxido de zinco [12], ela é encaminhada para a electrólise, em que o electrólito é constituído pela solução de sulfato de zinco e ácido sulfúrico livre. O zinco metálico deposita-se no cátodo em forma de placas. Essas placas são refundidas a 500°C, gerando lingotes com 99,99% de pureza.

O electrólito esgotado, resultante da electrólise do zinco, é encaminhado para as etapas de lixiviação neutra e lixiviação ácida a quente.

Processo hidrometalúrgico após ustulação sulfatante

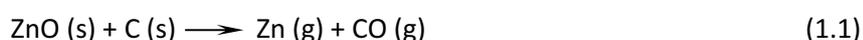
O processo hidrometalúrgico utilizado na produção de zinco após a ustulação sulfatante, baseia-se numa lixiviação "neutra" com ácido sulfúrico, seguido de purificação da solução de sulfato de zinco por cementação. A solução purificada é então encaminhada para um processo de electrólise, onde o zinco é depositado em forma de placas no cátodo.

Após a electrólise, parte do electrólito esgotado correspondente ao necessário para lixiviar os óxidos metálicos é encaminhado para a etapa de lixiviação neutra, sendo o restante introduzido por pulverização no forno de ustulação, formando-se deste modo, dióxido de enxofre que é posteriormente encaminhado para o fabrico de ácido sulfúrico que existe associado ao forno de ustulação.

Este processo era muito utilizado antes da descoberta do processo da jarosite.

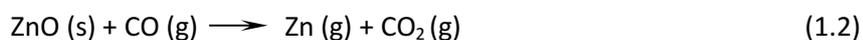
1.2.2.2. Processo Pirometalúrgico

Nos processos pirometalúrgicos utilizados na produção de zinco, o minério de zinco oxidado é reduzido a 1100-1200°C pelo carbono, segundo a reacção:



Esta reacção começa a uma temperatura que ronda os 900°C. No entanto por razões cinéticas é necessário utilizar uma temperatura superior a 1000°C [5].

A reacção sólido-sólido directa entre o óxido de zinco e o carbono ocorre com uma extensão reduzida, podendo-se dizer que esta reacção é o resultado de duas reacções simultâneas sólido-gás.



À temperatura a que ocorrem estas reacções, o zinco formado volatiliza, ficando na fase de vapor em equilíbrio com o monóxido e o dióxido de carbono.

No entanto, no arrefecimento necessário para se verificar a condensação do zinco, passa-se por uma gama de temperaturas em que o zinco reduz o dióxido a monóxido de carbono,

reoxidando-se a óxido de zinco. Tendo em conta este facto, não se consegue evitar alguma reoxidação do zinco aquando da sua condensação.

Na Figura 1.2 representa-se um diagrama que permite determinar as condições de trabalho de um processo pirometalúrgico, de modo a conseguir-se condensar o zinco, minimizando a sua reoxidação.

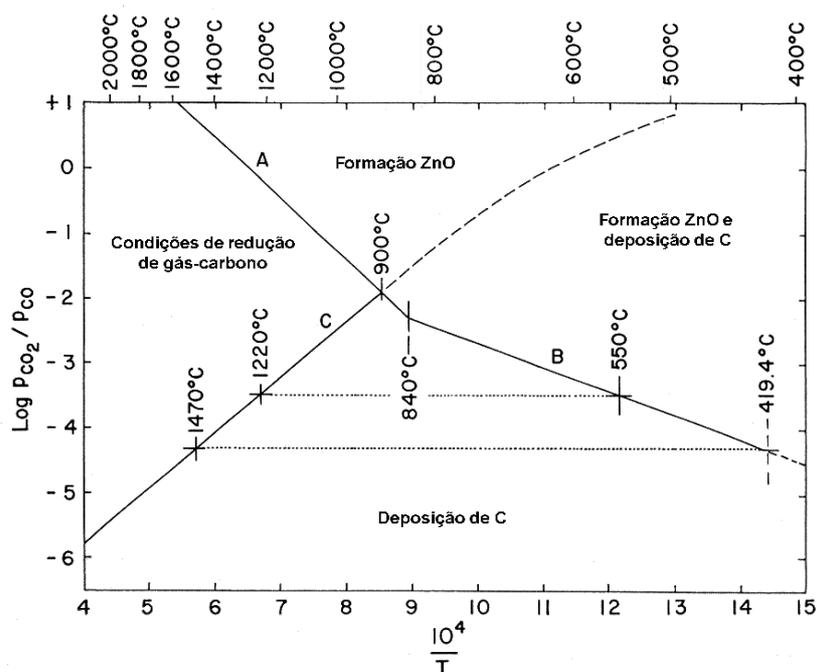


Figura 1.2- Diagrama de um processo pirometalúrgico de produção de zinco [5].

À medida que o zinco volatiliza e se afasta da zona mais quente do forno, existe uma maior probabilidade do zinco existente na fase de vapor se reoxidar em presença do dióxido de carbono.

Para minimizar o teor de dióxido de carbono no gás, a temperatura tem de ficar o mais afastado possível da curva **A**. Ao mesmo tempo, para evitar a condensação do zinco na carga do forno, a temperatura tem de ser superior à intercepção da curva **A** e da curva **B** (840°C).

Para uma temperatura de condensação de 550°C, objectivando evitar a reoxidação do zinco, a razão CO_2/CO tem de ser inferior a $3,2 \times 10^{-4}$. Por este facto, é necessário controlar o teor de dióxido de carbono nos gases. Na prática, o que acontece é que os gases (contendo o zinco volatilizado) ao saírem da zona mais quente do forno, e em contacto com a carga do forno

arrefecem, reoxidando-se parte do zinco e diminuindo conseqüentemente o teor de dióxido de carbono. Desta maneira, consegue-se condensar parte do zinco como zinco metálico.

Um dos processos utilizados para minimizar a formação de dióxido de carbono e conseqüentemente a reoxidação do zinco, é introduzir no forno um excesso de carbono e efectuar um arrefecimento rápido dos gases.

A produção de zinco por processos pirometalúrgicos é efectuada industrialmente através de retortas horizontais ou verticais, recolhendo-se o zinco em condensadores. O zinco metálico obtido por este processo apresenta uma pureza de 95%, podendo ser refinado por nova volatilização e posterior condensação.

Outro processo pirometalúrgico, com menor implementação industrial é o *Imperial Smelting* [5], em que se processam minérios de zinco e chumbo.

Devido à escassez dos recursos naturais, recorre-se cada vez mais às matérias-primas secundárias para produção de metais. A taxa de reciclagem de produtos contendo zinco tem vindo a aumentar gradualmente, apontando-se para que actualmente 30% da produção mundial de zinco provenha da reciclagem [13,14,15]. Esta fonte de zinco, ao contrário da extracção mineralógica, é inesgotável, podendo o zinco ser reciclado indefinidamente sem perder as suas propriedades físicas e químicas. O zinco é reciclado fundamentalmente de aço galvanizado, de latão e de peças feitas de outras ligas contendo zinco.

1.2.3. Produção e Consumo

Em termos globais e de acordo com os relatórios de Levantamento Geológico dos Estados Unidos da América (USGS) [16,17,18], a extracção de zinco (expressa em quantidade de zinco contido no concentrado) e a produção de zinco a nível mundial, manteve na última década um crescimento gradual à excepção do ano de 2009, no qual ocorreu um ligeiro decréscimo face ao ano anterior (Figura 1.3).

Entre 2000 e 2009 houve um crescimento de 28,7% na extracção de zinco, passando de 8,7 milhões de toneladas de zinco extraído em 2000 para 11,2 milhões de toneladas em 2009.

O decréscimo verificado em 2009 relativamente ao ano de 2008 situa-se na ordem dos 3,4%, correspondendo a menos 400 mil toneladas de zinco extraído. Essa diminuição segundo o

USGS de 2009 [18], ficou a dever-se ao encerramento de algumas minas nos principais países produtores de concentrado, nomeadamente Argentina, China e Perú.

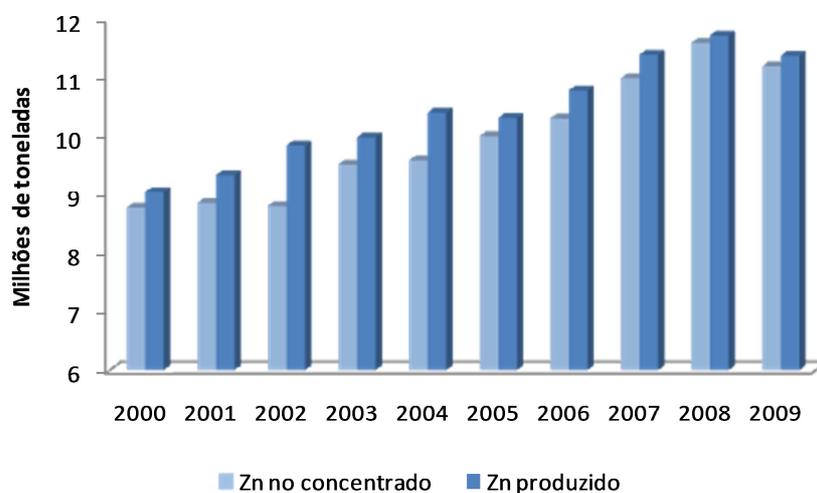


Figura 1.3 – Evolução da quantidade de zinco extraído e produzido a nível mundial.

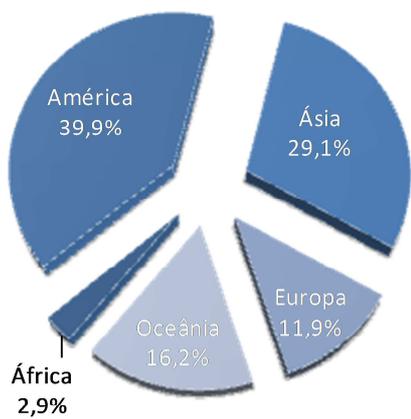
Em termos de produção teve um crescimento idêntico, tendo aumentado de 9 milhões de toneladas em 2000 para os 11,4 milhões de toneladas em 2009, correspondente a um acréscimo de 26,7%. Em 2009 houve uma diminuição da produção a nível mundial de 3% (face a 2008), ligeiramente inferior ao decréscimo verificado na extracção do minério.

Ao longo destes 10 anos verificou-se que a quantidade de zinco produzido tem sido sistematicamente superior à quantidade de zinco extraído, o que indicia que a indústria do zinco tem recorrido a fontes de matérias-primas secundárias para satisfazer as suas necessidades.

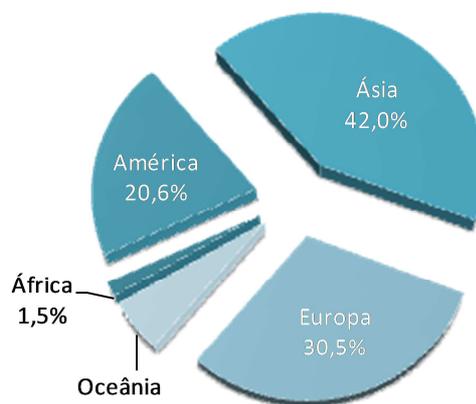
A extracção de zinco concentra-se em 47-50 países distribuídos pelos cinco continentes, e a produção de zinco em cerca de 35-37 países. Na Figura 1.4 apresenta-se a distribuição das cotas de extracção e de produção do zinco pelos 5 continentes em três anos distintos (2000, 2005 e 2009).

Em 2000 a América era o continente que dominava em termos de extracção de zinco, com uma cota que ascendia aos 39,9%, seguido da Ásia, responsável por 29,1% da extracção, da Oceânia (16,2%) e da Europa (11,9%).

2000

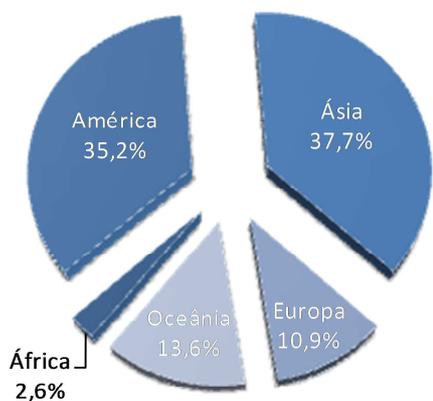


(a)

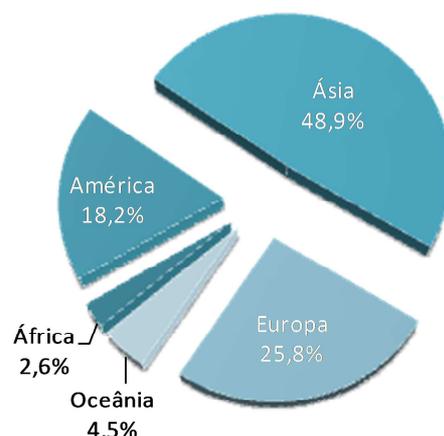


(b)

2005

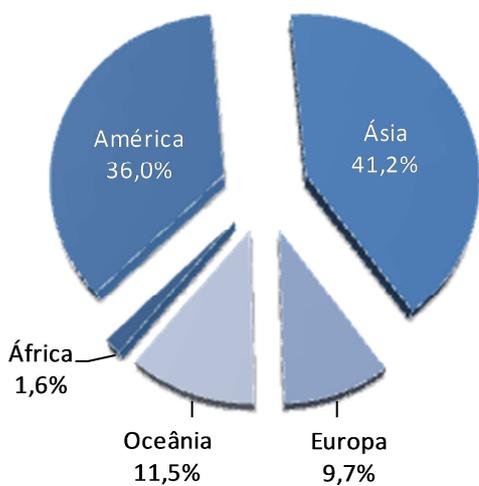


(a)

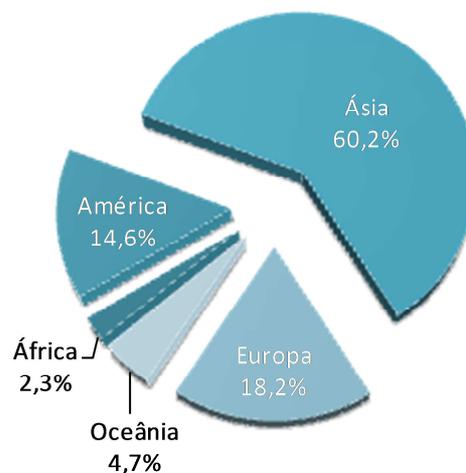


(b)

2009



(a)



(b)

Figura 1.4 - Distribuição da produção mundial de minério de zinco (a) e de zinco (b) por região.

Já no período de 2000 a 2009 essa situação alterou-se tendo sido a América ultrapassada pela Ásia, que aumentou a sua cota de exploração de 29,1% em 2000, para 37,7% em 2005, representando em 2009, 41,2% da extracção mundial, enquanto a América sofreu um decréscimo, passando de 39,9% da extracção mundial em 2000 para 36% em 2009. Tal como na América, na Oceânia, na Europa e na África verificou-se uma diminuição da sua percentagem de extracção a nível mundial. No entanto essa inversão não se deveu a um decréscimo na extracção de zinco no continente americano, mas sim a um aumento bastante significativo no continente asiático, como se demonstra na Figura 1.5.

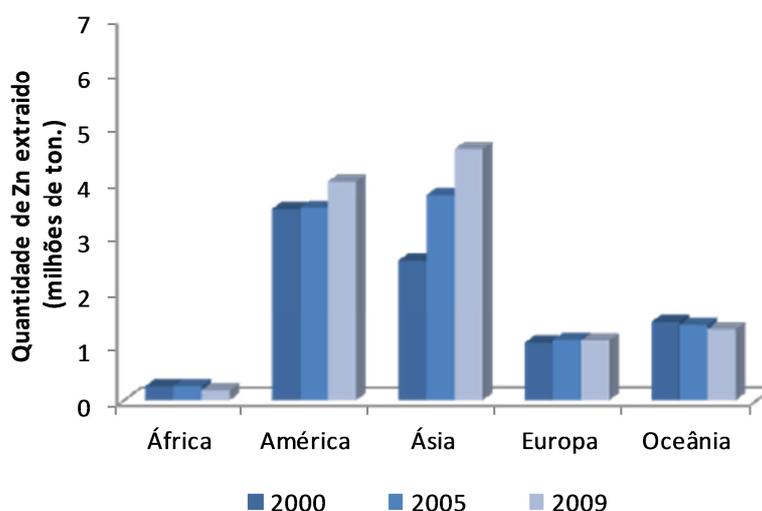


Figura 1.5 – Distribuição da extracção de zinco pelos cinco continentes em três anos distintos (2000, 2005 e 2009).

Enquanto entre 2000 e 2005, a quantidade de zinco extraído no continente americano se manteve praticamente constante (3,50 milhões de toneladas em 2000 e 3,52 milhões em 2005), na Ásia a exploração aumentou em mais de 1,2 milhões (2,56 milhões em 2000 para 3,78 milhões em 2005). Apesar de em 2009 a taxa de exploração ter aumentado no continente americano em cerca de 0,5 milhões de toneladas face a 2005, esse valor não foi suficiente para ultrapassar a Ásia que cresceu em mais de 0,83 milhões de toneladas a sua extracção no período análogo, ultrapassando mesmo os 4,61 milhões de toneladas de zinco explorado só em 2009.

A China, graças ao crescimento, nos últimos anos, do seu poder económico e tecnológico é o grande responsável pelo aumento significativo da taxa de exploração do minério no continente asiático, conseguindo em 10 anos praticamente duplicar a quantidade de zinco extraído do seu solo, passando de 1,78 milhões de toneladas em 2000 para 3,10 milhões em 2009. A Índia e o

Cazaquistão foram outros dos países asiáticos que conseguiram aumentar a exploração deste minério nos últimos anos.

Em relação aos outros continentes a quantidade de zinco extraída não tem variado muito significativamente ao longo dos anos, verificando-se um ligeiro decréscimo quer na Oceânia quer em África. De salientar que apesar do decréscimo que tem ocorrido na Oceânia, só a Austrália (único país da Oceânia que explora zinco) supera a quantidade de zinco extraída em todos os países da Europa no seu conjunto. Em 2009 na Austrália foram extraídos 1,29 milhões de toneladas de zinco e na Europa 1,08 milhões de toneladas.

Os países que mais contribuíram a nível mundial para a extracção dos 11,2 milhões de toneladas de zinco em 2009, foram a China com 3,1 milhões de toneladas, representando 27,7% do zinco extraído mundialmente, o Peru com 1,5 milhões de toneladas (13,5%), e a Austrália com mais de 1,29 milhões de toneladas de zinco extraído (11,5%).

Em termos de produção de zinco, em 2009, a China liderava com 38,3% (4,36 milhões de toneladas) da produção do zinco a nível mundial, seguido do Japão com 5,6% (0,64 milhões) e da Coreia do sul com 5,5% [18]. Na Europa o maior produtor foi a Espanha com 0,5 milhões de toneladas (4,4% da produção mundial). O Perú apesar de ser o segundo maior produtor de concentrado de zinco, somente produziu 1,6% do zinco mundial e a Austrália (3º maior produtor de concentrado) 4,7%.

A evolução do consumo de zinco ao longo dos anos face ao que foi produzido pode ser observada na Figura 1.6.

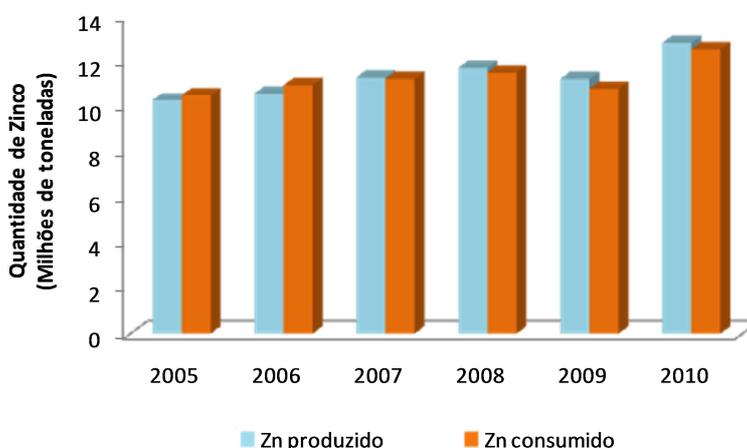


Figura 1.6 - Evolução da produção e consumo de zinco no período de 2005 a 2010.

O consumo de zinco tem acompanhado a evolução da sua produção ao longo dos anos, ou seja tem sofrido um aumento exceptuando em 2009 no qual ocorreu um decréscimo tanto no consumo como na produção. No entanto, no período representado graficamente (2005-2010) (Figura 1.6), verifica-se que só nos últimos 3 anos é que o consumo de zinco não supera a sua produção.

Esse facto afecta o nível dos *stocks* existentes e consequentemente o valor comercial do zinco no mercado, o qual tem sofrido oscilações significativas nos últimos anos (Figura 1.7). Em 2006 ocorreu uma subida acentuada do seu preço, devido a uma produção deficitária e a uma elevada procura pelos Países emergentes (China e Índia) [17], sendo esse preço regularizado em 2007 derivado ao aumento na produção.

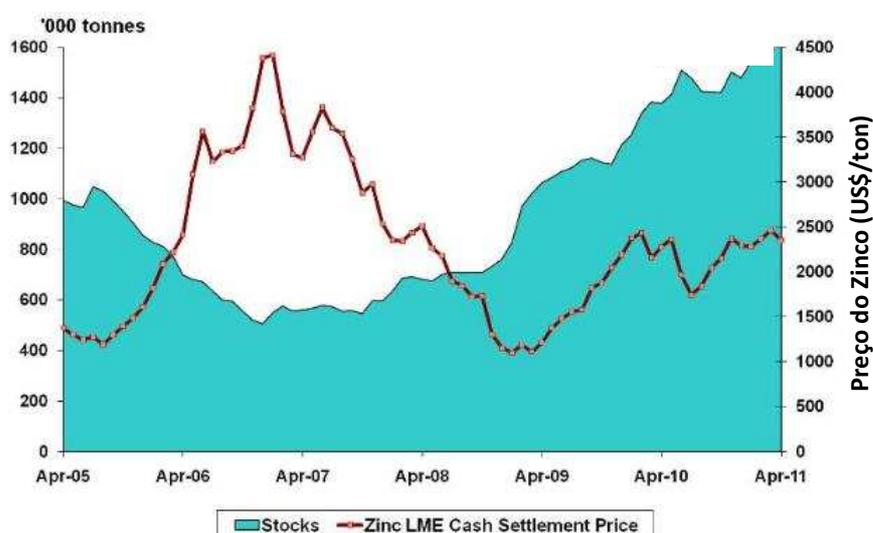


Figura 1.7 - Evolução dos *stocks* e preços de mercado do zinco [19].

1.2.4. Principais Aplicações

Devido às suas propriedades electroquímicas a principal aplicação do zinco é o revestimento de estruturas de aço, criando uma película de zinco sobre as peças a proteger da corrosão.

Existem quatro processos de revestimento com zinco [20,21]:

- **Electrodeposição** – em que o zinco é depositado na peça (que funciona como cátodo) a partir de um banho electrolítico, por aplicação de uma corrente eléctrica exterior. Este tipo de revestimento é o mais relevante em termos de revestimento com zinco.

- **Galvanização a quente** – em que a peça a tratar é posta em contacto com zinco metálico fundido. Sob o efeito da temperatura, o elemento difunde-se na peça e reage parcialmente com ela.
- **Processo de metalização ou pulverização** – em que o zinco é levado à sua temperatura de fusão e projectado sobre a peça por pistola de chama, por arco eléctrico ou plasma.
- **Revestimento por via mecânica** (zincagem mecânica) – em que o zinco metálico na forma de pó é introduzido num tambor rotativo com esferas de vidro e uma solução de activação, no qual está a peça a revestir, obtendo-se, assim, o revestimento a frio.

Utiliza-se o revestimento com zinco para produzir não só chapa zincada, como para proteger estruturas metálicas de edifícios ou partes constituintes de automóveis e barcos. O zinco é um dos principais componentes do latão, estando igualmente presente noutras ligas metálicas, como é o caso do bronze e da liga zamak. Devido ao seu comportamento anódico relativamente a outros metais, é utilizado na indústria química como agente de cementação de metais, permutando com eles nas soluções que os contenham. O zinco é ainda utilizado como aditivo nas borrachas e na produção de energia eléctrica, funcionando como ânodo em geradores e acumuladores.

O óxido de zinco é, dos compostos de zinco, aquele que tem maior aplicação, sendo usado principalmente na fabricação de colas, de pigmentos para tintas e na indústria cerâmica. O segundo composto mais importante é o sulfato de zinco com aplicação na indústria têxtil e no enriquecimento de solos pobres em zinco.

A distribuição do consumo de zinco consoante a sua aplicação está representada na Figura 1.8.

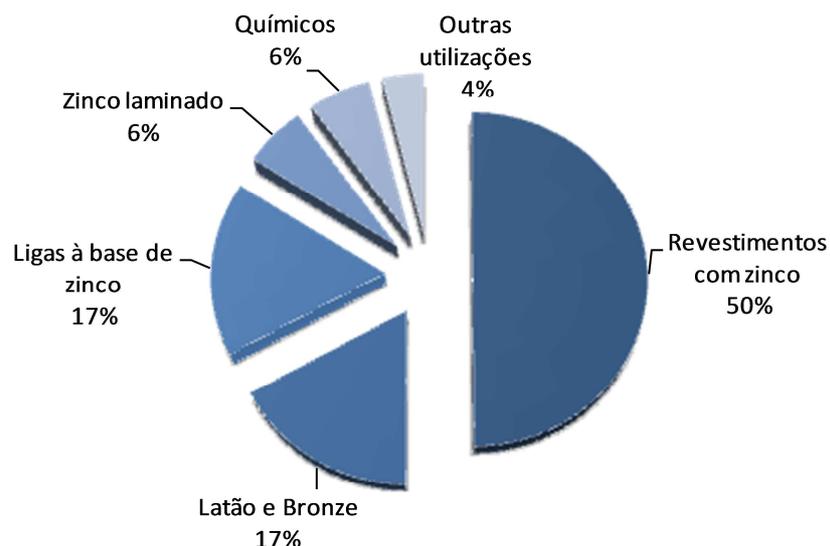


Figura 1.8 - Distribuição do consumo mundial de zinco por tipo de aplicação final. Fonte: International Lead and Zinc Study Group, 2009 [4].

1.2.5. Aspectos Toxicológicos

É um dado adquirido que o zinco desempenha um papel fundamental no desenvolvimento da vida vegetal e animal, nomeadamente no crescimento, na integridade da pele, na imunocompetência e em variadíssimos processos metabólicos, fazendo parte de mais de 70 metalo-enzimas, incluindo a desidrogenase alcoólica, a anidrase carbónica e a carboxilpeptidase.

Uma dieta rica em zinco diminui o risco de hemorragias e melhora a cicatrização das feridas. Na agricultura, o zinco é usado como suplemento nutritivo para promover o crescimento das plantas.

A dose de ingestão diária de zinco recomendada varia de 5,6-10 mg/dia para as crianças entre os 2 meses e os 11 anos e 8,8-14,4 mg/dia para os adultos [22]. Segundo a Associação Internacional de Zinco [4], estima-se que a quantidade de zinco ingerida diariamente através da água é inferior a 0,2 mg/dia.

Além das fontes naturais de zinco, água e alimentos, o zinco é colocado em contacto com o Homem, através da sua extracção e processamento, da produção de ferro e aço, da corrosão de estruturas galvanizadas, da combustão de carvão e outros combustíveis e da utilização de fertilizantes e pesticidas contendo zinco.

O zinco e a maioria dos seus compostos apresentam um grau de toxicidade mínimo comparativamente com a maioria dos outros metais pesados.

Salienta-se que a maior parte dos efeitos tóxicos do zinco se relaciona com a sua combinação com outros metais pesados, tais como o cádmio e o mercúrio. Contudo, na maior parte das vezes, a toxicidade dos sais de zinco depende não do zinco mas sim da parte aniónica do composto. Por exemplo, a alta toxicidade do cromato de zinco, é causada pelo cromato e não pela presença de zinco.

A toxicidade do zinco é rara, ocorrendo geralmente após a ingestão de mais de 100-300 mg/dia desse elemento, podendo ocasionar alterações na absorção do cobre, além de distúrbios gastrointestinais como náuseas, vômitos, gosto metálico e dores abdominais [23].

Apesar de rara, uma forma usual de toxicidade pelo zinco é a que pode ocorrer na hemodiálise, decorrente da libertação de zinco contido nos adesivos plásticos usados nas bobines de diálise, do zinco existente nos tubos galvanizados destas mesmas máquinas e nos recipientes galvanizados de armazenamento de água. Nestes casos, os pacientes apresentam anemia, febre e distúrbios do sistema nervoso central.

Trabalhadores das fundições podem adquirir a chamada “febre dos fundidores” ocasionada pela exposição às partículas formadas durante a volatilização de determinados metais, entre os quais o zinco. Esta doença, apesar de grave, é transitória, tendendo as pessoas a adquirir tolerância a este elemento.

A inalação de óxido de zinco pode provocar lesões nos pulmões e em todo o sistema respiratório. O zinco absorvido deposita-se principalmente nos músculos, ossos, fígado, pâncreas e rins.

Estudos realizados em cobaias, demonstram valores de retenção nos pulmões na ordem dos 5-20% após exposição a fumos de óxido de zinco com concentrações de 5-12 mg/m³ durante 3-6 horas.

1.3. ENQUADRAMENTO E OBJECTIVOS DO PROCESSO HIDROMETALÚRGICO EM DESENVOLVIMENTO

O objectivo do projecto onde o tema desta dissertação se insere é desenvolver um processo integrado do tipo hidrometalúrgico que permita reciclar os metais contidos em resíduos ricos em zinco, particularmente poeiras siderúrgicas e pilhas esgotadas Zn-MnO₂ (Figura 1.9). Neste

processo, após o processamento físico (das pilhas, por fragmentação e eventualmente crivagem), os metais contidos nos resíduos são lixiviados em meios apropriados (p.ex. usando H_2SO_4 formando os respectivos sulfatos solúveis). A solução aquosa produzida, rica nos metais (Zn, Mn, entre outros), pode ser purificada por neutralização até pH aproximadamente 3, para remover impurezas como o ferro, seguindo-se a separação do zinco por extracção com solventes, o qual pode depois ser recuperado por re-extracção, e cristalização ou electrólise. A solução esgotada resultante da extracção do zinco pode então ser processada para recuperar os metais de interesse contidos, nomeadamente o manganês e eventualmente outros metais.

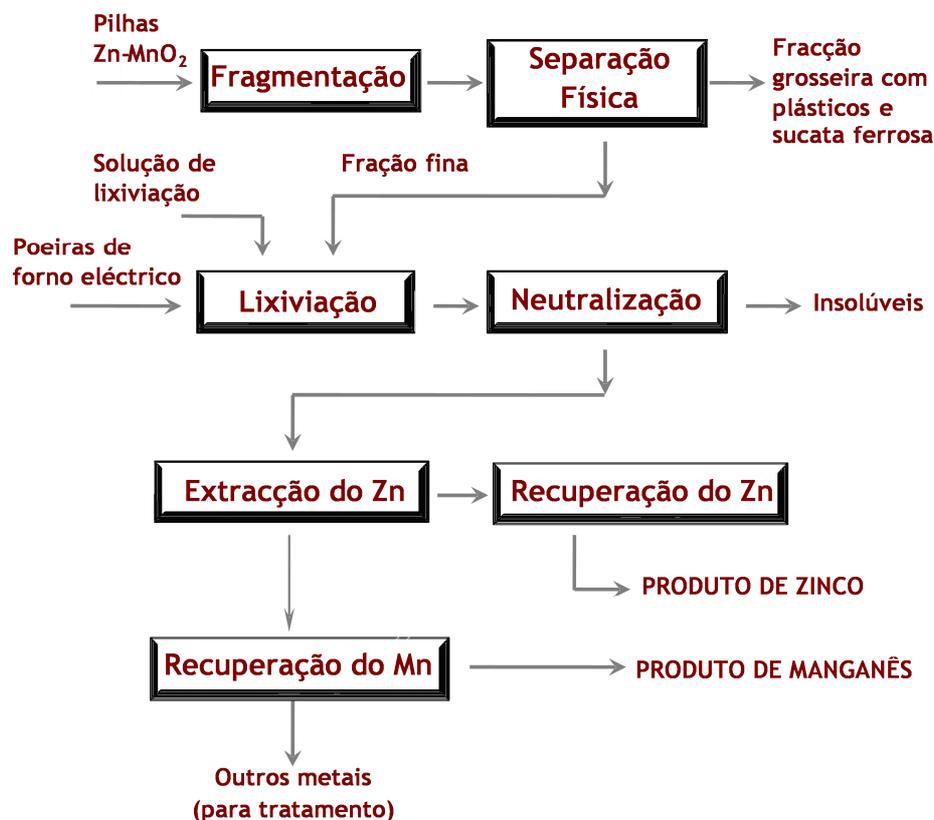


Figura 1.9 – Diagrama conceptual de operações para o processamento de resíduos ricos em Zn (poeiras siderúrgicas e pilhas Zn-MnO₂).

Este trabalho incide sobre o estudo e optimização da operação de lixiviação, integrada no processo global, tendo como objectivos principais:

- A caracterização dos resíduos, nomeadamente as suas características físico-químicas como a granulometria, a composição química elementar e a identificação das fases portadoras dos metais;

- A avaliação da reactividade das fases sólidas no meio lixiviante, em integração com os resultados anteriores da caracterização;
- O estudo da lixiviação dos dois resíduos, avaliando e otimizando os vários factores determinantes, como a temperatura, a concentração do lixiviante, a relação líquido/sólido e o tempo, objectivando atingir a máxima recuperação com o mínimo consumo de reagentes;
- O estudo cinético da lixiviação da fase menos reactiva presente nas poeiras e nas pilhas esgotadas de Zn-MnO₂.

1.4. ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO

Tendo em conta os objectivos propostos neste trabalho, a dissertação foi organizada em dez capítulos.

Na Introdução, Capítulo 1, procurou-se contextualizar o trabalho desenvolvido, abordar temas gerais referentes ao zinco, tais como: ocorrência e abundância, processos de produção existentes, produção e consumo a nível mundial, principais aplicações e aspectos toxicológicos. São referidos ainda neste capítulo o enquadramento do trabalho e os objectivos principais.

No Capítulo 2, são abordados temas como a origem das poeiras siderúrgicas, os processos onde são geradas e os processos de tratamento estudados e desenvolvidos tanto à escala piloto como industrial.

No Capítulo 3, é efectuada a caracterização do mercado de pilhas domésticas (ou portáteis) e apresentadas as suas aplicações. São caracterizadas as pilhas domésticas do tipo Zn-MnO₂, objecto deste estudo, e descritos os processos de reciclagem estudados/desenvolvidos e os aplicados industrialmente.

No Capítulo 4, é definida a metodologia de trabalho para se atingir os objectivos propostos, tanto a nível experimental como de tratamento dos resultados.

No Capítulo 5, apresenta-se a análise granulométrica, química e morfológica dos materiais em estudo (poeiras siderúrgicas e pilhas domésticas do tipo Zn-MnO₂), após a operação de lavagem, uma vez que é com estes materiais que se efectuaram todos os ensaios de lixiviação.

No Capítulo 6 e 7, apresentam-se os resultados do estudo do processo de lixiviação das poeiras siderúrgicas lavadas e das pilhas Zn-MnO₂ lavadas, respectivamente. Esse estudo foi baseado fundamentalmente na avaliação da influência de vários factores, tais como, concentração do meio lixiviante, temperatura, relação de fases sólido/líquido, tempo, tipo e velocidade de agitação, na eficiência de lixiviação dos metais presentes.

No Capítulo 8, é efectuado o estudo cinético do processo de lixiviação das fases menos reactivas presentes nas poeiras e nas pilhas (franklinite e MnO₂ respectivamente), sendo aplicado o método da velocidade inicial e os modelos cinéticos, considerando como passos controladores do processo a reacção química e a difusão na camada porosa, para determinar os parâmetros cinéticos considerados mais relevantes. É igualmente apresentado um modelo cinético global para a lixiviação da fase contendo a franklinite (no caso das poeiras) e da fase contendo o MnO₂ (no caso das pilhas).

No Capítulo 9, apresentam-se os resultados do estudo do processo de lixiviação de misturas de poeiras e pilhas, e avalia-se a existência de alterações comportamentais dos materiais misturados face ao seu tratamento individual.

Por último no capítulo 10, é realizada uma síntese das conclusões alcançadas neste trabalho e apresentadas algumas sugestões de trabalho futuro nesta área de estudo.

Capítulo 2

POEIRAS SIDERÚRGICAS

2.1. NATUREZA E ORIGEM DAS POEIRAS SIDERÚRGICAS

As poeiras siderúrgicas têm a sua origem no processo de produção/reciclagem de aço nos fornos de arco eléctrico, sendo constituídas pelos finos recolhidos nos filtros do sistema de depuração de gases.

Estas poeiras são também vulgarmente designadas como poeiras do forno de arco eléctrico (EAF dusts- electric arc furnace dusts), para as diferenciar das poeiras geradas no alto forno.

A sua composição pode ser muito variada dependendo de diversos factores tais como a composição da carga do forno, temperatura do processo e tipo de atmosfera utilizada.

A crescente utilização de aço galvanizado na indústria (principalmente a automóvel), e a diminuição do tempo de vida útil dos bens de consumo, faz com que este seja uma das matérias-primas secundárias mais utilizada na produção do aço, o que implica que as poeiras geradas tenham um teor considerável em zinco.

De modo a compreender melhor a origem das poeiras que foram tratadas no decorrer deste trabalho, e antes de mencionar os seus processos de tratamento, efectua-se uma breve descrição do processo de produção/reciclagem do aço.

2.2. PRODUÇÃO DE AÇO NO FORNO DE ARCO ELÉCTRICO

No forno de arco eléctrico, a carga principal é sucata de aço (incluindo sucata zincada). Esta sucata é fundida por meio de um arco eléctrico formado entre os eléctrodos de carbono e a sucata. Neste processo é necessário adicionar algum fundente (geralmente óxido de cálcio)

para formar a escória. Como a temperatura do forno neste processo é muito elevada o zinco presente na sucata sofre volatilização sendo arrastado nos gases. Para oxidar o monóxido de carbono libertado durante a fusão da sucata é injectado ar no sistema de depuração de gases (evitando problemas ambientais). Esse ar, em contacto com o zinco volatilizado, vai oxidá-lo, sendo este recolhido como óxido de zinco nos ciclones e filtros do sistema de depuração de gases.

Em média, num processo de reciclagem de sucata em forno de arco eléctrico, por cada 1,1 tonelada de sucata produz-se 1 tonelada de aço novo, gerando-se cerca de 15-20 kg de poeiras [13,24,25] e 80 kg de escórias¹.

Como já foi referido anteriormente, a composição das poeiras pode ser muito diversificada dependendo de diversos factores tais como o tipo de sucata processada, temperatura do forno e tipo de atmosfera utilizada. Em termos médios o teor em zinco nas poeiras pode variar entre 7 e 40% dependendo da quantidade de sucata galvanizada processada. Outros dos elementos presentes são o ferro (24-27%), o chumbo (4-9%), o manganês (1-1,5%), o silício (1-1,5%), o cádmio (0,1-0,3%), o cobre (0,1-0,5%), o crómio (0,15-0,75%), e também cloretos (2-4%) e fluoretos (0,2-0,7%) [26].

A nível mundial, em 2006 estimava-se uma produção anual de poeiras siderúrgicas na ordem dos 3,7 milhões de toneladas/ano [27,28], enquanto na Europa esse valor rondava as 500-900 mil toneladas/ano [27,29]. Em 2010 só em Portugal a siderurgia gerou cerca de 40 mil toneladas, distribuídas pelas instalações da Maia e do Seixal.

2.3. Vantagens da Reciclagem de Metais

Uma grande vantagem da reciclagem de metais é evitar a depleção dos recursos naturais e evitar os custos associados à redução do minério a metal. Por exemplo, a reciclagem de sucata permite uma redução em cerca de 90% no consumo de matérias-primas naturais. Em termos de consumo energético, a reciclagem de aço, efectuada em forno de arco eléctrico, permite consumir somente 70% da energia necessária para produzir o aço através das matérias-primas naturais.

¹ Valores fornecidos pela Siderurgia

Outras das vantagens recai sobre a diminuição dos encargos das empresas relativamente à gestão de resíduos, nomeadamente o armazenamento, e os custos de encaminhamento e restrições impostas à sua deposição em aterro.

A reciclagem do zinco, tal como a do ferro, já é uma prática comum, estando estas duas práticas cada vez mais associadas, devido à crescente utilização do zinco como revestimento anticorrosivo do aço. A quantidade de zinco utilizada para esse fim cresceu de 1,5 milhões de toneladas em 1975 para quase 3,4 milhões de toneladas em 2000 [30].

Com o intuito de gerir as elevadas quantidades de sucata ferrosa contendo zinco têm-se vindo a desenvolver processos de separação e recuperação do ferro e do zinco. Esses processos de reciclagem geram outros resíduos, como por exemplo as poeiras do forno de arco eléctrico com teores em zinco apreciáveis.

2.4. Encaminhamento das Poeiras Siderúrgicas

No passado todos os resíduos gerados na siderurgia eram facilmente eliminados da indústria praticamente sem encargos. No entanto, hoje em dia, com a crescente escassez dos recursos naturais e com as restrições ambientais impostas, os industriais tiveram necessidade de tratar os seus resíduos, tentando recuperar os metais valiosos aí presentes e/ou reduzir o impacto ambiental por eles causados.

O custo de deposição das poeiras siderúrgicas é bastante significativo e as restrições inerentes à sua deposição elevadas. Só nos Estados Unidos, em 2007, foram gastos cerca de 200 milhões de dólares na deposição de 700-800 mil toneladas [25].

2.5. PROCESSOS DE TRATAMENTO DAS POEIRAS SIDERÚRGICAS

As poeiras são geralmente consideradas como resíduo perigoso devido à lixiviabilidade de elementos tóxicos como o chumbo, o cádmio e o crómio. Além disso, as poeiras do forno eléctrico devido à sua granulometria muito fina são difíceis de manusear. Por estas razões, e por pressões ambientais, tem-se procurado encontrar processos alternativos de tratamento das poeiras. O objectivo da maioria dos processos propostos é: (1) recuperar metais valiosos como o zinco e o chumbo das poeiras, (2) depositar resíduos não perigosos de acordo com a

legislação e (3) usar um processo que faça a empresa incorrer no mínimo de penalização económica (ou máximo benefício).

Hoje em dia a recuperação do zinco das poeiras efectua-se por processos térmicos de recuperação de metais; outras opções cuja viabilidade foi avaliada, incluem processos hidrometalúrgicos, estabilização química e vitrificação. Adicionalmente, algumas das empresas produtoras de aço optam pela deposição das poeiras do forno eléctrico em aterro e/ou reciclagem interna; no entanto estas opções não se mostram viáveis a longo prazo.

2.5.1. Estabilização das Poeiras

Devido à toxicidade das poeiras siderúrgicas, actualmente não é permitida a sua deposição directa em aterro, sendo necessário para tal efectuar a estabilização das poeiras através da estabilização ou fixação das mesmas, de modo a convertê-las num resíduo inerte.

Nesse âmbito vários processos de estabilização das poeiras têm vindo a ser estudados, desde o simples encapsulamento em cimento, processos de vitrificação [31,32,33] e incorporação em polímeros [34].

ENCAPSULAMENTO EM CIMENTO

O processo mais simples e económico é o encapsulamento das poeiras em cimento, no qual as poeiras são misturadas com areia, cimento e água. Após secagem os blocos de cimento obtidos são depositados em aterro.

No entanto, apesar de ser a alternativa de estabilização economicamente mais vantajosa, o mesmo não se pode dizer a nível ambiental, uma vez que existe a possibilidade de ao longo do tempo poder ocorrer a dissolução/lixiviação dos metais presentes nas poeiras, devido ao facto do cimento ter características alcalinas [34], o que pode originar a formação de hidróxidos dos metais, presentes nas poeiras, que podem ser parcialmente lixiviáveis.

VITRIFICAÇÃO

O processo de vitrificação é um processo de estabilização mais complexo e eficaz do ponto de vista de eficiência ambiental, quando comparado com o encapsulamento em cimento, como demonstram diversos estudos [31,32,33]

Por exemplo, Kavouras *et al.* ao efectuarem a mistura das poeiras do forno com sílica, óxido de sódio e óxido de cálcio, na proporção de 20% (EAF) - 55% (SiO₂) - 5% (Na₂O) - 20% (CaO) ou na proporção de 15% (EAF) - 55% (SiO₂) - 5% (Na₂O) - 25% (CaO), e aquecendo a uma temperatura de 1400°C durante 2 h, obtiveram um material vítreo em que os constituintes das poeiras ficaram homoganeamente dispersos, impedindo deste modo a sua lixiviação [31], tornando um resíduo inicialmente considerado perigoso em inerte.

Noutro estudo foram obtidos resultados semelhantes efectuando a vitrificação a 1400°C de misturas das poeiras com sílica, carbonato de sódio e carbonato de cálcio [33]. O resíduo vitrificado ao ser submetido a lixiviações com ácido clorídrico a 37% durante uma semana, não sofreu alteração.

No entanto apesar da vitrificação demonstrar ser o processo mais eficiente de estabilização das poeiras, é o menos utilizado, devido ao elevado consumo energético envolvido no processo.

ENCHIMENTO DE POLÍMEROS

Noutra óptica de inertização das poeiras, foram efectuados estudos sobre a possibilidade e eficiência da utilização das poeiras no enchimento dos polímeros das placas de insonorização acústica utilizadas na indústria automóvel [34], tirando partido da sua elevada densidade, baixo calibre das partículas (< 10 µm) e elevada área específica.

Tradicionalmente o enchimento dos polímeros é constituído por uma mistura de barite (BaSO₄) e carbonato de cálcio na proporção de 60%-15%, numa composição de enchimento/matriz polimérica de 3:1. Nos ensaios efectuados, as poeiras substituíram parte ou a totalidade da barite, tendo sido comparado o seu comportamento mecânico e químico face ao do produto tradicional

Os resultados obtidos nos testes mecânicos, análise térmica e de chama, análise da emissão de gases voláteis e testes de lixiviação, foram idênticos para o produto tradicional e para os produtos onde se substituiu metade ou menos de metade da barite por poeiras. No entanto esta aplicação só é possível se se utilizarem poeiras cujos teores em chumbo, cádmio e mercúrio sejam relativamente baixos, de forma a que se possam cumprir os limites da directiva dos RoHs [35].

Contudo, com estes processos de estabilização e utilização das poeiras perde-se o potencial de recuperação de zinco e de outros metais valiosos, acarretando, em alguns casos, para a

empresa um elevado custo de deposição sem benefícios, a não ser deixar de ter um resíduo perigoso armazenado na empresa [36].

2.5.2. Revisão Bibliográfica de Processos de Prevenção e de Recuperação do Zinco de Poeiras Siderúrgicas

Como o custo de deposição das poeiras siderúrgicas é elevado e as restrições à sua deposição significativas, investigadores e industriais tentaram desenvolver processos de descontaminação das poeiras, de modo a rentabilizar o processo através da recuperação de alguns dos metais aí presentes, sendo o zinco, por ser o que está em maior quantidade, aquele que aparenta ter um melhor potencial.

O teor de zinco presente nas poeiras, considerado como o valor mínimo para tornar qualquer processo de recuperação económico é de 15% [37].

Contudo, a indústria produtora de zinco primário utiliza matéria-prima com um teor muito elevado em zinco, e como resultado, as poeiras têm de sofrer um processo de tratamento adicional que viabilize a sua recuperação. Alguns produtores de zinco secundário utilizam o processo em forno Waelz, estando-se a desenvolver estudos para avaliar a possibilidade de utilizar estas poeiras como parte integrante da carga do forno.

Os processos de reciclagem podem classificar-se segundo vários critérios, nomeadamente quanto ao objectivo de tratamento ou quanto à via de processamento adoptado. No caso concreto das poeiras siderúrgicas, os processos de reciclagem podem incidir na recuperação dos metais valiosos aí presentes, ou simplesmente na redução da quantidade de poeiras e no aumento do teor em zinco, abrindo, deste modo, perspectivas à sua colocação como matéria-prima secundária na indústria de produção de zinco.

Para solucionar o problema da presença de zinco nas poeiras siderúrgicas existem duas alternativas:

- Remover o zinco da sucata ferrosa antes da sua fusão, eliminando-se deste modo, a presença de zinco nas poeiras.
- Reciclar e recuperar o zinco das poeiras siderúrgicas por processos pirometalúrgicos e hidrometalúrgicos.

Apresenta-se seguidamente uma revisão bibliográfica sobre processos de prevenção da geração destas poeiras, e sobre reciclagem por processos pirometalúrgicos e hidrometalúrgicos.

2.5.2.1. Processo de Remoção do Revestimento de Sucatas

Este processo não se aplica directamente ao tratamento das poeiras siderúrgicas, mas está intimamente relacionado com elas. O processo de remoção do revestimento da sucata funciona, neste caso como um processo preventivo, tanto em termos da quantidade das poeiras geradas durante o processo de reciclagem do aço no forno eléctrico, como no teor em zinco presente nessas poeiras. Deste modo, se houver eliminação do zinco antes da sucata galvanizada ser reciclada, minimiza-se a presença de zinco nas poeiras geradas e concomitantemente a sua quantidade.

Um grande número de processos tem sido testado visando a remoção do revestimento da sucata de aço galvanizada antes da sua reciclagem. Essas alternativas incluem pré-aquecimento a alta temperatura, aquecimento e volatilização do zinco em vácuo e lixiviação química com ácido sulfúrico. Deste modo, além de se recuperar o zinco da sucata, elimina-se a presença de zinco nas poeiras do forno após a reciclagem da sucata. No entanto, nenhuma destas alternativas apresenta uma relação eficiência/custo atractiva, além de que no caso da lixiviação com ácido sulfúrico parte do ferro é dissolvido.

Como estes processos não têm aplicação industrial, apenas será referido neste trabalho o processo de deszincagem com soda cáustica [38] e o processo patenteado que utiliza uma mistura ar/cloro [39].

PROCESSO DE DESZINCAGEM ELECTROLÍTICA

O processo de deszincagem electrolítica desenvolvido pela Metal Recovery Industries (MRI) em colaboração com o Argonne Nacional Laboratory (ANL), processa-se por dissolução anódica do zinco da sucata em soda cáustica a quente, sem afectar significativamente o aço, seguido de purificação e deposição catódica no mesmo electrólito [38]. A remoção do zinco conseguida por este processo ronda os 99%.

Na Figura 2.1, apresenta-se esquematicamente o processo de recuperação do aço e do zinco utilizando o método de deszincagem.

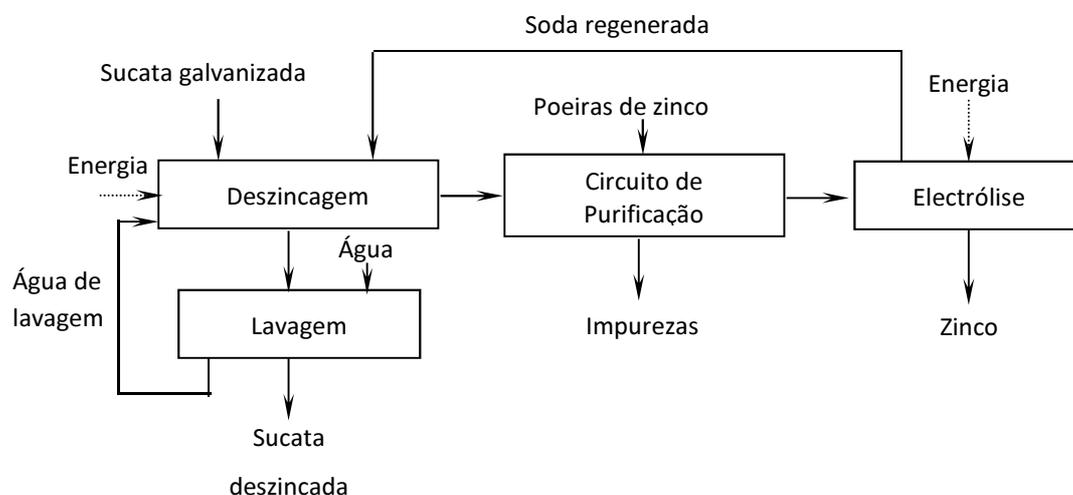


Figura 2.1 – Fluxograma representativo do processo MRI aplicado a sucata de aço [38].

A deszincagem processa-se num tanque com uma solução de hidróxido de sódio 5-10 M a 85°C, durante 2 h, sendo aplicada uma corrente eléctrica entre um cátodo metálico e a sucata (que funciona como ânodo). O zinco e outros constituintes do revestimento são dissolvidos da superfície da sucata de aço, na forma de zincato de sódio. A sucata após deszincagem é lavada com água, podendo ser introduzida no forno para recuperação do aço. Esta sucata contém tipicamente entre 0,01 e 0,02% de zinco [38].

A solução de zincato de sódio do tanque de lixiviação segue para um circuito de purificação onde são adicionadas poeiras de zinco e removidas as impurezas. A solução purificada é encaminhada para a etapa de electrólise onde o zinco é recuperado, por deposição num cátodo metálico, na forma de um pó fino de estrutura dendrítica. Este pó é facilmente removido e recuperado por fusão sob um fluxo apropriado com perdas de zinco na ordem dos 10%.

Os líquidos recuperados na lavagem e filtração são utilizados para repor os níveis do tanque de lixiviação, sendo a soda após a electrólise, recirculada para a etapa de desgalvanização.

Este processo começou a ser demonstrado à escala piloto em Chicago, Indiana, com uma capacidade de tratamento de 5-10 t/h em contínuo.

Foram recuperados por este processo aproximadamente 6 t de zinco a partir de 580 t de aço galvanizado, gerando-se por cada tonelada de sucata cerca de 1,1 t de lamas (provenientes da deszincagem e do sistema de lavagem). Estas lamas são consideradas como resíduo perigoso, contendo na sua composição ferro, zinco, chumbo e outros metais pesados.

Foram efectuados pela American Iron and Steel Institute (AISI) ensaios de desgalvanização com a duração de 24 e 36 h conseguindo-se uma recuperação de zinco na ordem dos 76 e 80,5% respectivamente.

Este processo de dissolução electrolítica/electrólise para recuperar os componentes de chapas zincadas, está patenteado na Bélgica, sendo de salientar que o tipo, a dimensão e a forma da sucata de aço galvanizado afectam a taxa de remoção do revestimento, o tempo necessário e a eficiência de corrente. Por exemplo para chapas com revestimento de zinco-níquel, compostos intermetálicos ferro-zinco ou ligas galvanizadas que contenham alumínio, este processo não é eficiente [39].

PROCESSO DE REMOÇÃO DE ZINCO COM MISTURA DE AR/CLORO

O processo de remoção do zinco do aço galvanizado utilizando uma mistura de ar/cloro, baseia-se no facto do cloreto de zinco ser mais estável termodinamicamente do que o óxido de zinco, o mesmo não acontecendo no caso do ferro [39].

O processo realiza-se num forno a 800°C, onde se encontra o aço e onde é injectado uma mistura de ar/cloro na proporção de 10:1. Durante o processo o cloro reage com o zinco presente na superfície do aço, formando cloreto de zinco, que por apresentar uma elevada pressão de vapor a temperaturas baixas é volatilizado. O cloreto de zinco pode ser facilmente recuperado através da passagem dos gases de saída por uma coluna de água destilada. Cerca de 97% do zinco é removido em 10 minutos por este processo, juntamente com algum chumbo e cádmio.

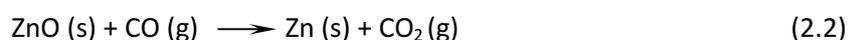
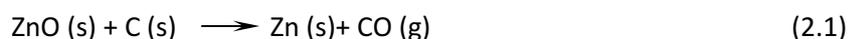
2.5.2.2. Processos Pirometalúrgicos de Tratamento das Poeiras

Os processos pirometalúrgicos, aplicados ao tratamento das poeiras siderúrgicas, baseiam-se na sua redução térmica com coque, a temperaturas superiores a 1100°C. Nestas condições o zinco volatiliza e é arrastado pelos gases. No arrefecimento destes, o vapor de zinco reduz o

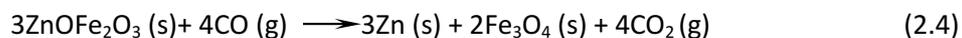
dióxido de carbono a monóxido, oxidando-se a óxido de zinco. No fim do processo, obtém-se um produto rico em óxido de zinco e um resíduo rico em ferro.

Os processos pirometalúrgicos diferem entre si em três pontos fundamentais: no método de geração de calor, na forma de preparação e de alimentação da carga do forno, e na forma sob a qual o zinco é recuperado.

Na maioria dos processos pirometalúrgicos de tratamento de poeiras, o óxido de zinco nas poeiras é reduzido carbotermicamente utilizando como redutor o carbono sólido ou o monóxido de carbono de acordo com as reacções [40]:



A ferrite de zinco, tal como as restantes espinelas são estruturas muito estáveis difíceis de serem destruídas, sendo necessário utilizar condições redutoras (CO-CO₂ e CO-N₂) nos processos pirometalúrgicos, para recuperar todo o zinco contido nas poeiras. As reacções que ocorrem neste tipo de processo são as seguintes [41,42]:



Os métodos pirometalúrgicos já testados no tratamento das poeiras siderúrgicas são:

- Reciclagem directa das poeiras
- Processo Waelz ou processo do forno rotativo
- Processos de reciclagem em meio gasoso
- Processo de plasma
- Redução com chama
- Processamento de poeiras com radiação micro-ondas
- Processo de redução metalotérmica
- Recuperação de metais por halogenação selectiva

RECICLAGEM DIRECTA DAS POEIRAS

Além da deposição, outra das alternativas mais acessíveis é a reciclagem directa de parte das poeiras no forno de arco eléctrico, diminuindo a sua quantidade e enriquecendo-as em zinco. No entanto, essa reciclagem acarreta alguns problemas operacionais, provocados principalmente pelo zinco, chumbo e metais alcalinos, e um consumo energético excessivo. Apesar dessas dificuldades, uma quantidade variável de poeiras geradas é usualmente reciclada no forno eléctrico juntamente com uma nova carga de sucata.

Em Espanha cerca de 60% das poeiras são recicladas, conseguindo-se diminuir a quantidade de poeiras geradas e conseqüentemente os custos de deposição. Palencia, Romero, Iglesias e Carranza fizeram um estudo que visou estabelecer uma relação entre a taxa de reciclagem das poeiras no forno e a conseqüente geração de novas poeiras [36].

As poeiras sobre as quais foi efectuado este estudo apresentam na sua composição 18,5% de zinco, 29,1% de ferro, 5,85% de chumbo, 3,06% de cloretos e 4,45% de óxido de cálcio.

Com este tratamento, geram-se novas poeiras com teores mais elevados, nomeadamente de zinco, de chumbo, de potássio e de cloretos. Por exemplo, para uma taxa de reciclagem entre 6 e 12 kg/t de aço, o teor de zinco aumentou de 18,5% para 25,5%.

Relativamente ao ferro, este é recuperado das poeiras por redução dos óxidos de ferro e reincorporado no banho de aço. Os outros elementos como o cálcio e a sílica ficam parcialmente retidos na escória. Os teores de ferro, de cálcio e de sílica nas novas poeiras mantêm-se praticamente constantes ou diminuem ligeiramente com o aumento da taxa de reciclagem.

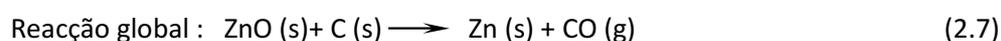
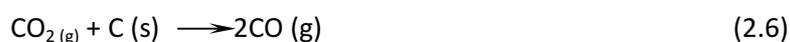
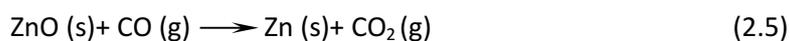
Os autores deste estudo concluíram que a quantidade máxima de poeiras que pode ser reciclada directamente no forno se situa entre 10-12 kg por tonelada de aço, de modo a garantir o mínimo de novas poeiras geradas.

Apesar de diminuir a quantidade de poeiras a depositar, este método não elimina a necessidade do seu tratamento antes da deposição. No entanto, se o teor em zinco for superior a 30%, as poeiras podem ser aceites como matéria-prima secundária na pirometalurgia do zinco sem qualquer penalização [43].

PROCESSO WAEZ OU PROCESSO DO FORNO ROTATIVO

Este processo de tratamento de poeiras é baseado no processo original **Waelz** para produção de zinco a partir de minérios oxidados. Neste processo as poeiras do forno de arco eléctrico são peletizadas com coque e cozidas num forno para aumentar a sua resistência mecânica. Após este processo os *pellets* são introduzidos no forno rotativo a 1250°C e as espécies químicas presentes nas poeiras são reduzidas sob a acção do CO-CO₂ formado.

A reacção directa sólido-sólido entre o óxido de zinco e o carbono é muito lenta, ocorrendo na realidade duas reacções sólido-gás em simultâneo [44].



Os metais, tais como o zinco e o cádmio, devido ao seu baixo ponto de volatilização e alta tensão de vapor, volatilizam, ficando na fase de vapor em equilíbrio com o monóxido e o dióxido de carbono.

No entanto, na fase de arrefecimento subsequente necessária para se verificar a condensação do zinco e do cádmio, passa-se por uma gama de temperaturas em que estes metais reduzem o dióxido de carbono a monóxido, reoxidando-se a óxido (de zinco e de cádmio). Estes metais reoxidados são posteriormente recolhidos na parte superior do forno por filtração.

O chumbo, apesar de apresentar um ponto de volatilização superior a 1200°C, é volatilizado devido à sua pequena quantidade. Com este processo consegue-se aumentar o teor de zinco até aos 55-65%, permitindo a sua utilização como matéria-prima nas empresas produtoras de zinco. O resíduo obtido é constituído principalmente por ferro, podendo ser re-introduzido no processo de produção de aço.

Exemplos deste tipo de processo são o Processo Krupp e o Processo Lurgi. Estes processos produzem grandes quantidades de “óxidos de Waelz” com elevados teores em zinco e em chumbo [45].

É de salientar que o processo Waelz é o único utilizado industrialmente para tratar poeiras siderúrgicas e recuperar os metais valiosos. Este processo apresenta como grandes inconvenientes:

- Elevados níveis de poluição atmosférica (dióxido de carbono, óxidos de azoto, etc);
- Incapacidade de descontaminar o resíduo da totalidade dos elementos tóxicos;
- Só é economicamente viável para tratamento de elevadas quantidades de resíduo.

PROCESSO DE RECICLAGEM EM FASE GASOSA

Neste processo as poeiras após peletização são colocadas num forno a alta temperatura (1200°C) em contacto com um agente redutor gasoso. O gás pode ser o monóxido de carbono, o hidrogénio ou o metano (gás natural) que provocam a redução dos óxidos dos metais presentes nas poeiras. O zinco e o chumbo a essa temperatura volatilizam, sendo recolhidos na forma de óxidos após reoxidação com vapor de água.

O processo do forno rotativo difere deste porque, no primeiro caso o agente redutor gasoso é gerado durante o processo, enquanto que neste é introduzido directamente no forno.

PROCESSO DE RECICLAGEM POR PLASMA

Entre os processos térmicos de tratamento, os métodos por plasma têm vindo a ganhar importância no tratamento e processamento de resíduos, nomeadamente na fusão de sucatas metálicas, no tratamento de lamas de electrodeposição e de cinzas de incineração [46].

Relativamente à sua aplicabilidade na recuperação de zinco e ferro das poeiras siderúrgicas, têm sido desenvolvidos vários processos de redução dos respectivos óxidos por plasma.

Foram realizados ensaios de tratamento das poeiras por plasma através do sistema Tecronics Plasma em que o agente redutor foi a antracite, e do processo Plasmadust que utilizava o coque como redutor [47].

Foi testado em 1983, nos Estados Unidos, à escala piloto um processo com plasma, SKF PLASMAZINC, no tratamento das poeiras do forno eléctrico, tendo-se obtido bons resultados [37].

Em todos estes processos as poeiras são carregadas com o agente redutor sólido num forno de plasma. Devido à temperatura elevada as reacções de redução são praticamente completas, permitindo obter uma gusa de boa qualidade. O zinco e o chumbo volatilizados (após redução)

são arrastados pelos gases do plasma até um sistema de condensação selectivo. Deste modo, o zinco obtido tem uma pureza tal que permite a sua utilização em galvanização.

Outro dos processos de plasma desenvolvido consistiu na substituição do agente redutor sólido por um gasoso (monóxido de carbono). Este processo foi testado no tratamento de poeiras provenientes da Co-Steel Lasco, cuja composição, além de metais tóxicos como o chumbo, o cádmio e o cromo, incluía concentrações apreciáveis de metais alcalinos.

Neste processo as poeiras são introduzidas pela parte superior do forno de plasma a uma velocidade constante em contra corrente com a mistura de gás CO/ar. As poeiras só entram no forno após a ignição do plasma, para que possam ficar expostas aos efeitos térmicos e químicos do plasma.

As poeiras caem no forno por acção da gravidade e são aquecidas pelos gases quentes que saem da zona do plasma. Na zona do reactor propriamente dita, as poeiras sofrem os processos de redução e de volatilização. A fase de vapor (constituída predominantemente por zinco) resultante é retirada pela parte superior lateral e a fase rica em ferro é recolhida no fundo do forno. Verifica-se que quanto mais elevada for a temperatura maior é o rendimento na recuperação de zinco.

Tal como nos processos de plasma anteriormente descritos, o zinco pode ser utilizado para galvanização e a fase rica em ferro para produção de aço.

Na generalidade dos casos as poeiras siderúrgicas contêm na sua composição quantidades apreciáveis de cloretos de metais alcalinos. Esses cloretos podem catalisar as reacções de redução, facilitando a recuperação dos metais voláteis [46].

Do ponto de vista ambiental esta tecnologia é considerada uma das melhores para o tratamento das poeiras siderúrgicas; no entanto, devido ao elevado custo de implementação e de manutenção torna-se um processo pouco viável.

REDUÇÃO COM CHAMA OU PROCESSO BOLIDEN INRED

Este processo é baseado no sistema *flash-smelting* desenvolvido pela St. Joe Minerals Corp nos anos 70, em que se utilizam combustíveis sólidos à base de carbono para reciclar resíduos de granulometria fina.

Neste processo as poeiras do forno de arco eléctrico misturadas com finos de carvão são injectadas num forno juntamente com ar. Os finos de carvão reagem com o oxigénio, formando o principal redutor (CO). Após redução, o zinco, o chumbo e o cádmio são volatilizados e re-oxidados em fase de vapor (em contacto com o dióxido de carbono).

Os óxidos de zinco, de chumbo e de cádmio são recolhido em filtros, e a escória constituída predominantemente pelo ferro pode ser depositada em aterro (resíduo inerte) ou re-introduzida no processo de produção de aço. Quanto maior for a quantidade de carvão no forno, maior é a temperatura e o tempo de reacção, facilitando a recuperação do ferro da escória.

PROCESSAMENTO DE POEIRAS POR RADIAÇÃO MICRO-ONDAS

A utilização de energia micro-ondas no aquecimento de materiais tem demonstrado ser uma tecnologia alternativa ao aquecimento convencional com vantagens significativas, uma vez que a energia é absorvida a nível molecular, sendo o calor gerado no interior do material. Esse facto tem sido a base do desenvolvimento de um processo de tratamento das poeiras por micro-ondas, com vista à produção de zinco metálico em alternativa ao óxido de zinco [28]. Neste processo adiciona-se carbono às poeiras para que o óxido de zinco seja reduzido e se liberte o vapor de zinco metálico durante o aquecimento, com a vantagem relativamente ao processo Waelz de não ocorrer combustão conseguindo-se condições mais redutoras a temperaturas mais baixas, minimizando-se a re-oxidação do zinco.

Xiang Sun [28] testou várias condições processuais, tais como tempo de radiação, relação poeiras/carbono e natureza da fonte de carbono, tendo concluído que a recuperação do zinco melhora com o tempo de aquecimento, bastando 15 minutos para recuperar a totalidade do zinco presente, enquanto que no processo Waelz são necessárias 4 a 6 horas.

Para todas as fontes de carbono (coque, grafite e “coque de petróleo”), existe influência da quantidade de carbono na recuperação do zinco.

Em termos da natureza da fonte de carbono, para as condições estudadas (20% de carbono) Xiang Sun não verificou que esta fosse um factor importante, porque apesar do carbono absorver diferentes energias consoante a sua estrutura (amorfa ou cristalina), a presença de 80% de poeiras (com elevada capacidade de absorver a energia) camuflou essa diferença.

Neste processo o resíduo de carbono pode ser re-introduzido juntamente com o resíduo de ferro e novas poeiras.

PROCESSO DE REDUÇÃO METALOTÉRMICA

Uma alternativa possível ao uso do carbono como agente redutor no tratamento de poeiras envolve a redução metalotérmica do óxido de zinco com ferro. Isto pode ser realizado pré-reduzindo o óxido de ferro das poeiras a ferro metálico, ou fazendo reagir ferro com as poeiras.

Este estudo já foi efectuado, tendo-se obtido bons resultados em escórias contendo óxido de zinco [40], havendo boas expectativas na sua aplicação às poeiras (tendo em conta a sua composição) [48].

O processo é composto por duas etapas de redução distintas. Na primeira o ferro é reduzido a temperaturas baixas (700-800°C), pelo monóxido de carbono em atmosfera altamente redutora ($\text{CO}_2/\text{CO} = 0,1$ a $0,2$). Na segunda etapa, por aumento da temperatura e aplicação de vácuo o óxido de zinco reduz-se por acção do ferro (obtido na 1ª etapa) à forma metálica volatilizando. A reacção desenrola-se muito rapidamente e todo o zinco é recolhido à temperatura de 1100°C.

A presença de óxido de cálcio e de metais alcalinos na forma de cloreto de sódio e fluoreto de cálcio, aceleram de igual modo a reacção de redução do óxido de zinco pelo ferro. No caso do óxido de cálcio, o aumento da velocidade de reacção é atribuída à formação de ferrite de cálcio [48] a qual apresenta uma grande estabilidade. A presença de metais alcalinos parece ter um efeito catalisador no processo [40].

Outra das vantagens deste processo, relativamente à redução carbotérmica, aparenta ser a maior facilidade de condensação do zinco na forma metálica, na ausência de monóxido e/ou dióxido de carbono, não se verificando neste caso, a re-oxidação do zinco, por redução do dióxido de carbono a monóxido pelo zinco, em fase gasosa.

Em todos estes processos de redução (incluindo a redução carbotérmica) considera-se ser provável que o ferro desempenhe um papel importante na redução do zinco.

RECUPERAÇÃO DE METAIS POR HALOGENAÇÃO SELECTIVA

Cloração selectiva

Outro dos processos pirometalúrgicos estudados para a descontaminação de poeiras do forno de arco eléctrico, baseou-se na cloração selectiva de alguns metais pesados presentes nas poeiras, nomeadamente zinco, chumbo e cádmio.

Estes metais em presença de uma fonte de cloretos reagem dando origem a cloretos, cujas elevadas pressões de vapor a baixas temperaturas, permitem a sua fácil recuperação através de volatilização.

Gye-Sung Lee *et al.* aproveitaram o facto do cloreto de polivinilo (PVC) ser composto por cerca de 57% de cloreto e 43% de hidrocarbonetos para o testarem como fonte de cloreto num processo pirometalúrgico de cloração das poeiras do forno eléctrico [49,50]. Neste processo, entre 250- 300°C inicia-se a pirólise do PVC com libertação de gases de ácido clorídrico e restos de hidrocarbonetos. O ácido clorídrico fornece os cloretos que reagem com os metais presentes nas poeiras e os hidrocarbonetos funcionam como excelentes agentes redutores a temperaturas mais elevadas (400°C) [50].

O desenvolvimento deste processo permite o tratamento de dois tipos de resíduo, as poeiras do forno eléctrico e os resíduos de PVC, com recuperação de zinco, chumbo e cádmio das poeiras. Posteriormente, o resíduo obtido pode ser re-introduzido no forno eléctrico juntamente com a sucata a ser processada.

Ao ser estudado o efeito da temperatura verificaram que para *pellets* com 30% em PVC, a taxa de volatilização dos cloretos de zinco, chumbo e cádmio aumenta drasticamente a partir dos 600°C, sendo a 800°C todo o cádmio volatilizado, e a 1000°C todo o zinco e chumbo. Em termos teóricos a ordem de volatilização deveria ser inversa, no entanto, a formação do cloreto de zinco deve ser mais lenta do que o de cádmio, condicionando a sua eliminação.

Para uma proporção de PVC / Poeiras, entre 10 e 40%, verificaram que a taxa de recuperação do zinco e do chumbo aumentava directamente com a proporção.

Ao aquecer os *pellets* com 30% de PVC entre 300 e 1000°C durante 1 hora, recuperaram 97,2% de zinco; 99,5% de chumbo e 97% de cádmio [49]. No entanto, nestas condições cerca de 20% do ferro (na forma de cloreto férrico) também sofreu volatilização.

Com o objectivo de estudar os parâmetros que influenciam o processo de cloração das poeiras vários investigadores utilizaram cloro e oxigénio em vez de PVC [39,51,52,53,54].

Matsuura [51], ao estudar os efeitos da pressão parcial do oxigénio e do cloro e da temperatura na velocidade de cloração do ZnO, PbO, ZnFe₂O₄ e de misturas de Fe₂O₃-ZnFe₂O₄-ZnO-PbO com o gás Ar-Cl₂-O₂ entre 1073 e 1273^oK, verificou que a velocidade de cloração do ZnO aumenta proporcionalmente com a temperatura (para pCl₂ de 0,1 atm), e com a pressão parcial do cloro (a 1073^oK). Por seu lado, apesar da pressão parcial do oxigénio influenciar a velocidade de cloração, o seu aumento não foi tão significativo como no caso do cloro, devido à formação de ZnOCl [42].

No caso do óxido de chumbo, o processo de “libertação” do chumbo (na forma de cloreto) é condicionado pela velocidade de evaporação do PbCl₂, ou seja o processo de cloração é muito mais rápido do que o de evaporação, uma vez que se forma cloreto de chumbo no estado líquido, sendo no entanto essa condicionante atenuada com o aumento da temperatura.

Bromação selectiva

Baseado no mesmo princípio do aproveitamento dos resíduos de PVC como fonte fornecedora de cloretos no tratamento de poeiras foram testados resíduos de tetrabromobisfenol (TBBPA - retardador de chama bromado), os quais a temperaturas elevadas produzem ácido brómico que reage com o zinco e o chumbo presentes nas poeiras, formando-se os brometos desses metais que são facilmente volatilizados [55]. A debromatização do TBBA inicia-se a 240^oC e acaba a 280^oC, formando-se brometo de zinco com uma eficiência de 69%. Este processo é extremamente dependente do grau de decomposição do retardador de chama, sendo a quantidade máxima de brometo inorgânico proveniente da decomposição do TBBPA de 63-65%.

Quase todos os processos pirometalúrgicos requerem agentes redutores, temperaturas muito elevadas com conseqüente elevado consumo de energia, conduzindo a baixas recuperações de zinco e à produção de óxidos de zinco de baixo valor comercial [56].

Os processos hidrometalúrgicos podem oferecer uma alternativa de reciclagem economicamente viável, obtendo-se por esta via zinco metálico ou óxido de zinco de elevada pureza. No entanto, apresentam como desvantagem, relativamente à maioria dos processos pirometalúrgicos, não permitirem a recuperação do zinco presente na forma de ferrites.

2.5.2.3. Processos Hidrometalúrgicos de Tratamento das Poeiras

No processamento hidrometalúrgico das poeiras do forno de arco eléctrico a sequência das operações unitárias é dada basicamente por: lixiviação, separação sólido/líquido por filtração, purificação da solução (lixiviado) e recuperação do zinco por precipitação ou por electrólise. A lixiviação deve ser o mais selectiva possível, seguindo-se uma recuperação dos metais lixiviados por processos como a cementação, precipitação, cristalização, extracção com solventes e electrólise.

Os processos hidrometalúrgicos testados visando a recuperação de zinco das poeiras siderúrgicas foram:

- Lixiviação com ácido sulfúrico;
- Lixiviação com ácido clorídrico;
- Lixiviação com ácido acético;
- Lixiviação com hidróxido de sódio;
- Lixiviação com cloreto de amónio ou Processo Ezinex;
- Lixiviação com carbonato de amónio.

Estes processos são descritos seguidamente, tendo em conta a natureza do agente lixiviante.

A percentagem de zinco lixiviado depende de inúmeros factores, podendo-se considerar que o mais limitante é a sua composição mineralógica nas poeiras. Assim, quanto maior foi o teor de zinco na forma de zincite (óxido de zinco) e menor na forma de franklinite (ferrite de zinco), maior é a percentagem de recuperação do zinco face à lixiviação do ferro. Em contrapartida, se a sua quantidade na forma de ferrite de zinco for grande, a percentagem de lixiviação é baixa. Neste caso para se aumentar a quantidade de zinco lixiviado é necessário realizar a lixiviação em condições severas (elevados valores de concentrações e temperatura), o que diminui drasticamente a selectividade da lixiviação do zinco relativamente ao ferro.

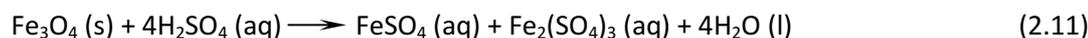
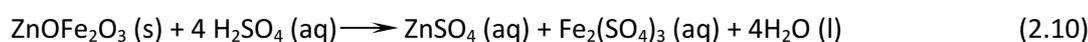
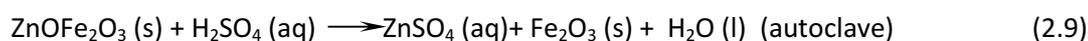
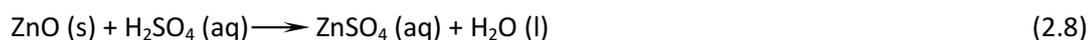
LIXIVIAÇÃO COM ÁCIDO SULFÚRICO

O ácido sulfúrico é o agente lixiviante mais estudado e mais utilizado em lixiviações de minérios e resíduos. No entanto, não deve ser usado em materiais com elevado teor em cal, porque além do consumo excessivo de ácido para a neutralização, ocorre a formação de gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), o qual poderia, por sua vez, comprometer a recuperação do zinco.

No caso da utilização deste lixiviante no tratamento e reciclagem de zinco das poeiras siderúrgicas podem-se destacar investigações efectuadas por Pearson, que estudou a recuperação do zinco por este processo em poeiras cujo teor em zinco variava entre 6,7 e 57%, tendo obtido após lixiviação e purificação da solução recuperações entre 80 e 99%. Neste processo o chumbo não é recuperado ficando no resíduo como sulfato de chumbo [57].

Por sua vez, Jha e Duyvesteyn testaram a lixiviação com ácido sulfúrico em duas etapas, em contracorrente [57]. Neste processo, na primeira lixiviação poeiras frescas são lixiviadas com o lixiviado resultante da segunda lixiviação processada em autoclave. Na lixiviação em autoclave (2ª lixiviação) o resíduo da primeira lixiviação é colocado em contacto com lixiviante fresco. O zinco lixiviado é recuperado da solução e o ferro mantém-se no resíduo precipitado como hematite, podendo ser re-introduzido no processo de produção do aço.

Em todos estes processos de lixiviação com ácido sulfúrico, o passo crítico consiste na solubilização selectiva do zinco relativamente ao ferro. As reacções mais importantes envolvidas no processo de lixiviação são as seguintes:



Através da análise dos diagramas de Potencial-pH (Figura 2.2) verifica-se que a reacção (2.10) é termodinamicamente mais favorável que a (2.9) em condições normais de pressão e temperatura [58,59], e que a temperaturas mais elevadas a zona de estabilidade do ferro (III) é mais alargada e o ferro precipita como Fe_2O_3 [58].

A extensão das reacções, referentes às ferrites, depende em larga medida da concentração do agente lixiviante e conseqüentemente da relação sólido/líquido. Assim, se a concentração do ácido for muito baixa, não ocorre lixiviação das ferrites.

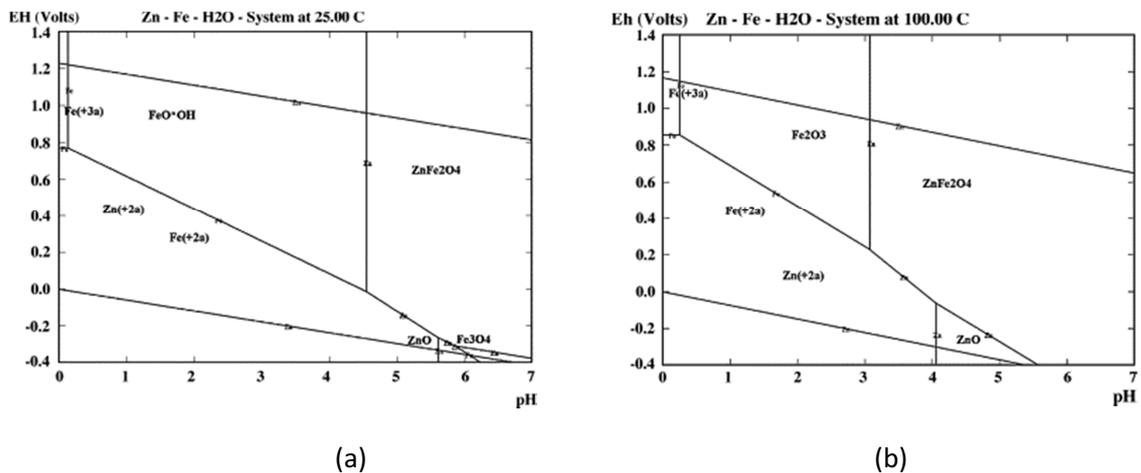


Figura 2.2 - Diagramas Potencial-pH do sistema Zn-Fe-H₂O a (a) 25°C e a (b) 100°C [58].

Os autores [57] referem que, relativamente à zincite, a velocidade de reacção é independente da concentração de ácido sulfúrico e da temperatura, na gama de concentrações e temperaturas estudadas (0,1-2 M, e 18-51°C), enquanto que nas espécies contendo ferro a velocidade de reacção depende da concentração do ácido, da temperatura e do tempo de reacção, aumentando à medida que estes três factores aumentam. Assim, pode afirmar-se que a lixiviação de zinco da forma mais reactiva (ZnO) é uma reacção de ordem zero relativamente à concentração do ácido. Deste modo, é possível controlar a concentração do ácido de modo a lixiviar todo o zinco na forma de zincite, deixando o zinco na forma de franklinite e consequentemente o ferro no resíduo. As condições óptimas para obter o máximo de lixiviação do zinco, deixando o ferro no resíduo são: concentração 1 M em ácido, relação sólido/líquido 1/10 à temperatura ambiente.

Ao contrário de Jha e Duyvesteyn, que desenvolveram um processo de lixiviação em duas fases, numa lixiviando o zinco da zincite e na outra o zinco da Franklinita, Havilik *et al.*, tentaram lixiviar as duas espécies de zinco conjuntamente, através de ensaios com pressão e a temperaturas que variaram entre o 100°C e os 250°C [58].

Nos ensaios realizados com concentrações baixas em ácido (0,4 M) e uma relação de 0,12 mol de ácido para 30 g de poeiras constituídas por 20,9% em zinco e 27,8% em ferro, obtiveram-se rendimentos na ordem dos 84% em zinco, mantendo praticamente todo o ferro no sólido na forma de hematite (Fe₂O₃).

Em ensaios realizados à pressão atmosférica [59], com o mesmo material e a mesma concentração em ácido (0,4 M), só se conseguiu lixiviar cerca de 67% do zinco a 80°C, o

que demonstra que este material precisa de condições mais drásticas para “destruir” a franklinite.

Comparando os teores de lixiviação do ferro, o valor mínimo lixiviado a pressões elevadas foi de 1% enquanto a pressões normais foi de 2%.

Em todos estes processos de lixiviação, a concentração do meio lixiviante, a temperatura e a quantidade de ácido são factores que contribuem para a lixiviação dos metais com diferentes “pesos”.

Oustadakis *et al.* [25] ao realizarem ensaios em que variaram a concentração em ácido sulfúrico entre 2 e 3 N, a temperatura entre 40-60°C e com relação sólido/líquido entre 10 e 20%, verificaram que além dos 3 factores influenciarem o rendimento de lixiviação do zinco, eles interagem entre si.

De acordo com o modelo desenvolvido que descreve a influência dos vários factores no rendimento de lixiviação do zinco, para lixiviar 80% do zinco é necessário uma concentração em ácido de 3 M, temperatura de 60°C e uma relação sólido/líquido de 10%. No entanto nestas condições apesar da lixiviação da ferrite de zinco ser mínima, o teor de ferro lixiviado chegou aos 45%, devido à reacção do ácido com a wustite (FeO).

Após a etapa de lixiviação e de separação sólido/líquido, segue-se a fase de purificação da solução contendo zinco. Esta fase de purificação baseia-se em técnicas de precipitação e de cementação para remoção das impurezas. O ferro normalmente é precipitado através da formação da jarosite de amónio ($(\text{NH}_4\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6)$), por controlo da temperatura (85-95°C) e da acidez com amónia [60,61]. Outros metais, como o cádmio, o cobre e o manganês são retirados do lixiviado por cementação com pó de zinco. Neste processo o chumbo não é lixiviado ficando no resíduo na forma de sulfato.

Após esta fase de purificação, o zinco pode ser extraído do lixiviado por extracção com solventes catiónicos do tipo Lix 622 e Lix 984, obtendo-se uma fase orgânica contendo praticamente todo o zinco e uma fase aquosa ácida que é reciclada para a lixiviação. O zinco é re-extraído da fase orgânica com uma solução ácida (200-500 g/L), podendo a fase orgânica reentrar no processo. A solução de sulfato de zinco obtida é encaminhada para a operação de electrólise, onde se obtém um zinco metálico de elevada pureza.

Na Figura 2.3, apresenta-se um diagrama processual simplificado de um dos processos de reciclagem de poeiras por lixiviação com ácido sulfúrico.

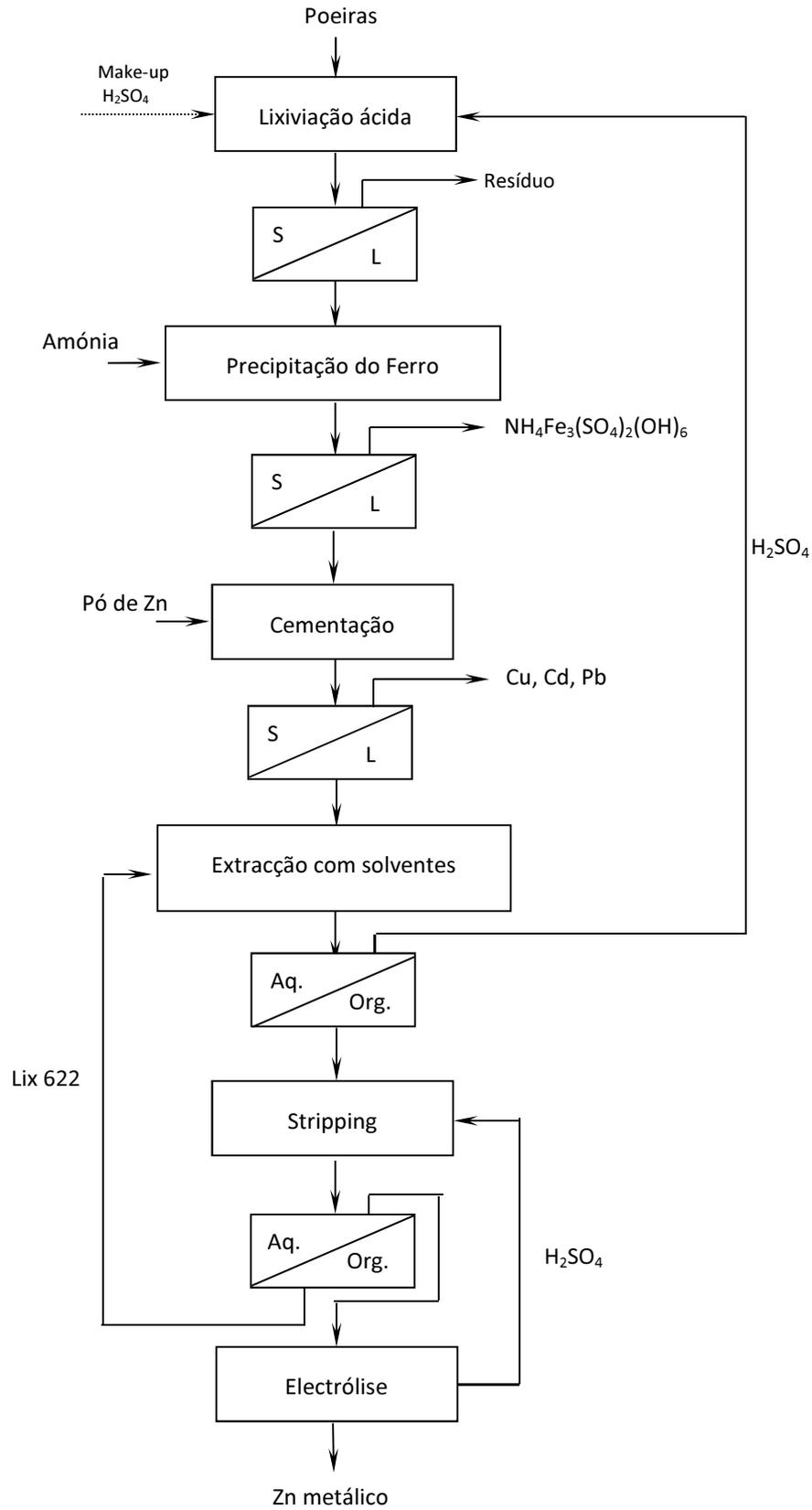


Figura 2.3 – Fluxograma representativo de um tratamento de poeiras por lixiviação com ácido sulfúrico.

Na etapa de electrólise da solução de sulfato de zinco podem existir dificuldades processuais se as poeiras contiverem um teor elevado em cloretos, nomeadamente problemas de corrosão dos ânodos, eficiência de corrente baixa e redução da qualidade do depósito [62]. Este facto é um dos condicionantes da aplicação desta tecnologia na recuperação de zinco das poeiras. Outro factor condicionante, não menos importante, é a impossibilidade de uma lixiviação selectiva do zinco relativamente ao ferro.

Processo Zincex

Outro dos processos baseado na lixiviação com ácido sulfúrico que foi testado na recuperação de zinco de materiais secundários foi o processo Zincex. Neste processo, tal como nos outros, são recuperados por razões ambientais ou económicas, outros metais como o cádmio, o cobre e o chumbo [63].

O processo Zincex originalmente desenvolvido pela Técnicas Reunidas, ao ser aplicado no tratamento de poeiras provenientes de fornos de arco eléctrico, teve de sofrer algumas alterações e simplificações, nomeadamente na lixiviação, remoção de impurezas e tratamento de efluentes. Este processo foi igualmente testado sobre outras matérias-primas secundárias.

Este processo é esquematizado de uma forma simplificada na Figura 2.4.

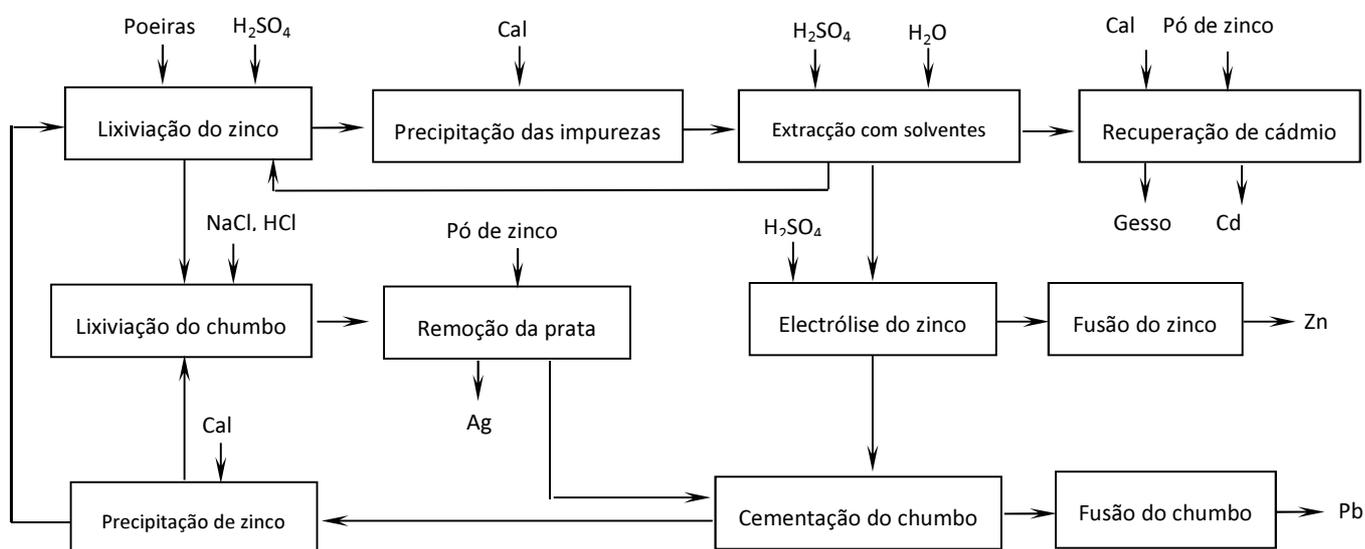


Figura 2.4 - Fluxograma representativo do tratamento de poeiras utilizando o processo Zincex modificado [63].

Neste processo o zinco é lixiviado com uma solução diluída de ácido sulfúrico à pressão atmosférica e a 40 °C. Após a lixiviação a mistura é filtrada e o resíduo depositado em aterro, a menos que por razões económicas ou ambientais se pretenda recuperar metais não lixiviados durante a primeira lixiviação, como o chumbo. Neste caso submete-se o resíduo a uma segunda lixiviação com salmoura a quente seguida de uma cementação com pó de zinco.

Consoante a composição do lixiviado, este pode ser purificado por precipitação com cal para remoção de algumas impurezas como o ferro e o alumínio, formando-se hidróxidos e gesso.

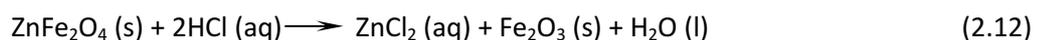
O lixiviado após purificação é enviado directamente para um sistema de extracção com solventes, utilizando como solvente o DEHPA com querosene. O zinco é transferido selectivamente para a fase orgânica, sendo regenerado o ácido na fase aquosa. Este último pode ser reutilizado na fase de lixiviação, após purga para evitar acumulação dos metais alcalinos no circuito.

A fase orgânica é lavada com água para remoção de impurezas co-extraídas, e o zinco é re-extraído da fase orgânica com ácido e encaminhado para a electrólise. A percentagem de recuperação de zinco das poeiras é de 70-90%, dependendo esse valor do teor de zinco presente como ferrite.

LIXIVIAÇÃO COM ÁCIDO CLORÍDRICO

Tal como o ácido sulfúrico, o ácido clorídrico é considerado um dos ácidos capazes de atacar a ferrite de zinco, aumentando a lixiviação do zinco e conseqüentemente a lixiviação do ferro. No entanto, ao contrário do processo de lixiviação com ácido sulfúrico, o ferro não é removido da solução na forma de jarosite [64], sendo possível através de algumas medidas deixar o ferro no resíduo na forma de hematite.

No processo de lixiviação da ferrite de zinco com o ácido clorídrico ocorrem duas reacções em paralelo,



sendo desejável que ocorra preferencialmente a primeira reacção, de modo a deixar o ferro no resíduo sólido, o que pode ser conseguido utilizando concentrações baixas de ácido clorídrico, mas suficientes para lixiviar todo o zinco.

Nunez e Vinals, descrevem um processo de extracção preferencial de zinco (90% do total de zinco presente nas poeiras) com baixa solubilidade do ferro (cerca de 8% do total) através de lixiviação das poeiras do forno de arco eléctrico com ácido clorídrico 0,5-1 M a quente (90-100°C) [65].

Outro dos processos estudado foi a lixiviação em duas etapas. Numa primeira etapa ocorre a lixiviação do zinco do óxido de zinco com ácido clorídrico diluído à temperatura ambiente e numa segunda fase ocorre a lixiviação do zinco que ficou no resíduo da primeira lixiviação, como ferrite de zinco, com ácido clorídrico a quente [56].

Neste processo (Figura 2.5), após a primeira lixiviação com ácido clorídrico diluído (pH>3) solubiliza-se parte do zinco e algum ferro, o qual é retirado da solução por oxidação usando peróxido de hidrogénio a 29% (que oxida o ião ferroso a férrico), e precipitação sob a forma de hidróxido férrico ou goetite (FeOOH) usando o próprio ZnO como neutralizante.

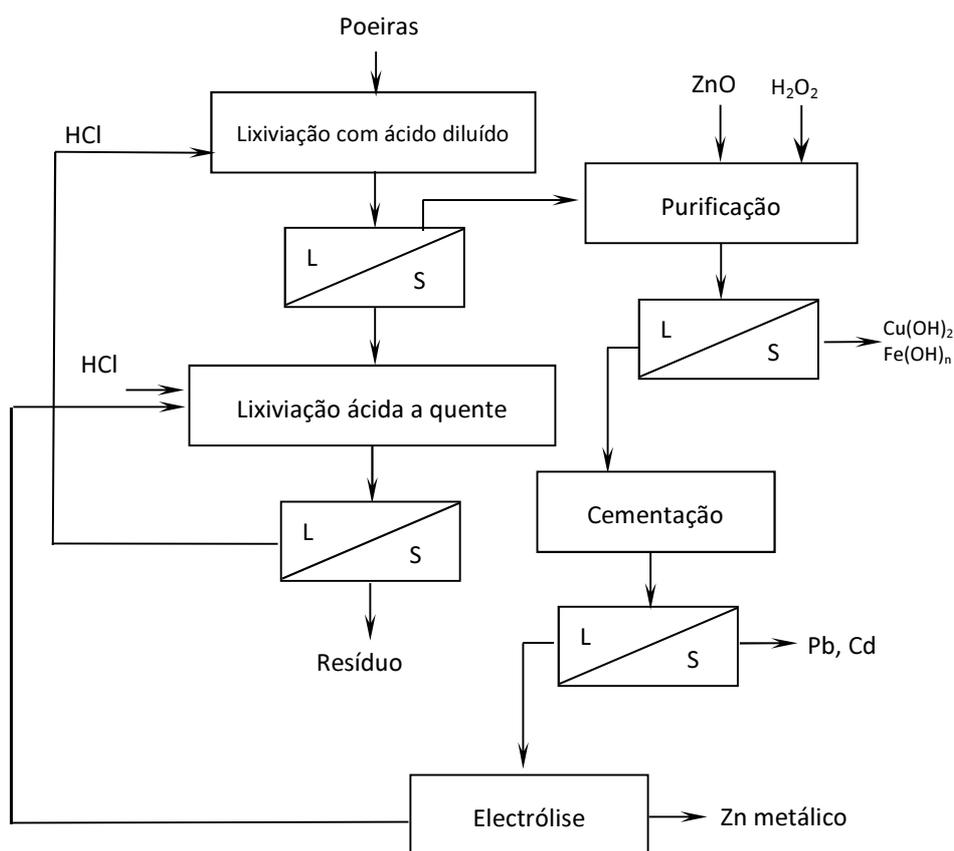


Figura 2.5 – Fluxograma representativo de um processo de tratamento das poeiras por lixiviação com ácido clorídrico em duas etapas [56].

A segunda lixiviação com ácido clorídrico a quente, lixivia a parte do zinco que ficou na forma de ferrite de zinco no resíduo da primeira lixiviação. Nesta fase tem de se tentar maximizar a lixiviação do zinco, evitando uma dissolução maciça do ferro, através do controlo da razão molar ácido/poeiras, a qual se deve manter entre 4-6. Os ensaios de lixiviação a poeiras com 52% de zinco na forma de ferrite, com ácido a 2 M, relação sólido/líquido de 1/10 durante 1 h a 90°C, originaram um resíduo com menos de 1% em zinco.

O lixiviado proveniente da segunda lixiviação apresenta baixo pH e alto teor em cloretos, sendo utilizado para lixiviar poeiras frescas. O ferro da solução pode ser removido por arejamento da solução, oxidando o Fe(II) a Fe(III), adicionando-se, por sua vez, na mesma etapa óxido de zinco ou carvão activado para remoção de alguma matéria orgânica. Após esta etapa, o chumbo, o cobre e o cádmio, são retirados da solução por cementação com pó de zinco. A solução purificada é então encaminhada para uma célula electrolítica, ocorrendo no cátodo a deposição de zinco metálico.

Outro processo de lixiviação da ferrite de zinco com ácido clorídrico foi desenvolvido por Sarka, Juraj e Dalibor, utilizando as potencialidades da radiação micro-ondas [66].

Neste caso estudaram a influência da concentração em ácido (0,1 – 0,5 M), da temperatura (70-280°C), e do tempo, na lixiviação de ferrite de zinco sintética, mantendo constante a relação sólido/líquido (1/50).

Dos ensaios realizados no forno micro-ondas, extraíram 93% do zinco ao fim de 100 minutos utilizando ácido a 0,3 M e uma temperatura de 260°C, e somente cerca de 2% do ferro presente (3 g/L). Com este estudo comprovaram que a razão $\text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{FeCl}_3$ aumenta com o aumento da temperatura.

Os processos desenvolvidos com ácido clorídrico em relação aos que utilizam ácido sulfúrico apresentam como vantagens:

- Não existe a necessidade de eliminar os cloretos presentes nas poeiras;
- Elementos tóxicos como o chumbo e o cádmio são removidos das poeiras como cloretos solúveis;
- Não existe a necessidade de precipitar o ferro como jarosite;
- A filtração num sistema de cloretos é mais fácil do que num sistema de sulfatos;
- Na electrólise não é necessário uma diferença de potencial tão elevada, uma vez que os cloretos apresentam uma condutividade superior à dos sulfatos.

E como principais desvantagens:

- Formação e libertação de cloro durante a etapa de electrólise, em vez de ácido clorídrico;
- Necessidade de utilizar ânodos mais resistentes à corrosão do que os utilizados no processo convencional de electrólise em meio sulfato;
- Corrosão mais significativa em todo o circuito.

Um processo desenvolvido para minimizar a libertação de cloro utiliza uma membrana catiónica a separar o compartimento anódico do catódico. Como no compartimento anódico circula como anólito uma solução de ácido sulfúrico, a formação de cloro no ânodo é minimizada, ocorrendo preferencialmente a formação de oxigénio [67,68].

LIXIVIAÇÃO COM ÁCIDO ACÉTICO

Processo UBC – Chaparral

Em 1986, a empresa Chaparral Steel em colaboração com a Universidade British Columbia, desenvolveu um processo de descontaminação e recuperação de zinco das poeiras do forno de arco eléctrico produzidas pela Midlothian no Texas [68,69].

O processo desenvolvido é um processo hidrometalúrgico que combina uma série de etapas, desde a lavagem das poeiras para remoção de cloretos, lixiviação do óxido de cálcio com ácido acético fraco, até à precipitação do zinco como carbonato básico, precedido por lixiviação em meio amoniacal. O fluxograma representativo do processo UBC – Chaparral está representado na Figura 2.6.

Numa primeira fase, removem-se os cloretos solúveis em água, tais como o cloreto de sódio, de potássio e de cálcio. Se existirem nas poeiras cloreto de chumbo e de zinco estes podem ser removidos por hidrólise em presença de óxido de cálcio livre. O óxido de cálcio livre é posteriormente lixiviado em meio de ácido acético, em condições de não lixiviabilidade do zinco, chumbo e cádmio. Se existir no lixiviado algum chumbo e/ou cádmio, a solução é purificada por cementação com a adição de pó de zinco. De modo a regenerar a solução de ácido acético utilizada na lixiviação do óxido de cálcio presente nas novas poeiras, retira-se o cálcio lixiviado (presente na forma de CaAc_2) do circuito, através da sua precipitação como gesso (sulfato de cálcio hidratado) por adição de ácido sulfúrico. A presença de chumbo nesta

fase do processo, prejudicaria a sua comercialização, já que o chumbo co-precipitava juntamente com o gesso, tornando-o um resíduo perigoso.

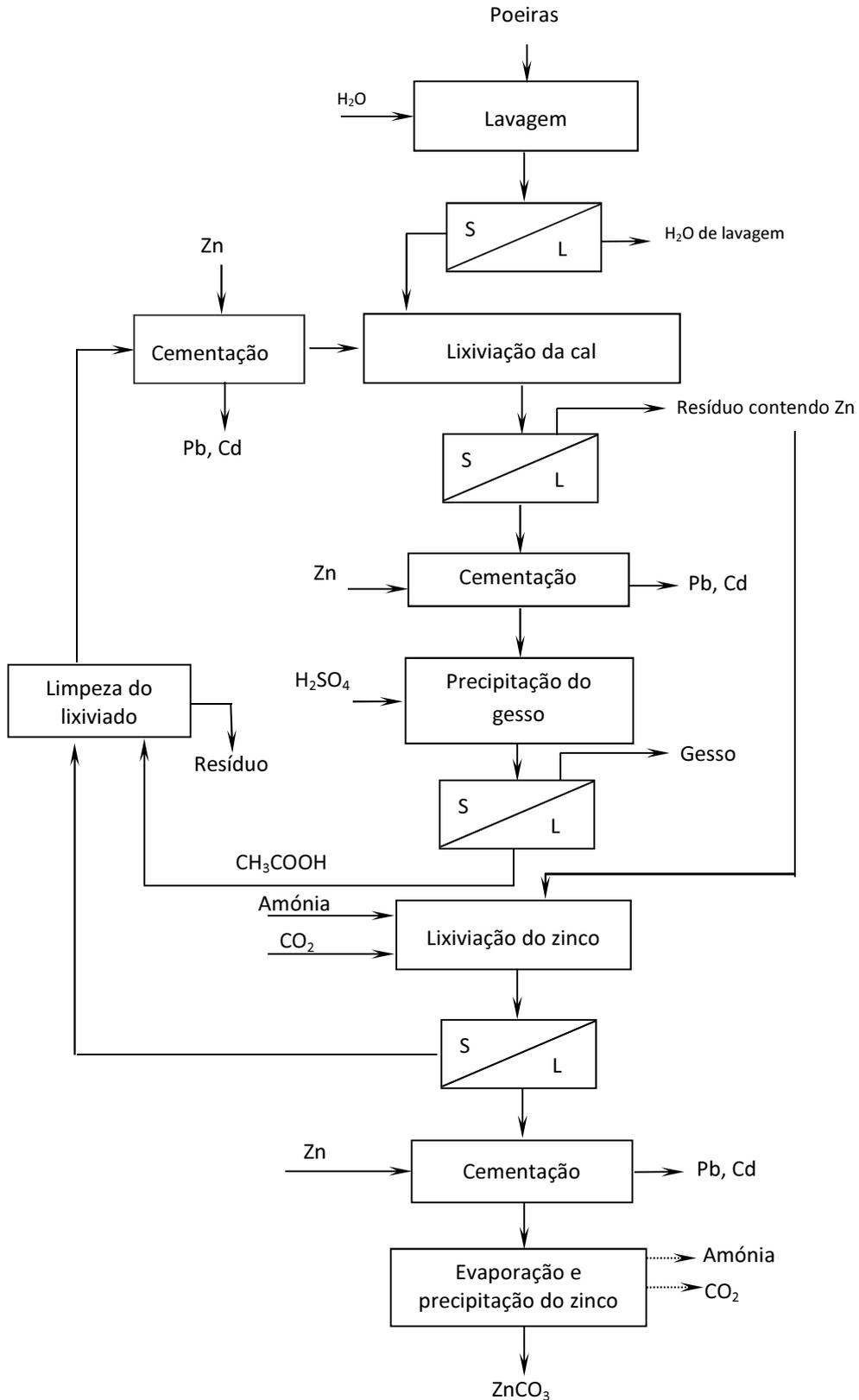
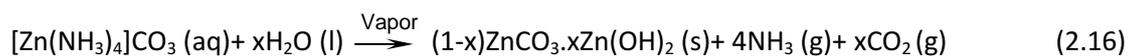
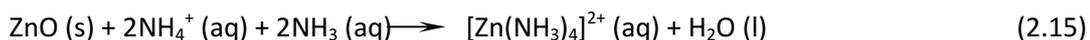
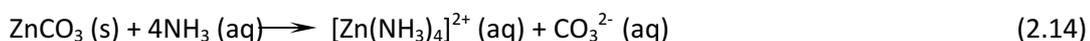


Figura 2.6 – Fluxograma representativo do processo UBC-Chaparral para o tratamento de poeiras [69].

O ferro (II) em meio amoniacal na ausência de oxigénio pode formar o aminocomplexo $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_n]^{2+}$; no entanto nas condições de trabalho deste processo esse complexo ao formar-se é imediatamente oxidado a $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ [70].

Relativamente ao resíduo obtido após a lixiviação do óxido de cálcio, este é constituído principalmente por óxidos de ferro, de zinco, com chumbo e cádmio. O zinco pode ser recuperado por lixiviação com uma mistura de NH_3 (4 M) e $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (0,75 M) através da formação de aminocomplexos. No entanto, se na amostra existir zinco na forma de ferrite ele não é lixiviado, condicionando, deste modo, o rendimento de recuperação deste metal por este processo.

As reacções mais importantes envolvidas na etapa de lixiviação do zinco em meio amoniacal e da sua precipitação são as seguintes:



Tipicamente, com este processo obtém-se uma recuperação de zinco na ordem dos 55-60%, dependendo em larga medida do teor de zinco na forma de ferrite. O zinco recuperado pode ser encaminhado para uma empresa de produção de zinco, ou ser comercializado directamente. O cimento de chumbo, e de cádmio (80-85% de recuperação), podem ser igualmente comercializados como subprodutos para as empresas de produção desses metais. Relativamente ao cálcio, consegue-se recuperar praticamente todo (95-100%) como carbonato de cálcio hidratado ou como gesso.

Lixiviação com ácido acético concentrado

Além do processo UBC-Chaparral foi desenvolvido outro processo que utiliza ácido acético como meio lixiviante na descontaminação das poeiras do forno de arco eléctrico. A diferença fundamental está na utilização de ácido acético concentrado, para lixiviar parte dos elementos indesejáveis das poeiras, seguido de reciclagem do resíduo no forno, para recuperação do ferro (contido como óxido e como ferrite de zinco) [68].

O esquema processual deste tratamento de descontaminação e recuperação dos metais está representado na Figura 2.7.

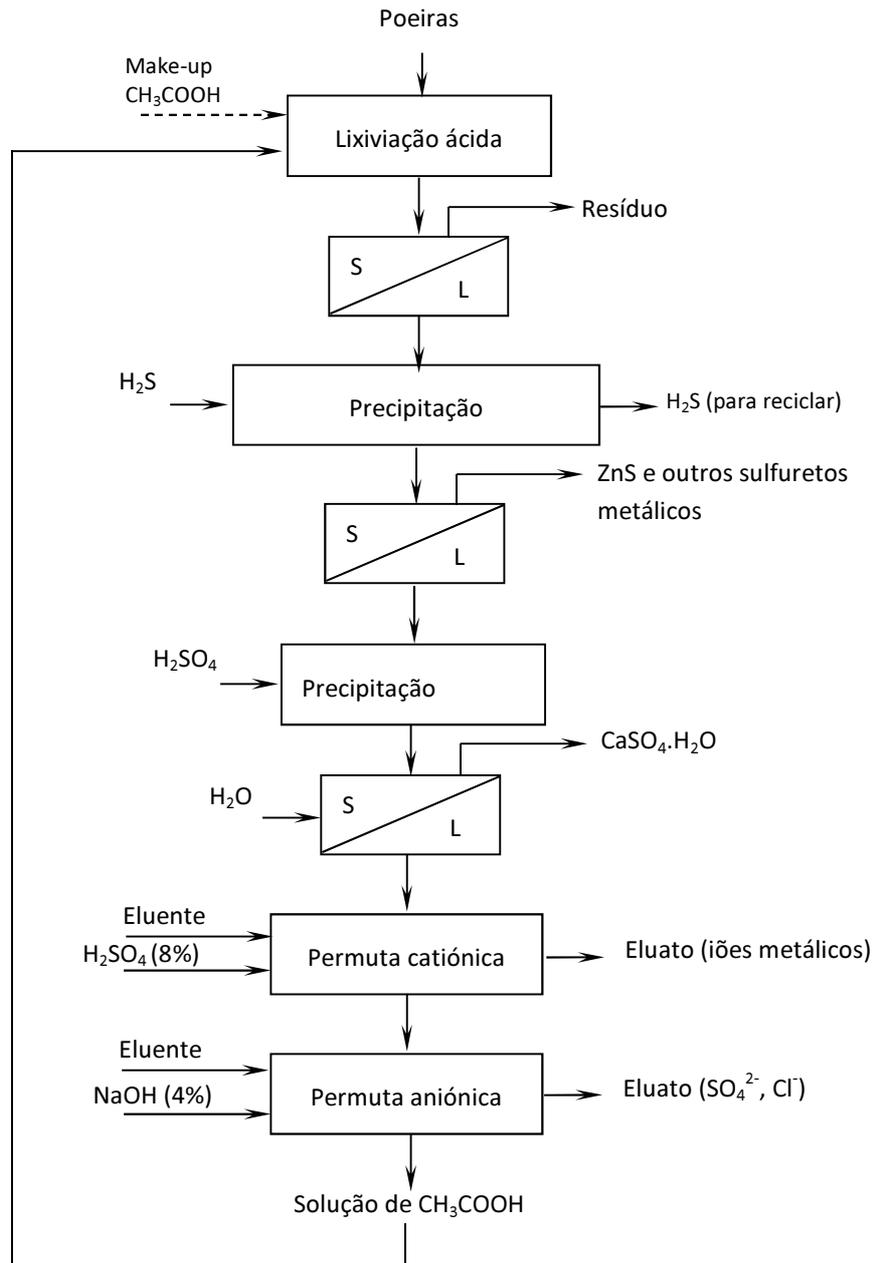


Figura 2.7 - Fluxograma representativo de um processo de tratamento de poeiras por lixiviação com ácido acético [68].

Neste processo as poeiras são lixiviadas com ácido acético 3 M, à temperatura ambiente durante meia hora. O resíduo gerado é separado por filtração, lavado, peletizado e reciclado no forno de arco eléctrico com recuperação do ferro que fica incorporado no aço. A parte do zinco e do chumbo, que não foi lixiviada e se manteve no resíduo a reciclar, é volatilizada nessa operação, sendo recolhida novamente nas poeiras a tratar.

O ácido acético concentrado lixiviou a maior parte do zinco, do chumbo, do cálcio, do cobre, do sódio, do potássio e algum ferro. Esta etapa de lixiviação tem como função principal, descontaminar as poeiras por eliminação do zinco e do chumbo, os quais dificultariam a reciclagem directa das poeiras. Para que este processo seja minimamente viável em termos processuais e económicos é necessário tentar recuperar os metais presentes no lixiviado numa forma comercializável, e regenerar o ácido acético para reutilização.

O zinco, o chumbo, o cádmio e o cobre são recuperados do lixiviado sob a forma de sulfuretos, fazendo passar pelo filtrado um fluxo de sulfureto de hidrogénio. Apesar do ferro precipitar em presença do sulfureto de hidrogénio a formação do sulfureto de ferro é mais lenta e como tal, é possível, através do controlo do fluxo de adição do sulfureto de hidrogénio uma relação de precipitação Zn/Fe elevada. O zinco assim obtido, pode ser encaminhado para empresas produtoras de zinco secundário.

Após a precipitação dos sulfuretos metálicos, o lixiviado é constituído por acetatos e cloretos de cálcio, magnésio, sódio, potássio e ferro. O cálcio é separado como gesso, por adição de ácido sulfúrico, podendo ser comercializado após remoção do ácido livre (acético) e das impurezas solúveis por simples lavagem com água.

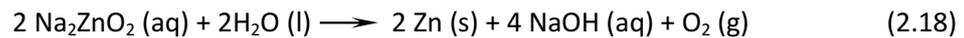
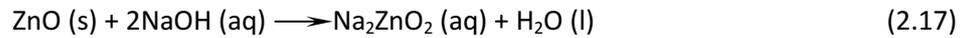
O filtrado após a precipitação do gesso é submetido a uma permuta catiónica, onde são retirados 75% dos catiões, seguindo-se uma permuta aniónica, que retém 90% dos aniões (SO_4^{2-} e Cl^-), à excepção do ião acetato. Deste modo, o ácido acético é regenerado e reciclado para a etapa de lixiviação. A resina catiónica é posteriormente regenerada com ácido sulfúrico, e a aniónica com hidróxido de sódio.

LIXIVIAÇÃO COM HIDRÓXIDO DE SÓDIO

Todas as alternativas hidrometalúrgicas propostas que demonstraram ter uma elevada recuperação de zinco, nomeadamente a lixiviação com ácido sulfúrico, têm como desvantagem o elevado consumo de ácido, no caso das poeiras contendo cal, aliado à co-lixiviação do ferro. Como alternativa surgiu a lixiviação com hidróxido de sódio, que demonstrou, em alguns casos, ser um processo com um rendimento de lixiviação do zinco na ordem dos 50-70% com baixa solubilização do ferro.

No entanto este processo requer concentrações elevadas de hidróxido de sódio e o zinco presente na forma de ferrite de zinco é difícil de reagir, sendo por vezes necessário um processo pirometalúrgico intermédio, para destruir a estrutura da ferrite de zinco [58].

Em 1970, em New Jersey, foi construída uma instalação piloto para tratamento de poeiras por lixiviação do zinco e do chumbo, com soluções concentradas de hidróxido de sódio. O chumbo era reciclado por cementação com pó de zinco, enquanto a solução purificada de zinco ia para electrólise em meio alcalino, obtendo-se zinco metálico de elevada pureza, e regenerando-se o hidróxido de sódio de acordo com as reacções [26,71].



Esse processo foi abandonado por motivos de ordem processual e económica. Mais tarde, em 1986, foi construída em França uma instalação com o mesmo princípio, a qual foi desmantelada pouco tempo depois [26].

Resultados publicados por Antrekowitsch [30], demonstraram que a lixiviação do zinco em hidróxido de sódio é praticamente independente do tempo de lixiviação (tempo máximo 1 h). No entanto, apesar da lixiviação ser praticamente instantânea, o seu rendimento é dependente da concentração de hidróxido de sódio utilizada. Para lixiviar todo o zinco presente na forma de óxido é necessário uma quantidade de lixiviante em excesso, porque só uma pequena quantidade deste (cerca de 20%) é que é efectivamente utilizada na formação do Na_2ZnO_2 , ficando a restante livre na solução lixiviante [30]. Por outro lado, não é significativa a influência da temperatura na solubilidade do zinco em hidróxido de sódio.

No entanto, apesar da lixiviação do zinco aumentar com a concentração, o máximo que se deve utilizar é de 6 M, porque acima dessa concentração a solução torna-se muito viscosa e difícil de manusear [72]. Por seu lado, Orham [26], afirma que acima de 10M a velocidade de difusão das espécies diminui drasticamente por causa da viscosidade.

Neste processo, exceptuando o zinco e o chumbo, todos os outros metais ficam no resíduo. Deste modo, a fase de purificação do lixiviado para posterior recuperação do zinco por electrólise é muito mais simples do que nos outros processos hidrometalúrgicos.

Vários investigadores verificaram que em termos de rendimento de lixiviação do zinco, este está condicionado pelo teor de zinco na forma de ferrite, ou seja, o hidróxido de sódio não tem capacidade de destruir a ferrite de zinco e, conseqüentemente, somente o zinco presente na forma de óxido de zinco é lixiviado.

No entanto investigações efectuadas por A.J.B. Dutra [72], demonstraram que para uma concentração de 6 M a 90°C depois de se atingir um patamar ao fim de 2 h (por volta dos

50-60% de zinco), o rendimento de lixiviação do zinco volta a aumentar, atingindo os 74% ao fim de 4 h. Este facto pode dever-se à libertação de algum zinco encapsulado na matriz ou mesmo à destruição de ferrite de zinco.

Outro método testado foi a lixiviação em autoclave, usando a mesma concentração de hidróxido de sódio, com temperaturas que variaram entre 120 e 200°C, tendo observado que a temperatura não influencia a lixiviação do zinco (50-52%), ocorrendo mesmo uma diminuição do rendimento a partir das 3 h, devido possivelmente à precipitação do zinco lixiviado como ferrite de zinco.

Com o objectivo de tornar instável a estrutura da ferrite de zinco as poeiras foram submetidas a um pré-tratamento em micro-ondas durante 2 minutos, atingindo temperaturas na ordem dos 600-700°C. Após este tratamento as poeiras foram lixiviadas com hidróxido de sódio 6 M a 90°C, não conseguindo lixiviar mais de 60% do zinco presente. Uma das explicações para a utilização do micro-ondas não ter melhorado o rendimento de lixiviação do zinco, é o facto do tempo de aquecimento ter sido suficiente para sinterizar parcialmente as poeiras, mas insuficiente para induzir a destruição das ferrites [72].

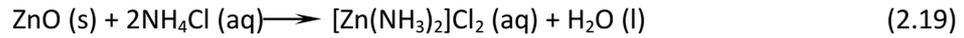
Apesar das vantagens em termos de simplificação do processo, o resíduo da lixiviação com hidróxido de sódio, pode continuar a ser considerado um resíduo perigoso, se as poeiras na sua composição contiverem metais pesados.

PROCESSO EZINEX

O processo Ezinex foi desenvolvido pela empresa Engitec Impianti, S.P.A de Milão, para recuperar zinco contido em materiais [38,73,74], e baseia-se na formação de cloroaminocomplexos, com recuperação posterior do zinco por electrólise, e do chumbo, do cobre e do cádmio por cementação.

Este processo foi implementado industrialmente em Ferriere Nord em Osoppo, tendo sido tratadas no primeiro ano (1996) cerca de 10 mil toneladas de poeiras do forno de arco eléctrico e após um ano e meio de funcionamento já tinham sido tratadas 16 mil toneladas.

A recuperação do zinco inicia-se com a sua lixiviação em meio de cloreto de amónio durante 1 h a 70-80°C [38]. Em presença deste agente complexante, segundo os autores, o zinco inicialmente na forma de óxido passa para a solução como cloroaminocomplexo, segundo a seguinte reacção:



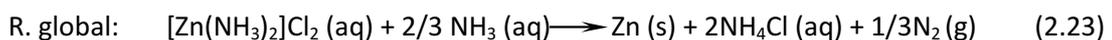
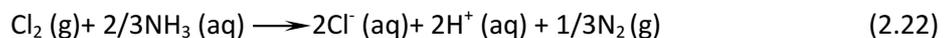
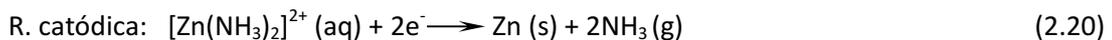
Outros metais como o cobre, o cádmio e o níquel reagem com o lixiviante segundo o mesmo mecanismo, enquanto que o chumbo fica na solução como complexo por acção do ião cloreto.

Após a filtração, o lixiviado de zinco contaminado com metais pesados solubilizados durante a etapa de lixiviação, é purificado por cementação do chumbo, do cobre e do cádmio através da adição de pó de zinco.

A solução de cloroaminocomplexos de zinco é submetida a uma electrólise para a obtenção de zinco metálico. Inicialmente a electrólise efectuava-se numa célula com membrana catiónica para minimizar a formação e libertação de cloro com ânodos de titânio e cátodos de grafite. No entanto, devido aos elevados custos operacionais envolvidos no processo, a empresa Engitec Impianti estudou a hipótese de realizar a electrólise em célula aberta. Através de investigações sobre o mecanismo das reacções envolvidas verificou-se a ocorrência de uma outra reacção anódica, que permitia a deposição de zinco em meio clorídrico sem a libertação de cloro. Esta descoberta reduziu drasticamente o investimento e os custos operacionais envolvidos nesta etapa do processo, o que o torna economicamente viável.

No ânodo ocorre a oxidação do cloreto de amónio a azoto; o ião cloreto actua como um catalisador na reacção de oxidação da amónia dando origem à formação e libertação de azoto. Deste modo, o gás libertado é o azoto e não o cloro, como acontece nos outros processos de electrólise do zinco em meio cloreto.

As reacções envolvidas na etapa de electrólise são [38]:



Neste processo consegue-se regenerar o cloreto de amónio e recirculá-lo para a fase de lixiviação após purga. A purga evita a acumulações de impurezas (sódio e potássio) no circuito.

Este processo tem como vantagens:

- A condutividade da solução ser quatro vezes superior relativamente à do processo tradicional de electrólise em meio sulfato, reduzindo-se deste modo significativamente a energia necessária;
- As impurezas do electrólito não afectam tanto o rendimento da corrente como no caso do processo tradicional.

O zinco obtido por este processo apresenta uma pureza elevada, podendo ser vendido para empresas de galvanização. Os outros subprodutos, como o cimento de chumbo gerado durante a purificação da solução antes da electrólise contém cerca de 80-90% de chumbo, podendo ser escoado como matéria-prima para a fundição de chumbo. O resíduo final pode ser depositado em aterro, ou reciclado no forno de arco eléctrico, para tentar recuperar algum zinco presente na forma de ferrite de zinco.

LIXIVIAÇÃO COM CARBONATO DE AMÓNIO

Como foi anteriormente referido, o zinco presente nas ferrites (espinelas) só é libertado após a redução das mesmas por processos pirometalúrgicos, ou no caso hidrometalúrgico, utilizando condições drásticas, tais como concentrações elevadas de ácido e altas temperaturas.

R. L. Nyirenda, E. M. L. Peek e G. Van Weert, tentaram maximizar a quantidade de zinco recuperado conjugando o processo hidrometalúrgico com o pirometalúrgico. Deste modo testaram um processo de lixiviação em meio amoniacal (carbonato de amónio) sobre poeiras reduzidas com monóxido de carbono. Após a redução com monóxido de carbono o zinco fica na forma de óxido de zinco, passível de ser lixiviado, e o ferro na forma metálica e de wustite (FeO) [75].

Após a redução das ferrites de zinco, a lixiviação do zinco em meio amoniacal aumenta, existindo a possibilidade de uma co-lixiviação do ferro. Isso acontece porque a presença de zinco desestabiliza a wustite, causando expansões na sua estrutura cristalina; deste modo a solução de carbonato de amónio consegue atacá-la, lixiviando não só o zinco mas também parte do ferro da wustite [75].

Resultados experimentais demonstraram que a co-lixiviação do ferro nas condições de redução das poeiras não pode ser evitada, porque a fase da wustite contém zinco que só pode ser lixiviado quando o ferro é dissolvido.

Além da impossibilidade de lixiviar o zinco presente na forma de espinelas em meio de carbonato de amónio, existe a dificuldade de recuperar (lixiviar) o chumbo nestas condições. Contudo esse facto pode ser ultrapassado por lixiviação do resíduo (após lixiviação com carbonato de amónio) com outro lixiviante como por exemplo o ácido acético [69].

Ensaio de lixiviação com soluções contendo 134 g/L de NH_3 e 105 g/L de CO_2 a 50°C realizados sobre poeiras não reduzidas e reduzidas, demonstram que a lixiviação do zinco aumenta de 59% para 88%, no caso das poeiras reduzidas. No entanto, apesar do aumento substancial da lixiviação do zinco a sua selectividade relativamente ao ferro diminui drasticamente, verificando-se um aumento da co-lixiviação do ferro de 4% para 60% (quando se passa da lixiviação das poeiras tal e qual para as poeiras reduzidas).

Este facto inviabiliza em parte este processo de redução das poeiras com monóxido de carbono, visto a co-lixiviação do ferro dificultar a posterior recuperação do zinco. No entanto, se a lixiviação se realizar a temperaturas elevadas ($> 60^\circ\text{C}$), o complexo formado em meio amoniacal ($[\text{FeCO}_3(\text{NH}_4)_2]\text{CO}_3$) decompõe-se precipitando sobre a forma de siderite (FeCO_3), enquanto o complexo formado com o zinco ($[\text{Zn}(\text{NH}_3)_n]\text{CO}_3$) se mantém estável.

Como em quase todos os processos hidrometalúrgicos a viabilidade deste processo depende em larga medida do teor de zinco presente na forma de óxido. Se existir uma elevada quantidade de zinco como ferrite é necessário libertar esse zinco por redução da ferrite, não sendo na maior parte das vezes o aumento da recuperação do zinco suficiente para cobrir os custos envolvidos na redução das poeiras.

Capítulo 3

PILHAS DOMÉSTICAS ESGOTADAS

3.1. PILHAS PORTÁTEIS: MERCADOS E APLICAÇÕES

As pilhas e baterias são células electroquímicas que convertem energia química em energia eléctrica. A energia química é acumulada, e depois transformada, devido à diferença entre os potenciais químicos (designados neste caso de potenciais de eléctrodo) de duas espécies químicas com tendência para se oxidar e reduzir. Essas espécies constituem os eléctrodos: o ânodo ou material anódico (eléctrodo negativo), onde se processa a reacção de oxidação, que fornece electrões ao circuito exterior; e o cátodo ou material catódico (eléctrodo positivo) onde se processa a reacção de redução, que recebe os electrões provenientes do circuito exterior. Entre os dois eléctrodos existe um electrólito, um condutor iónico como um sal, um ácido ou uma base, que permite fechar o circuito, através de condução iónica.

Existem dois grandes grupos de células: as primárias ou simplesmente pilhas, que não são recarregáveis, utilizando toda a sua capacidade até esta estar esgotada; as secundárias, baterias ou acumuladores, que são recarregáveis, as quais após esgotada a sua capacidade podem ser recarregadas e reutilizadas num elevado número de ciclos de carga/descarga.

Uma célula electroquímica deverá possuir um conjunto de características de que se destacam (a) uma tensão de descarga suficientemente elevada, com perfil em patamar; (b) uma capacidade (quantidade de electricidade) elevada e subsequentemente uma densidade de energia/potência também elevadas; (c) um tempo de retenção de carga (tempo em repouso sem perda de capacidade) elevado; (d) manutenção inexistente ou mínima; (e) formas, pesos e dimensões apropriados para as aplicações desejadas; (f) características de robustez mecânica, segurança e fiabilidade; (g) custo e toxicidade baixos.

Os principais sistemas electroquímicos existentes no mercado, para células do tipo portátil (ou também designadas de domésticas), são apresentados na Tabela 3.1. As células primárias são

principalmente utilizadas em utensílios de uso doméstico, brinquedos e pequenos electrodomésticos. As células secundárias têm aplicações mais restritas, também em equipamentos portáteis mas mais relacionados com as áreas da informática e telecomunicações móveis. As baterias de chumbo-ácido são apresentadas na tabela apenas para efeitos comparativos, porque não são utilizadas em aplicações do tipo portátil.

Tabela 3.1 – Classificação das pilhas e baterias por sistemas electroquímicos e respectivas características [76].

Sistema electroquímico	Ânodo	Cátodo	Electrólito	Outras características	Aplicações	Formas mais comuns
Células Primárias						
Zn-MnO ₂ (Salinas)	Zn	MnO ₂	ZnCl ₂ NH ₄ Cl	Baixo Custo Grande variedade de dimensões	Brinquedos, equipamentos portáteis, etc.	Cilíndricas
Zn-MnO ₂ (Alcalinas)	Zn	MnO ₂	KOH	Custo moderado Aplicáveis em descargas de elevada velocidade e a baixa temperatura		Cilíndricas Botão
Óxido de Mercúrio	Zn	HgO	KOH NaOH	Dispendiosa Utilização em declínio	Instrumentos médicos, equipamento fotográfico, sensores	Botão Cilíndricas
Óxido de Prata	Zn	Ag ₂ O	KOH NaOH	Dispendiosa		Sistemas auditivos, equipamento fotográfico, relógios
Zinco-Ar	Zn	O ₂ (ar)	KOH	Baixo custo Dependente do ambiente exterior	Sistemas auditivos e outras aplicações especiais	Botão
Lítio ¹	Li	MnO ₂	Sal em Solvente orgânico	Custo competitivo		Calculadoras, comandos, equipamento fotográfico

¹ Existem vários tipos de pilhas de lítio, apresentando-se apenas o exemplo que corresponde ao tipo mais utilizado.

² MH = hidreto metálico, sendo M normalmente uma liga, por exemplo LaNi₅ (tipo AB₅) ou TiZrVNi (tipo AB₂).

Tabela 3.1 – Classificação das pilhas e baterias por sistemas electroquímicos e respectivas características (cont.) [76].

Sistema electroquímico	Ânodo	Cátodo	Electrólito	Outras características	Aplicações	Formas mais comuns
Células Secundárias ou Acumuladores						
Pb-ácido	Pb	PbO ₂	H ₂ SO ₄	Baixo custo	Instrumentos portáteis, equipamento electrónico	Cilíndricas
				Grande utilização		Prismáticas
Ni-Cd	Cd	NiOOH	KOH	Tensão em patamar	Instrumentos portáteis, equipamento electrónico e energia de emergência	Cilíndricas
				Boa robustez		Botão
				Potencial toxicidade		Prismáticas
NiMH	MH ²	NiOOH	KOH	Elevado custo	Equipamentos electrónicos e portáteis	Cilíndricas
				Boa robustez		Botão
Iões Lítio	Li _x C	Li _{1-x} MO ₂	Sal em solvente orgânico	Excelente tensão e capacidade eléctrica	Equipamentos electrónicos e portáteis	Cilíndricas
				Elevado custo		
				Tensão em declive		
Zn-MnO ₂ recarregáveis	Zn	MnO ₂	KOH	Baixo custo	Equipamentos electrónicos e portáteis	Cilíndricas
				Boa capacidade de retenção		
				Ciclo de vida limitado		

¹ Existem vários tipos de pilhas de lítio, apresentando-se apenas o exemplo que corresponde ao tipo mais utilizado.

² MH = hidreto metálico, sendo M normalmente uma liga, por exemplo LaNi₅ (tipo AB₅) ou TiZrVNi (tipo AB₂).

Quanto às formas e tamanhos (Figura 3.1 e Tabela 3.2), destacam-se as formas cilíndricas, prismáticas e de botão. As formas cilíndricas são as mais comuns, sendo o tamanho AA (também designado de mignon) o mais usado no mercado [77]. Não são indicadas outras formas de baterias, nomeadamente as do tipo prismático achatado usadas em telecomunicações móveis, compostas no interior por séries de pequenas células, por não terem dimensões padrão.

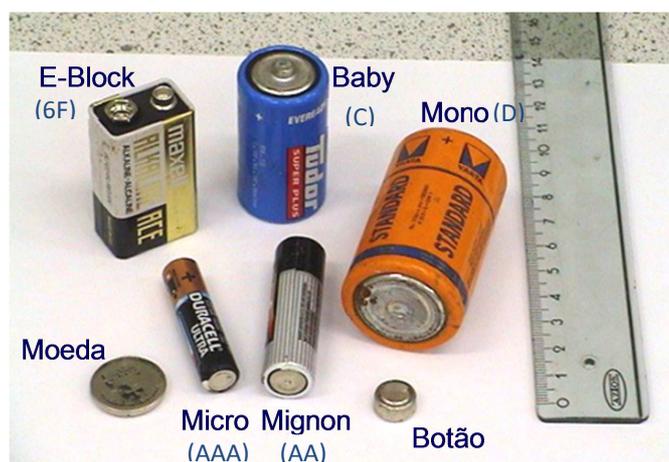


Figura 3.1 – Principais formas e tamanhos das pilhas do tipo portátil.

Tabela 3.2 - Classificação das pilhas e baterias do tipo doméstico por formas e tamanhos [78].

Forma	Designações comerciais comuns			Dimensões (mm)	Pesos aprox. (g)	Sistemas electroquímicos
Cilíndrica	Micro	R 03	AAA	$\varphi \times h = 10 \times 44$	10-11	Zn-MnO ₂ (salinas e alcalinas)
	Mignon	R 06	AA	$\varphi \times h = 14 \times 50$	20-23	
	Baby	R 14	C	$\varphi \times h = 26 \times 50$	42-46	Ni-Cd, NiMH
	Mono	R 20	D	$\varphi \times h = 34 \times 61$	90-93	
Prismática	E-Block		6F	$cx \times h = 24 \times 14 \times 48$	34-35	Zn-MnO ₂ (salinas e alcalinas)
Botão	Botão			$\varphi = 20-24$	2.5-4.1	Li
	Botão			$\varphi = 7-11$	0.4-2.5	Hg, Ag, Ni-Cd, Zn-ar

Nota: - Só se consideraram nesta classificação as pilhas e baterias mais comuns no mercado.

- Nas dimensões apresentadas, φ representa o diâmetro, h a altura, c o comprimento e l a largura.

Tem-se verificado nos últimos anos um aumento significativo no consumo de pilhas e acumuladores, a nível mundial, resultado do desenvolvimento e produção de novos produtos eléctricos e electrónicos, principalmente os do tipo portátil. O mercado europeu ultrapassa as 200.000 t/ano de pilhas e acumuladores portáteis, das quais cerca de 70-80% são pilhas dos sistemas Zn-MnO₂ (alcalinas e salinas).

O mercado português ultrapassa as 2.000 t/ano. Recentemente foi publicado um estudo aprofundado sobre os mercados de pilhas e acumuladores portáteis em Portugal [79]. Na Figura 3.2 apresenta-se a evolução da distribuição percentual em peso das pilhas do tipo

doméstico no mercado nacional, onde se destacam as pilhas alcalinas com cerca de 67% e as salinas com 14%, sendo que no conjunto as pilhas de Zinco-Manganês ($Zn-MnO_2$) representam cerca de 80% do mercado. As pilhas alcalinas têm vindo progressivamente a substituir as salinas, por terem maior capacidade e robustez. Quanto às baterias (células recarregáveis), destacam-se as baterias de íões lítio, que têm vindo progressivamente a substituir, em muitas aplicações, as baterias de Níquel-Cádmio e Níquel-Hidretos Metálicos (NiMH), principalmente na informática e nas telecomunicações.

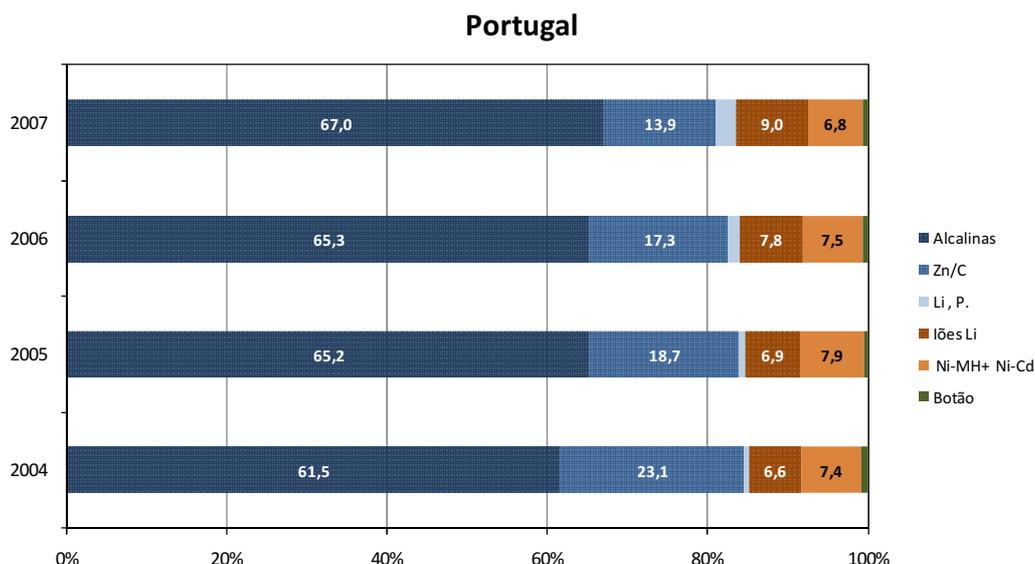


Figura 3.2 – Distribuição percentual em peso das pilhas e baterias portáteis, em Portugal, entre 2004 e 2007 [79].

Em termos quantitativos, a Figura 3.3 apresenta a distribuição do mercado de pilhas (primárias e secundárias) em Portugal [79], até 2008, baseada em dados das entidades aderentes ao SIPAU (Sistema integrado de pilhas e acumuladores usados) verificando-se que o total de pilhas comercializadas é de cerca de 2.600 t/ano, sendo aproximadamente 80% células primárias.

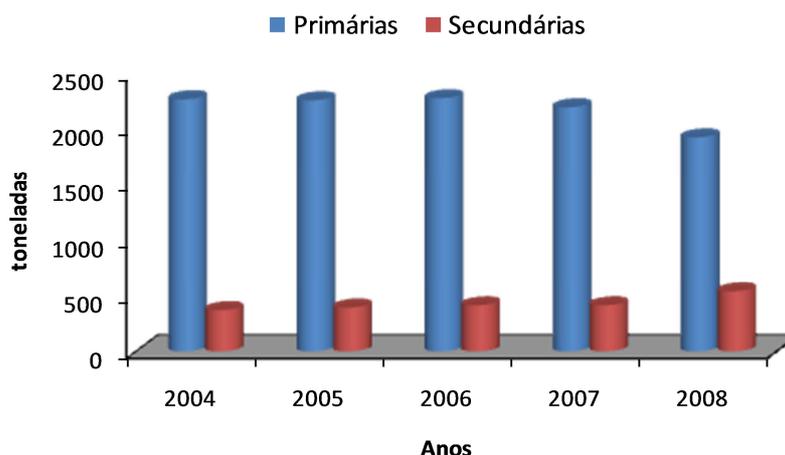


Figura 3.3 – Mercado pilhas e acumuladores em Portugal, segundo dados declarados pelos aderentes ao SIPAU [79].

Pela análise apresentada, as pilhas dos sistemas Zn-MnO₂ constituem a classe mais importante das células electroquímicas portáteis, em termos quantitativos, pelo que a sua correcta gestão em fim de vida, através da reciclagem dos metais contidos, é fundamental. Apesar dos elementos principais que as constituem, o zinco e o manganês, não serem metais considerados muito perigosos, a presença de substâncias corrosivas na sua constituição (substâncias salinas ou bases) podem por si, ou através da lixiviação dos metais contidos, originar efeitos nocivos no ambiente e na saúde pública.

Em Portugal, a gestão em fim de vida das pilhas e acumuladores tem estado a cargo da empresa Ecopilhas. Recentemente, foram atribuídas licenças a outras empresas mas a sua quota de mercado é ainda incipiente. A Ecopilhas tem sido responsável pela gestão das pilhas e baterias, fomentando a sua recolha, através de acordos e protocolos celebrados com autarquias, empresas, zonas comerciais, entre outras. Actualmente, a taxa de recolha é ainda inferior a 30%. Após a recolha processa-se a triagem de alguns tipos de pilhas, realizada por um operador contratado, e posteriormente estas são devidamente acondicionadas e enviadas para fora do País. Em Portugal, não há nenhum tipo de processamento mecânico/físico ou metalúrgico das pilhas e acumuladores portáteis recolhidos.

A gestão de pilhas em fim de vida encontra-se regulamentada por legislação nacional, através do Decreto-Lei n.º 6/2009, de 6 de Janeiro relativa às P&A [80], que transpõe a Directiva n.º 2006/66/CE, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 6 de Setembro de 2006. Nestes

diplomas realça-se a obrigatoriedade de reduzir a quantidade de substâncias perigosas incorporadas, em especial o mercúrio, o cádmio e o chumbo, e definem-se metas para taxas de recolha e reciclagem, destacando-se:

- Taxas mínimas de recolha, em massa, de 25% até 31 de Dezembro de 2011 e 45% até 31 de Dezembro de 2015;
- Taxas mínimas de reciclagem, em massa, dos materiais constituintes de:
 - ✓ 65 e 75%, para as baterias de chumbo-ácido e de níquel-cádmio, respectivamente;
 - ✓ 50%, para outras pilhas e acumuladores.

3.2. CARACTERÍSTICAS DAS PILHAS Zn-MnO₂

As pilhas dos sistemas Zn-MnO₂ baseiam-se nas reacções electroquímicas de oxidação do zinco metálico a Zn(II) e na redução do Mn(IV), na forma MnO₂, a Mn(III) ou Mn(II). A principal diferença entre os dois tipos de sistemas (alcalinas e salinas) é o electrólito, nas primeiras uma solução alcalina de potassa cáustica [81,82], e nas segundas uma solução salina de cloreto de amónio e/ou cloreto de zinco [81]. Estes electrólitos estão embebidos nos materiais dos eléctrodos e no separador polimérico, não aparecendo assim na forma de um líquido separado: por isso, as pilhas designam-se normalmente de “secas”.

Na Figura 3.4 apresentam-se imagens de uma pilha salina desmantelada. O cátodo (contendo o óxido de manganês e grafite) constitui a zona central que contacta com o conector de corrente (haste de carvão) que liga ao borne superior (+) da pilha. Na parte exterior, é envolvido o ânodo na forma de uma folha de zinco (na imagem já deteriorada e oxidada).



Figura 3.4 – Constituição de uma pilha cilíndrica salina do sistema Zn-MnO₂ [76]:

1) Ânodo (folha de Zn); 2) Cátodo (MnO₂ + grafite); 3) Conector de grafite.

A construção de uma pilha alcalina é diferente como se pode observar na Figura 3.5. No interior encontra-se o zinco metálico (ânodo), aqui na forma de uma pasta com grãos do metal embebido em electrólito, que contacta com um conector de aço que liga à parte inferior da pilha (-). Na parte exterior encontra-se o cátodo (MnO₂ com grafite), na forma de uma coroa cilíndrica. Nos dois tipos de pilhas, o material catódico é sempre constituído por um pó compactado de grafite e de óxido de manganês, que se desagrega durante a desmontagem.

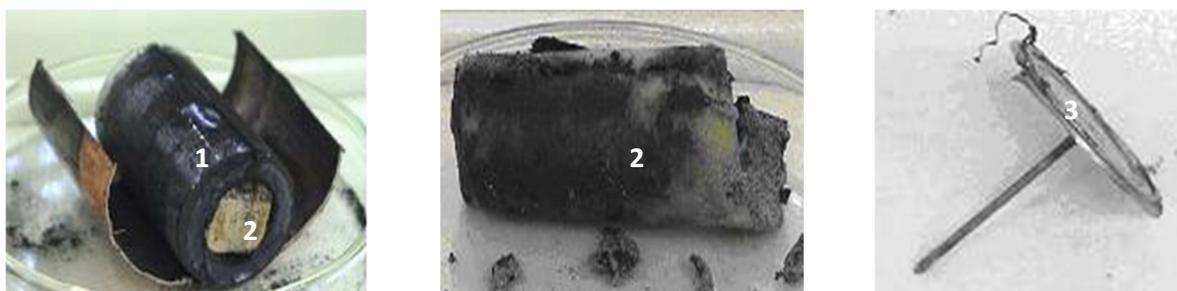
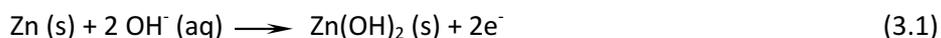


Figura 3.5 – Constituição de uma pilha cilíndrica alcalina do sistema Zn-MnO₂ [76]:

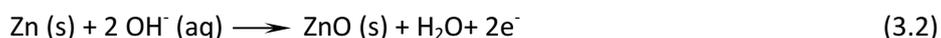
- 1)** Cátodo (MnO₂ + grafite); **2)** Ânodo (zinco metálico em pequenos grãos);
3) Conector de aço.

As reacções de eléctrodo das pilhas de Zn-MnO₂, tanto nas alcalinas como nas salinas, são basicamente semelhantes, embora em casos específicos ocorram outro tipo de reacções paralelas que podem ser mais apropriadas a cada um dos sistemas, às respectivas características da pilha e às condições com que esta foi descarregada.

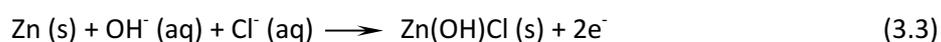
No ânodo de uma pilha alcalina, a reacção de eléctrodo pode simplificar-se pela equação:



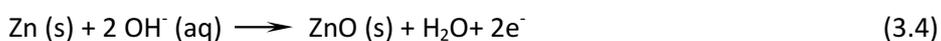
ou



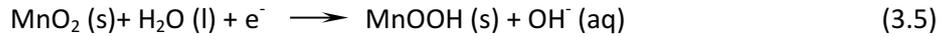
Numa pilha salina, o meio é menos alcalino e a reacção é semelhante mas pode envolver os iões cloreto,



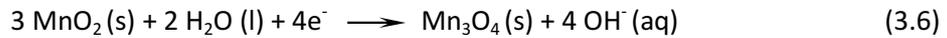
ou



No cátodo de uma pilha alcalina ou de uma pilha salina, as reacções são geralmente do mesmo tipo [83]:



ou



Assim, podemos concluir que o tratamento químico-metalúrgico das pilhas dos sistemas Zn-MnO₂, envolverá reacções com diversos óxidos de zinco e manganês, que deverão ser processados adequadamente de forma a separá-los, produzindo produtos finais de zinco e manganês o mais puros possível.

3.3. RECICLAGEM DE PILHAS Zn-MnO₂

3.3.1 Processos de Tratamento de Pilhas dos Sistemas Zn-MnO₂

Os processos dedicados ao tratamento de pilhas esgotadas dos sistemas Zn-MnO₂ são essencialmente de dois tipos: pirometalúrgicos (ou térmicos) e hidrometalúrgicos (ou por via húmida). Os primeiros a ser implementados foram os de natureza térmica, de que são pioneiros os processos Batrec e Citron, em funcionamento há mais de dez anos. Mais tarde foram desenvolvidos outros processos, nomeadamente os de índole hidrometalúrgica, sendo actualmente bastante competitivos com os primeiros. Na Tabela 3.3 listam-se os principais processos existentes, seguindo-se uma explicação mais detalhada do funcionamento dos mesmos.

Tabela 3.3 – Principais processos de tratamento de pilhas esgotadas dos sistemas Zn-MnO₂.
(Fonte: European Battery Recycling Association)

Processo	País	Capacidade	Tipologia
Redux Recycling GmbH	Alemanha	8000 t/ano	Mecânico/pirometalúrgico
Revatech (Revabat proc.)	Bélgica	10000 t/ano	Mecânico/hidrometalúrgico
Valdi	França	10000 t/ano	Pirometalúrgico / refinação hidrometalúrgica
Recupyl	França	-	Mecânico/hidrometalúrgico
Eurodieuze Industrie	França	3000 t/ano	Mecânico/hidrometalúrgico
Batrec	Suíça	5000 t/ano	Pirometalúrgico (Tecnologia Sumitomo)
Citron	França	130000t/ano(*)	Pirometalúrgico (“Oxyreduction”)
Recytec	Suíça	5000 t/ano	Mecânico / pirólise
Zincex	Espanha	2000 t/ano	Hidrometalúrgico
Erachem Comilog	Belgica	6500 t/ano	Hidrometalúrgico (licença Recupyl)
Fernwärme Wien GmbH	Áustria	3000 t/ano	Pirometalúrgico
G&P Batteries	Inglaterra	1500 t/ano	Mecânico

(*) capacidade correspondente ao tratamento de vários resíduos, incluindo pilhas.

REDUX

No processo Redux as baterias de Zn-MnO₂ são separadas por triagem, sendo então processadas mecanicamente para separar a fracção ferrosa, contendo essencialmente ferro e níquel. O zinco é então recuperado na forma de óxido por pirometalurgia, e a escória resultante pode também ser valorizada.

REVATECH/REVABAT [79,84]

No processamento mecânico são separadas, através de processos físicos, as fracções metálicas (magnética e não magnética), os plásticos e a fracção fina contendo essencialmente os eléctrodos das pilhas e que se designa habitualmente de “black mass”. Esta última fracção é

processada por hidrometalurgia, em meio de ácido sulfúrico, sendo depois recuperados sulfato de zinco ou sulfato misto de zinco e manganês [84], que podem ser usados posteriormente para produzir os respectivos óxidos metálicos ou sais de pureza comercial.

O processo Revatech é representado de uma forma simplificada na Figura 3.6.

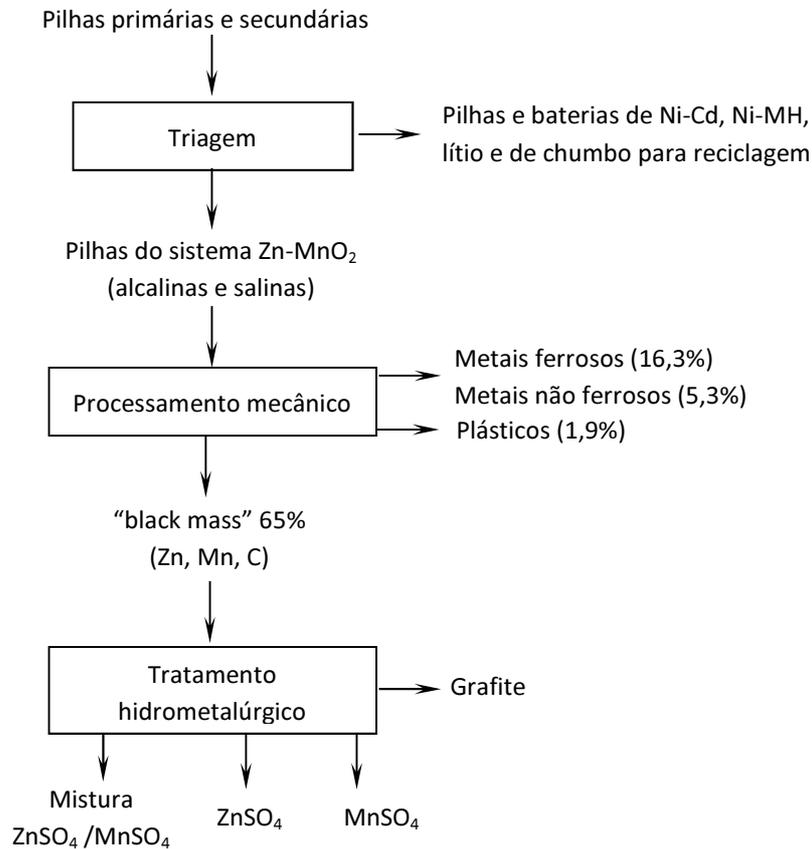


Figura 3.6 - Fluxograma representativo da reciclagem de pilhas do sistema Zn-MnO₂ pelo processo Revatech (adaptado de [79] e [84]).

VALDI

É um processo de fusão em forno de arco e volatilização do zinco (e outros metais em pequenos teores), recuperando-se o zinco na forma do respectivo óxido. Os metais ferro, manganês, níquel e cobre são parcialmente recuperados na forma de uma liga ferrosa para utilização na indústria do aço inoxidável. A escória produzida, contendo ferro e manganês, pode também ser valorizada.

RECUPYL [85,86,87]

O processo original da Recupyl [88] envolvia etapas de fragmentação, separação física, lixiviação e recuperação de Zn e MnO₂ por electrólise simultânea (redução catódica do zinco e oxidação anódica do manganês). O processo actual [85] já não envolve etapas de electrólise. As pilhas são fragmentadas em atmosfera rica em azoto, e procede-se à separação física por crivagem dos materiais grosseiros, que são depois separados magneticamente obtendo-se uma fracção ferrosa e uma fracção plástica. Os finos, contendo os eléctrodos, são lavados em meio alcalino, para remoção dos sais solúveis, e depois lixiviados em meio sulfúrico e redutor para solubilizar os metais [81]. O lixiviado obtido é purificado para remoção de algum mercúrio (caso exista), reagindo seguidamente com carbonato de amónio sendo o manganês recuperado por precipitação na forma de carbonato, o qual poderá posteriormente ser transformado noutras possíveis formas comerciais. A solução contendo o zinco, solúvel neste meio, é evaporada para libertar amónia e neutralizada com CO₂ para precipitar sais de zinco.

BATREC [89,90,91]

O processo Batrec inicia-se com uma pirólise a temperaturas superiores a 700°C [91] para transformação dos materiais plásticos e produção de eventuais fracções combustíveis, e também pela remoção, destilação e recuperação de mercúrio com 99,995% de pureza. O material resultante é então fundido em forno redutor de indução a 1500°C, produzindo-se uma liga de ferromanganês [91] para a indústria do aço, sendo o zinco recuperado a partir dos gases por condensação e produzido na forma metálica. A escória gerada no forno também pode ser valorizada em misturas betuminosas para asfaltos.

Por cada tonelada de pilhas são produzidos 360 kg de liga ferromangânes, 200 kg de zinco, 1,5 kg de mercúrio e 20 kg de escória [92].

Este processo é representado de uma forma simplificada na Figura 3.7.

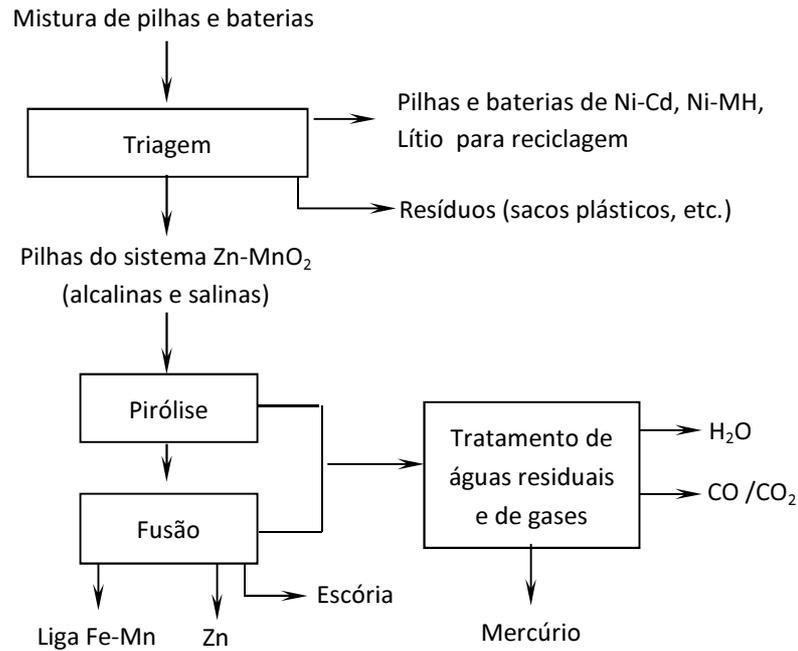


Figura 3.7 - Fluxograma representativo da reciclagem de pilhas do sistema Zn-MnO₂ por via pirometalúrgica, pela empresa Batrec [79,93].

CITRON [87,94,95]

O processo Citron, também de natureza pirometalúrgica, usa uma tecnologia de fusão oxidoreduzora em forno de soleira rotativo [96]. É um processo integrado que trata muitos tipos de resíduos, para além das pilhas (como resíduos de fragmentação automóvel, lamas metálicas, resíduos com mercúrio e resíduos petroquímicos com metais, incluindo catalisadores). Os resíduos são tratados em vários ciclos térmicos no forno, onde se processam sucessivas etapas, nomeadamente a pirólise/combustão selectiva de compostos orgânicos, a recuperação de óxido de zinco a partir dos gases, sendo também o mercúrio recuperado nesta fase e posteriormente destilado. Na fase seguinte ocorre um processo de fusão/redução de metais, produzindo-se ligas de ferromanganês, que seguem para comercialização para as indústrias metalúrgicas. Algum zinco volatilizado nesta fase também se pode recuperar na forma metálica.

Na Figura 3.8 encontra-se representado este processo de tratamento das pilhas do sistema Zn-MnO₂.

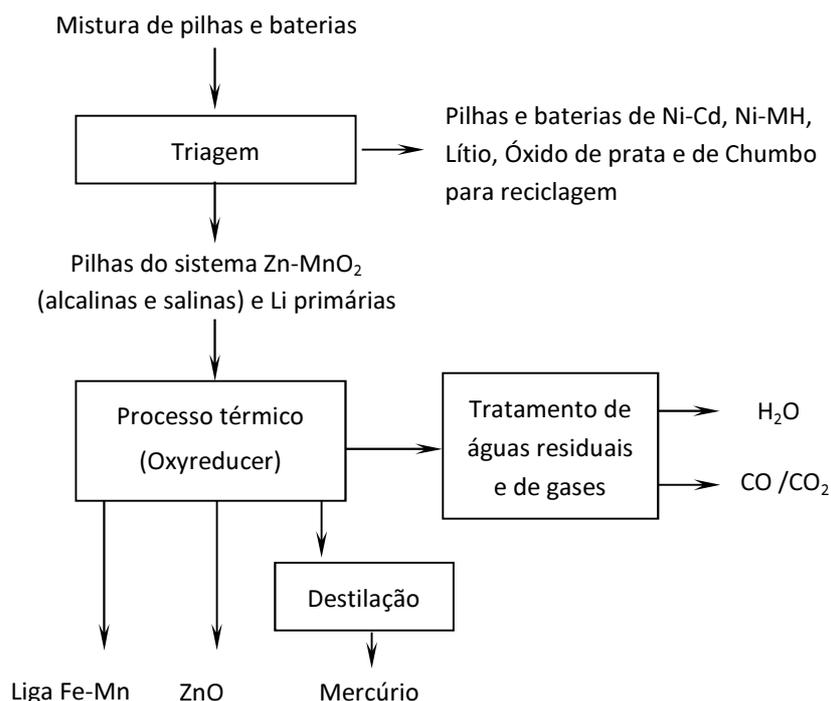


Figura 3.8 - Fluxograma representativo da reciclagem de pilhas do sistema Zn-MnO₂ pela empresa Citron [79,96].

RECYTEC [97]

Este processo foi desenhado inicialmente para permitir a recuperação de metais em formas puras através de um pré-tratamento por pirólise, separação física, lixiviação e deposição electrolítica [98]. Foi posteriormente simplificado devido aos elevados custos, evoluindo para um processo essencialmente de descontaminação das pilhas. Uma etapa inicial de pirólise permite remover e recuperar os materiais plásticos na forma de óleos combustíveis, e desmercurizar as pilhas. Seguem-se etapas de processamento mecânico, nomeadamente fragmentação, crivagem, separação magnética e separação por correntes de indução, produzindo-se 3 fracções grosseiras (aço, zinco-cobre e grafite) e uma pasta fina com os eléctrodos (essencialmente Zn-Mn) que é descontaminada de mercúrio residual num segundo passo térmico, sendo então lavada e enviada para utilização no processo Waelz.

Este processo de tratamento de pilhas é representado de uma forma simplificada na Figura 3.9.

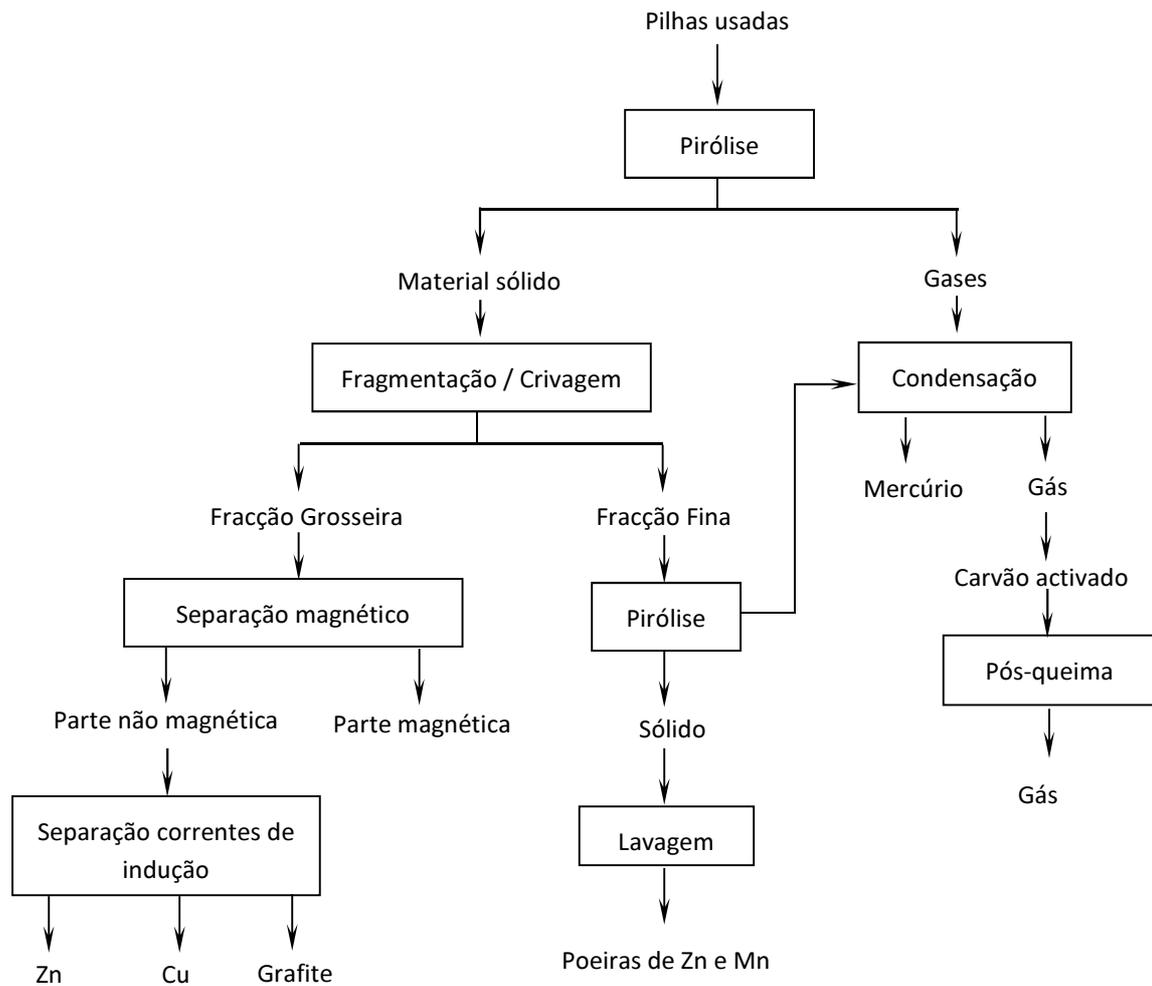


Figura 3.9 – Fluxograma representativo da reciclagem de pilhas do sistema Zn-MnO₂ pelo processo Recytec [92].

EURODIEUZE INDUSTRIE

Este processo trata pilhas de diferentes sistemas, iniciando com uma triagem (mecânica/manual). As pilhas triadas são fragmentadas, seguindo-se depois à separação física dos diferentes materiais (magnéticos, não magnéticos e “black mass”) procedendo-se ao tratamento hidrometalúrgico da última fracção com recuperação de sais metálicos para valorização.

ZINCEX

Este processo espanhol pode ser aplicado a diversos recursos metálicos ricos em zinco, incluindo fontes primárias e secundárias (resíduos) [99,100]. No segundo caso, o processo designa-se habitualmente por “Zincex modificado”, e consiste na lixiviação de óxidos de zinco com ácido sulfúrico, neutralização, extracção com solventes do zinco e produção de zinco electrolítico ou alternativamente de sulfato de zinco por cristalização [101]. Na aplicação deste processo às pilhas Zn-MnO₂ [102,103], que decorreu na Catalunha (Senda Ambiental SA), introduziram-se etapas de processamento físico, como crivagem e remoção de pilhas de botão, fragmentação em atmosfera de azoto, separação física das fracções ferrosas e do plástico, seguida do processo hidrometalúrgico atrás apresentado. Neste processo aplicado às pilhas, o licor de lixiviação (ou lixiviado) é purificado por cementação (remoção de cobre, cádmio, e eventualmente mercúrio) produzindo-se uma solução de sulfato de zinco enviada para refinação electrolítica noutra instalação, e um sal de sulfato de potássio e manganês para utilização como corrector de solos para fins agrícolas.

FERNWÄRME WIEN

Consiste no tratamento térmico a elevada temperatura, em forno rotativo, recuperando-se uma fracção metálica de Zn-Mn nas poeiras para posterior tratamento noutra indústria. O resíduo do forno é então fragmentado e separa-se a fracção magnética que é valorizada na indústria do aço. Esta instalação está integrada num complexo de tratamento térmico de resíduos para onde são enviadas as emissões gasosas do forno.

G&P BATTERIES

O processo consiste na triagem e tratamento mecânico, sendo as várias fracções produzidas enviadas para processamento posterior noutras instalações.

3.3.2. Tratamento de Pilhas Zn-MnO₂ por Processos Metalúrgicos Existentes

Uma alternativa testada e já aplicada na reciclagem de pilhas dos sistemas Zn-MnO₂ são os processos metalúrgicos aplicados a óxidos de zinco [104,105], nomeadamente o processo Waeltz, o processo Imperial Smelting e os fornos de arco eléctrico de produção de ligas de ferromanganês. A utilização destas alternativas tem, contudo, sido alvo de alguma discussão e

mesmo contestação, porque é difícil aferir se a fracção de material efectivamente recuperado das pilhas cumpre o previsto na legislação (50% da massa recuperada), porque as pilhas são apenas uma pequena fracção de todo o material processado nestas instalações. Um outro aspecto que fragiliza esta alternativa é a possível emissão de alguns gases potencialmente perigosos, dado que estas instalações não foram desenhadas originalmente para tratar este tipo de resíduos.

3.3.3. Revisão de Literatura sobre a Reciclagem de pilhas Zn-MnO₂

Têm sido publicados nos últimos anos alguns trabalhos científicos sobre o estudo da reciclagem deste tipo de resíduos. Bernandes *et al.* [105,106] apresentou dois estudos de revisão bibliográfica sobre a reciclagem de baterias, o primeiro mais relacionado com a regulamentação dos sistemas de gestão e o segundo mais focado nos processos e tecnologias. Neste último, são discutidos diversos aspectos como (1) os principais tipos de pilhas e alguns valores dos respectivos mercados, à data; (2) as alternativas de gestão em fim de vida; (3) alguns exemplos de sistemas de recolha; (4) os processos de triagem desenvolvidos, nomeadamente os separadores magnéticos, quer por indução electromagnética (TRIMAG) quer por sensor electrodinâmico (EUROBATRI), os analisadores de imagem e os separadores por raios-X (SORBAREC); (5) o processamento por via pirometalúrgica para os vários tipos de sistemas electroquímicos.

Numa outra revisão [107] são descritos com maior detalhe os vários processos por via hidro e pirometalúrgica aplicados à reciclagem dos diferentes tipos de pilhas e baterias, nomeadamente as baterias de chumbo, níquel-cádmio e Zn-MnO₂, bem como alguns desenvolvimentos, à data, para baterias NiMH e iões-lítio.

Foi estudada a lixiviação da massa dos eléctrodos (“black mass”) de pilhas alcalinas [108], previamente processadas por fragmentação (após arrefecimento criogénico), moagem com moinho de martelos, separação dos eléctrodos por crivagem, secagem, e remoagem em dois passos, o primeiro em moinho de rolos e o segundo em moinho de bolas, resultando um material sólido com granulometria entre 0,35 e 0,15 mm. A lixiviação foi estudada com soluções de ácido sulfúrico (0,5 e 1% v/v) usando duas relações sólido/líquido (S/L) (1/10 e 1/50 g/mL), a 87°C e durante 2 h. Os rendimentos de lixiviação obtidos encontraram-se nas gamas 87-100% para o zinco e 35-44% para o manganês, sendo o efeito dos factores pouco significativo embora positivo em ambos os casos.

Num outro trabalho [109], foi estudada a lixiviação do mesmo tipo de material de eléctrodo, previamente lavado, seco a 100°C e moído, obtido de células secas, e contendo 12,2% Zn e 34,7% Mn, usando soluções 2 M H₂SO₄ e 2 M HCl a 50°C durante 2 h e com relações sólido/líquido (g/mL) desde 1/3 até 1/10. Os rendimentos de lixiviação do zinco variaram entre 60-87% com H₂SO₄ e entre 34-71% com HCl. A lixiviação do manganês foi muito menor, na gama 3-7% para os dois lixiviantes. O estudo da influência da concentração de H₂SO₄ foi também realizado (entre 1 e 4 M), usando a relação S/L de 1/5 tendo-se verificado um ligeiro aumento dos rendimentos com a concentração do ácido, atingindo-se valores de cerca de 90-92% para o zinco e até 8% no máximo para o manganês.

A lixiviação com ácido sulfúrico de mistura de eléctrodos de pilhas alcalinas e salinas foi estudada visando a posterior recuperação do zinco por electrólise [110]. O material usado foi previamente moído a granulometria inferior a 1 mm, lavado com água e seco, contendo após preparação 40% Mn e 11% Zn. Durante a lavagem, para além da remoção dos electrólitos, também se verificou a dissolução da espécie Zn₅(OH)₈Cl₂.H₂O, facto verificado por DRX. Após lixiviação ácida, também se comprovou que a única espécie remanescente no resíduo sólido foi o MnO₂, para além da grafite. Estudou-se o efeito da concentração do ácido (na gama 0,5-2 M), e do tempo (na gama 1-3 h), a valores constantes da densidade de polpa (100 g/L) e da temperatura (80°C), tendo-se conseguido dissolver praticamente todo o zinco mas apenas cerca de 20% do manganês. Neste estudo, o processo de recuperação dos metais envolveu etapas de purificação da solução por precipitação do ferro por neutralização, cementação de vestígios de cobre, níquel e cádmio com pó de zinco. O zinco foi recuperado por electrólise, ocorrendo simultaneamente alguma oxidação catódica do manganês em solução gerando-se pó de óxido de manganês (IV). O resíduo sólido da lixiviação foi calcinado até 900°C produzindo-se óxidos de manganês (Mn₂O₃ e Mn₃O₄) com possibilidade de valorização, segundo os autores.

Também é referido um processo de extracção de zinco e manganês de pilhas esgotadas alcalinas, por lixiviação com ácido sulfúrico e recuperação electroquímica simultânea dos dois metais [111]. As condições optimizadas de lixiviação foram 0,7 M H₂SO₄, 70°C, S/L=1/60 e 4 h de tempo reaccional, permitindo solubilizar 100% do zinco e 40% do manganês. Na operação de electrólise, o zinco metálico deposita-se no cátodo enquanto no ânodo o manganês (II) se oxida a MnO₂ formando um pó que se deposita no fundo da célula.

Um outro processo proposto é uma via mista piro/hidrometalúrgica [112] em que as pilhas (do tipo Zn-C) são fragmentadas e calcinadas a 550°C, gerando uma mistura de óxidos metálicos

(ZnO, Fe₂O₃, MnO₂, PbO e outros óxidos), sendo este sólido oxidado tratado por hidrometalurgia. Utiliza-se meio clorídrico, concluindo-se que a utilização de 4 M em ácido a 80°C permite dissolver cerca de 90% do material sólido das pilhas após 2 horas de reacção. Este trabalho, contudo, não especifica os rendimentos individuais de cada metal. O processo proposto de recuperação do zinco a partir dos licores envolve uma etapa de cementação do chumbo com pó de zinco, seguida de precipitação do ferro com amónia a pH 3,5. O zinco (cerca de 0,6 g/L) foi então extraído com o solvente 0,032 M Cyanex 272, e re-extraído com 0,1 M em ácido clorídrico, produzindo uma solução final de zinco com 0,5 g/L. Nada é referido sobre o comportamento do manganês.

Dadas as características anfotéricas do zinco em fase aquosa, também foi estudada a possibilidade de lixiviação selectiva do zinco em pilhas Zn-C usando um meio alcalino de hidróxido de sódio [113]. As pilhas estudadas neste trabalho foram previamente fragmentadas, o material não magnético foi separado e crivado até se obter um pó rico nos eléctrodos. Foi estudado o efeito da concentração da soda na lixiviação do zinco, a 80°C, concluindo-se ser possível extrair mais de 80% do zinco para concentrações superiores a 4 M NaOH, após 30 minutos de reacção. Os outros metais como o ferro, o manganês e o cobre são praticamente insolúveis nestas condições.

Em alguns trabalhos tem também sido estudada a dissolução de espécies oxidadas de manganês (IV) em meio ácido, usando reagentes redutores auxiliares. Destes agentes destacam-se o peróxido de hidrogénio (H₂O₂), resíduos de biomassa, carboidratos, dióxido de enxofre, ácido oxálico e outros ácidos orgânicos. Alguns destes trabalhos são descritos seguidamente.

No desenvolvimento de um processo de reciclagem de pilhas Zn-C objectivando a produção de ferrites de Mn-Zn [114], realizou-se a lixiviação de eléctrodos de pilhas, após fragmentação e separação da fracção fina (< 8 mesh, 2,4 mm) e não magnética, através de um processo ácido em meio sulfúrico usando peróxido de hidrogénio como agente redutor. Em condições apropriadas, nomeadamente 2 M H₂SO₄, 0,4 M H₂O₂, 60°C e S/L=1/10, obtêm-se recuperações de quase 100% de zinco e manganês após 1 hora de reacção, sendo o processo reaccional do zinco muito mais rápido (mais de 90% após 10 minutos) enquanto que o manganês dissolve cerca de 40% nos instantes iniciais - provavelmente devido às espécies Mn (II e III) – progredindo depois a reacção de forma mais lenta.

Foram testados processos de lixiviação de pilhas Zn-MnO₂ usando carboidratos como agentes redutores [115], nomeadamente glucose e sacarose. Usaram-se pilhas do tipo alcalino, que

foram fragmentadas e o material dos eléctrodos (< 1 mm) foi recolhido e lavado. Nos testes de lixiviação, comprovou-se a necessidade do uso do agente redutor, sendo na sua ausência o rendimento de lixiviação do manganês de apenas 21% (a 70°C, durante 4 h, com densidade de polpa de 100 g/L e 2 M H₂SO₄), passando para conversão total com a utilização de 5 g/L lactose e restantes condições idênticas. Analisaram-se os efeitos de vários factores como a concentração de ácido sulfúrico e de lactose, e a temperatura, verificando-se aumentos nos rendimentos quando estes factores aumentam. A utilização de glucose foi também testada, tendo-se concluído ser um agente redutor eficiente para o manganês.

A utilização de dióxido de enxofre (SO₂) como redutor em meio sulfúrico foi também investigada [116]. Os materiais sólidos utilizados foram pilhas Zn-C fragmentadas com calibre das partículas variável mas inferior a 2 mm. As condições de lixiviação testadas foram 30°C e relação S/L de 50 g/L. Foram propostos vários mecanismos de redução, actuando o SO₂ como redutor das espécies Mn (IV) como MnO₂, e Mn (III) como MnOOH, até à forma de sulfato de manganês (MnSO₄) solúvel. O SO₂ também pode actuar como redutor de espécies trivalentes de ferro (Fe₂O₃), sendo o sulfato ferroso formado, também um eventual redutor do manganês, sendo que neste caso o SO₂ actuará como redutor indirecto. Os resultados obtidos demonstraram que é possível obter recuperações do manganês próximas de 100%, em meio ácido relativamente diluído (0,1 M H₂SO₄) desde que se utilize um fluxo de SO₂ suficiente (100 cm³/min para um reactor de 500 mL de volume), em apenas 30 min de reacção. A concentração de ácido sulfúrico acelera o processo reactivo, conseguindo uma solubilização quase instantânea do manganês com 0,5 M H₂SO₄. Neste estudo também foram aplicados modelos cinéticos a alguns resultados experimentais.

Foi também descrita a lixiviação redutora de pilhas esgotadas Zn-C em meios de H₂SO₄ e NH₃, usando SO₂ como redutor [117]. As pilhas usadas foram a fracção fina e não-magnética preparada como descrito em [114]. Em meio ácido (1 M H₂SO₄) e a temperatura relativa baixa (30-40°C), a solubilização do zinco foi quase total, mas o manganês dissolvido foi substancialmente mais baixo (35%). Na presença de SO₂ (com um caudal de 50 mL/min), o rendimento de lixiviação do manganês aumenta para 98%. Em meio alcalino amoniacal (1 M NH₃) o processo é ineficiente para todos os metais, mas na presença de SO₂ consegue-se lixiviar selectivamente cerca de 65% do zinco, sem solubilizar manganês ou ferro, podendo atingir-se um rendimento de 90% em zinco com o aumento da concentração e da temperatura (2,5 M NH₃ e 60°C).

A dissolução de óxidos de manganês a partir de pilhas alcalinas e Zn-C foi também estudada usando soluções de ácido sulfúrico e ácido oxálico ($C_2H_2O_4$) como redutores [118]. A utilização do redutor é justificada neste trabalho como necessária para dissolver espécies de manganês (III) e manganês (II/III) porque, segundo os autores, estas espécies em presença do ácido sulfúrico sofrem dismutação, reduzindo-se à forma de manganês (II), solúvel, mas também oxidando-se à forma de manganês (IV), muito pouco solúvel. O redutor permite assim reduzir todas as espécies de manganês, essencialmente o MnO_2 , à forma divalente – o sulfato de Mn solúvel. O material usado foi pó de eléctrodos separado manualmente, seco, moído em moinho de bolas (< 0,5 mm), lavado com água e finalmente seco (contém 36% Mn e 19% Zn). O estudo laboratorial envolveu um programa de ensaios onde foram testados vários factores (densidade de polpa, concentração dos reagentes na forma de rácio estequiométrico e temperatura). Os resultados revelaram que elevados teores de ácido oxálico auxiliam a lixiviação do manganês mas provocam forte precipitação do zinco. Os rendimentos do manganês podem subir de cerca de 60% para 80%, mas a solubilização do zinco decresce de mais de 90% para menos de 10%. O efeito dos outros factores foi menos pronunciado. Conclui-se que para recuperar simultaneamente o zinco e o manganês se devem utilizar concentrações de agente redutor muito bem controladas, nomeadamente abaixo ou próximo da estequiometria, conseguindo nas melhores condições testadas recuperações de cerca de 70% de manganês e quase 100% de zinco. Para permitir recuperações superiores, propôs-se e testou-se um processo em contracorrente (1 estágio de lixiviação ácida e outro de lixiviação redutora) permitindo mais de 90% de lixiviação dos dois metais.

A utilização de ácido oxálico é também referida noutro artigo [119], onde se estuda a lixiviação de materiais de eléctrodo de misturas de pilhas Zn-C e alcalinas (50% em peso de cada), preparados após desmantelamento, separação das sucatas e moagem dos pós em dois estágios (usando um moinho de maxilas e um moinho de bolas) até granulometria inferior a 425 μm . Os pós foram de seguida lavados com água e secos. A utilização dos dois tipos de ácidos minerais (ácido clorídrico e ácido sulfúrico) não influenciou significativamente os resultados, mas a respectiva concentração em solução teve um efeito positivo e muito significativo em ambos os metais. A concentração de ácido oxálico teve um efeito muito negativo na lixiviação do zinco, devido à baixa solubilidade do respectivo oxalato, e foi pouco significativa para o manganês. A temperatura também apresentou um efeito negativo na lixiviação dos dois metais, enquanto que a densidade de polpa foi o factor que apresentou menores efeitos sobre os rendimentos. As recuperações máximas atingidas neste processo foram de 95% de manganês e praticamente 100% de zinco. Neste trabalho ainda se testaram

agentes orgânicos alternativos, nomeadamente os ácidos ascórbico ($C_6H_8O_6$) e cítrico ($C_6H_8O_7$), não se tendo observado os problemas de precipitação do zinco que ocorrem quando se usa o ácido oxálico.

Um estudo mais detalhado sobre a aplicação dos três ácidos orgânicos atrás referidos é apresentado num outro artigo [120], onde se utilizaram pós de pilhas alcalinas e Zn-C preparados de forma idêntica ao descrito na referência anterior [119], assim como o mesmo tipo de meios, condições e metodologia de avaliação de resultados. Os ácidos ascórbico e cítrico mostraram-se eficientes na lixiviação do zinco e do manganês permitindo nas melhores condições dissolver 100% de zinco e 87-100% de manganês (a 75°C, com 30% de excesso de H_2SO_4/HCl e de ácido orgânico, e com 10% de densidade de polpa). A temperatura e as concentrações dos reagentes apresentaram efeitos positivos e estatisticamente significativos na lixiviação dos metais. A recuperação dos metais a partir das soluções foi testada por precipitação dos respectivos hidróxidos, verificando-se que a pH 8 todo o zinco é removido das soluções, enquanto que igual resultado para o manganês só é atingido a pH 10.

Capítulo 4

METODOLOGIA DE TRABALHO

4.1. NATUREZA DAS AMOSTRAS

Como já se referiu anteriormente, este trabalho centra-se no processo de lixiviação de dois tipos de resíduo, que apesar de serem muito distintos no que se refere à sua origem e aspecto físico, apresentam matrizes a nível químico semelhantes.

As poeiras utilizadas neste trabalho foram recolhidas no sistema de depuração de gases do forno de arco eléctrico utilizado na produção de aço nas instalações da Siderurgia no Seixal. Estas poeiras apresentam um elevado grau de toxicidade e necessitam de tratamento antes de poderem ser depositadas em aterro. O tipo de metais e os teores contidos nas poeiras depende em larga medida da composição da carga do forno, a qual na sua maioria é constituída por sucatas de ligas ferrosas, com revestimentos anticorrosivos (normalmente chapa de aço zincada).

As pilhas domésticas esgotadas objecto de estudo foram recolhidas nos pilhões da Ecopilhas situados no campus do Instituto Superior Técnico (IST) em Lisboa. Considerando que essas pilhas na sua grande maioria são trazidas por professores, funcionários e alunos do IST das suas habitações, não resultando só da sua utilização nos equipamentos dessa instituição, podemos considerar que esta amostra é representativa da recolhida na zona da grande Lisboa.

O estudo relativamente às pilhas centrou-se nas pilhas primárias salinas (também designadas zinco-carbono) e alcalinas pertencentes ao sistema electroquímico Zn-MnO₂.

A amostra de pilhas continha cerca de 15% de pilhas salinas e 85% de pilhas alcalinas. Quanto às formas e dimensões, predominavam as pilhas do tipo mignon (AA) e Mono (D). Esta distribuição, de sistemas químicos, de formas e de dimensões, está de acordo com o mercado de pilhas portáteis [79] pelo que o material usado para este trabalho é representativo do fluxo de pilhas esgotadas gerado nas aplicações domésticas.

4.2. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

No desenvolvimento de um processo hidrometalúrgico, antes de se executarem as operações que ocorrem em meio aquoso (lixiviação e operações de purificação do lixiviado), é necessário efectuar um processamento da amostra e caracterizá-la.

No caso concreto deste trabalho a metodologia seguida consistiu no processamento das amostras, caracterização e ensaios de lixiviação das poeiras siderúrgicas e das pilhas domésticas separadamente, de acordo com o fluxograma simplificado apresentado na Figura 4.1.

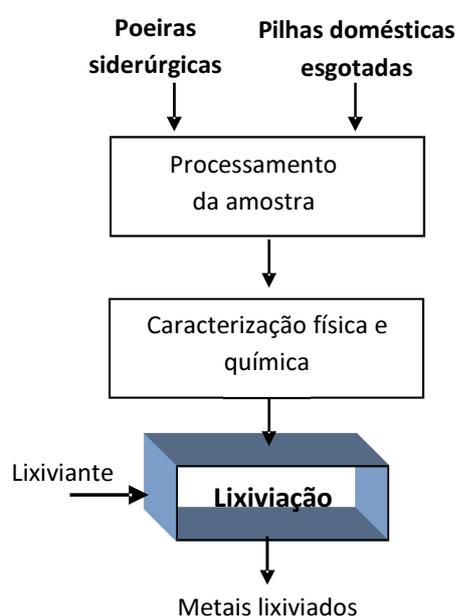


Figura 4.1 - Fluxograma das operações efectuadas para as poeiras siderúrgicas e para as pilhas domésticas esgotadas.

4.2.1. Processamento das Amostras

Devido à natureza dos dois tipos de resíduos a tratar, as operações de processamento das amostras foram distintas para os dois casos. As poeiras foram sujeitas a uma operação de lavagem com água e uma operação de amostragem, enquanto que as pilhas necessitaram também de um processamento físico de fragmentação, crivagem e separação magnética, como se encontra esquematizado na Figura 4.2.

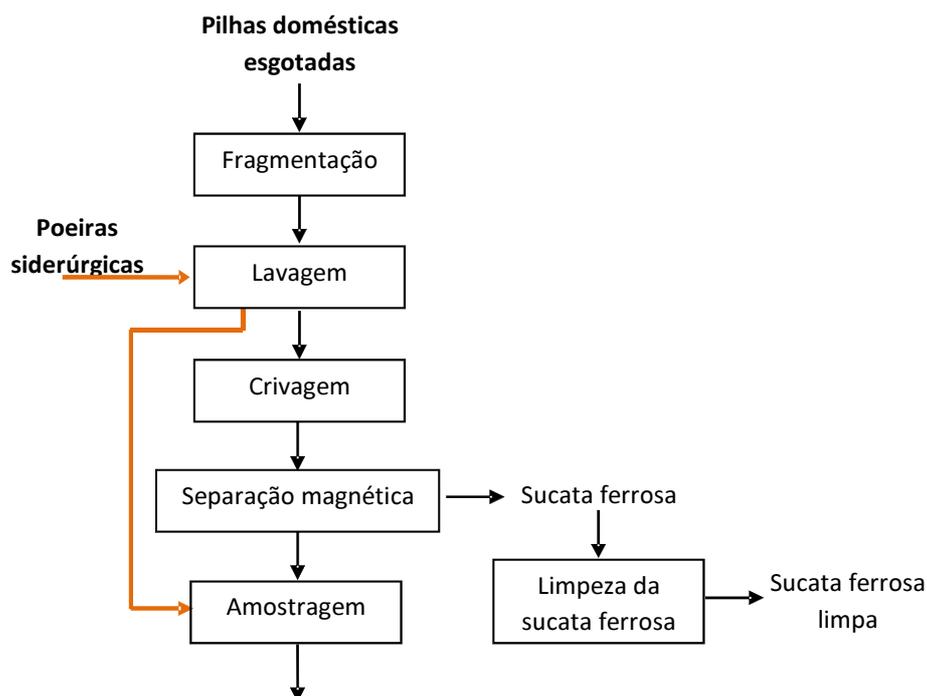


Figura 4.2 - Fluxograma do procedimento usado no processamento das poeiras siderúrgicas e das pilhas domésticas esgotadas.

4.2.1.1. – Fragmentação das Pilhas Domésticas

Ao contrário das poeiras que são constituídas por partículas de pequeno calibre, em que todas as espécies se encontram acessíveis ao processamento químico, as pilhas necessitam de um processamento físico prévio que permita essa acessibilidade.

Deste modo, o desmantelamento das pilhas foi efectuado por fragmentação, utilizando um fragmentador de garras (marca Erdwich, do Laboratório de Reciclagem do IST) e um moinho de lâminas (marca Retsch SM 2000, da UPCS do LNEG), com um sistema de corte constituído por um rotor com 18 lâminas, como se pode observar na Figura 4.3.

Este sistema de corte exerce sobre o material forças de corte e de impacto de tal modo que todo o material é forçado a passar pela grelha de descarga de 6 mm, localizada na parte inferior do rotor.

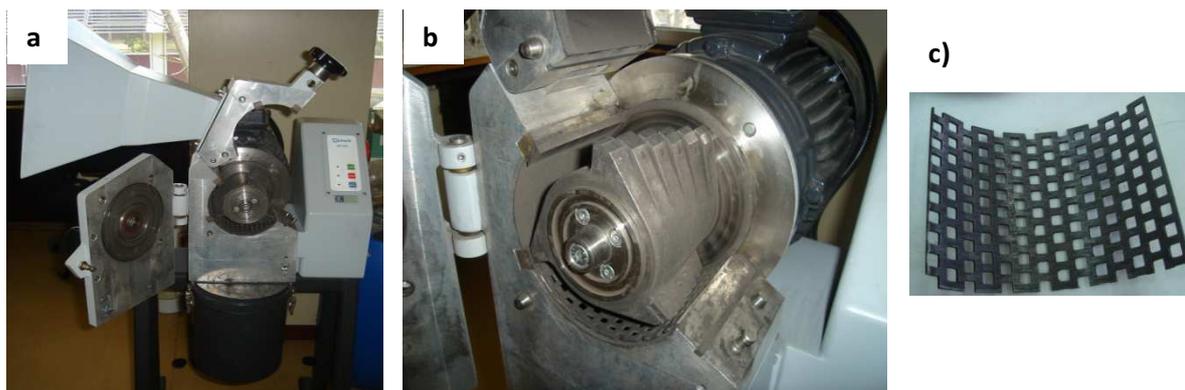


Figura 4.3 - Moinho de lâminas utilizado na fragmentação: **a)** imagem geral; **b)** rotor de lâminas e **c)** grelha de descarga de 6 mm.

Numa primeira fase as pilhas foram previamente trituradas no fragmentador de garras (fragmentação primária), obtendo-se fragmentos essencialmente na gama 0,5-6 mm, e algum material mais fino que desagregou. O material fragmentado foi posteriormente alimentado ao moinho de lâminas de forma gradual, de modo a evitar que rotor encravasse e também minimizar o ruído durante a fragmentação. A malha da grelha de descarga utilizada foi a de 6 mm, e o material após fragmentação foi recolhido no recipiente situado na parte inferior do moinho.

A escolha destas condições de fragmentação resultou da optimização desta operação, realizada no âmbito de trabalhos produzidos por outros elementos da equipa de investigação. Refira-se, contudo, que a selecção da grelha de 6 mm se deveu à constatação de que a abertura dos invólucros das pilhas e a libertação dos materiais dos eléctrodos (na forma de pó) se processa eficientemente nestas condições, sendo desnecessário usar grelhas de menor abertura, que tornariam a operação energeticamente mais desfavorável.

4.2.1.2. – Lavagem

As poeiras siderúrgicas e as pilhas domésticas contêm na sua constituição espécies que são facilmente solúveis em água, tais como os cloretos de sódio, de potássio e de cálcio (no caso das poeiras), os cloretos de zinco e de amónio (nas pilhas salinas) e o hidróxido de potássio (nas pilhas alcalinas). A lavagem é uma etapa importante, porque o sódio, o potássio e o cálcio são mais fáceis de eliminar a montante do processo do que posteriormente do licor de lixiviação [121,122]. No caso do processo envolver recirculação de soluções, a eventual

presença destes elementos seria muito prejudicial porque acumulariam nos circuitos e dificultariam o processo de tratamento global.

Deste modo, tanto para o caso das poeiras como para o caso das pilhas foi realizada a pré-lavagem de 500 g de material com 25 L de água desmineralizada durante 2 h. A agitação realizou-se com um agitador de pás, movido por acção de um motor de marca Metrohm EA-1039, à velocidade de 250 rpm. Ao fim de 2 h as soluções foram filtradas a vácuo e os bolos de filtração secos em estufa a 55°C até peso constante.

Neste processo de lavagem não existe o perigo da solubilização de zinco (presente como cloreto nas pilhas salinas), uma vez que o facto de se efectuar a lavagem da mistura de pilhas (15% salinas e 85% alcalinas) faz com que o pH da solução de lavagem final se situe na zona alcalina em que a solubilidade do zinco diminui drasticamente, como se pode verificar por análise do diagrama apresentado na Figura 4.4. De acordo com a bibliografia quando a lavagem é efectuada a uma mistura de pilhas dificilmente a solução de lavagem ultrapassa os 5 mg/L em zinco [123].

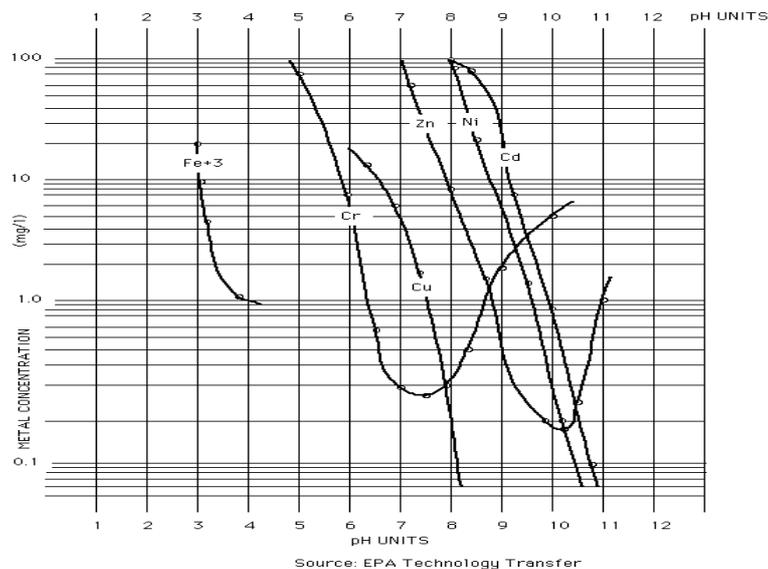


Figura 4.4 - Solubilidade de alguns metais em função do pH da solução [124].

As poeiras lavadas após secagem e pesagem, foram desagregadas manualmente num almofariz de ágata e peneiradas num peneiro de 425 µm de malha, enquanto as pilhas foram submetidas a uma crivagem a seco.

Dado o número de ensaios de lixiviação realizados houve a necessidade de proceder a vários ensaios de lavagem para preparar mais material. Os dois ensaios de lavagem das poeiras foram efectuados a amostras do mesmo lote, enquanto que nas pilhas recorreu-se a dois lotes.

4.2.1.3. Crivagem

Tendo em conta o calibre dos materiais em estudo, procedeu-se à crivagem das pilhas domésticas após a operação de lavagem. A crivagem poderia ter sido realizada após a separação magnética, no entanto, como se queria efectuar a análise granulométrica da fracção magnética e da fracção não magnética optou-se por submeter todo o material à crivagem e só depois proceder à separação magnética de cada uma das fracções granulométricas das pilhas. Deste modo fez-se só uma crivagem em vez de duas, sendo a separação magnética mais minuciosa, uma vez que foi efectuada a várias parcelas e não de uma vez só à totalidade do material.

A crivagem das pilhas foi executada, em duas fases, com o auxílio de doze peneiros da série 42509 norma ISO 3310-1 com as seguintes aberturas de malha 0,090 mm; 0,125 mm; 0,18 mm; 0,25 mm; 0,355 mm; 0,5 mm; 0,71 mm; 1 mm; 1,4 mm; 2 mm; 2,8 mm e 4 mm (correspondentes a uma série geométrica de razão $\sqrt{2}$). Numa primeira fase utilizaram-se os 8 peneiros com abertura de malha entre 0,355 mm e 4 mm, os quais foram empilhados uns sobre os outros por ordem decrescente de malha e o material colocado no topo da coluna de peneiros. Após esta crivagem observou-se que cerca de 40% do material apresentava uma granulometria inferior a 0,355 mm, efectuando-se uma nova crivagem desse material utilizando crivos com abertura de malha de 0,09 mm; 0,125 mm; 0,18 mm e 0,25 mm.



Figura 4.5 – Agitador de peneiros com peneiros empilhados, usado na operação de crivagem.

A crivagem foi efectuada num agitador electromagnético da marca Retsch AS 200 Digit (Figura 4.5), durante 5 minutos com uma amplitude de vibração de 80 numa escala de 0-100. As várias fracções granulométricas obtidas seguiram para a fase da separação magnética.

4.2.1.4. – Separação Magnética e Limpeza da Sucata Ferrosa

Para efectuar a separação das partículas de sucata ferrosa das pilhas tirou-se partido das diferentes características magnéticas dos seus constituintes. O ferro ao ser colocado em contacto com um corpo magnético gera um campo magnético mais intenso que o “primitivo”, sendo atraído por esse campo, enquanto os componentes não magnéticos não sofrem qualquer alteração.

Assim esta operação foi efectuada fazendo passar, sucessivas vezes, um íman pelo material de cada fracção granulométrica obtida na crivagem, de modo a separar a maior quantidade possível de sucata ferrosa, essencialmente constituída por fragmentos dos invólucros de aço das pilhas, do restante material, constituído essencialmente pelas fases portadoras de manganês e zinco.

As várias fracções magnéticas contendo a sucata ferrosa foram posteriormente limpas com o auxílio de um moinho de discos (Figura 4.6), para retirar a película de óxido de ferro (ferrugem) presente e algum material de eléctrodo aderente à sucata.



Figura 4.6 – Moinho de discos.

O moinho de discos ao conferir movimentos de vibração e impacto nas partículas oxidadas, fragilizou e quebrou a película de óxido de ferro, que se soltou das partículas de aço.

A separação do pó (constituído pela ferrugem e algum eléctrodo que se encontrava aderente) das partículas de aço foi efectuada com o auxílio de um peneiro que reteve as partículas de aço limpas deixando passar o pó.

Após a limpeza, as várias fracções magnéticas foram guardadas individualmente em frascos, para posterior utilização como agente reductor na lixiviação.

4.2.1.5. – Amostragem

O objectivo de uma caracterização química é determinar a composição de um dado material, e para se conseguirem resultados válidos é necessário que o procedimento analítico se realize sobre uma quantidade de amostra cuja composição seja representativa da totalidade do material a caracterizar [125,126].

No caso concreto das pilhas verifica-se uma grande heterogeneidade, existindo partículas de diversos tamanhos, cor e de diferente natureza (material dos eléctrodos, plásticos, metal, papel/cartão, etc.).

As poeiras apesar de aparentemente serem homogéneas em termos de cor e de aspecto podem também apresentar variação de composição e concentração localizada de algumas espécies.

Deste modo é fundamental ter um procedimento de amostragem adequado de forma a obter uma amostra tão representativa quanto possível, tanto em relação às fracções que vão ser caracterizadas como em relação às amostras que vão ser lixiviadas.

O método de homogeneização e amostragem adoptado foi o seguinte:

POEIRAS SIDERÚRGICAS

O material após lavagem e secagem foi amostrado no amostrador de Jones, obtendo-se duas fracções. Uma das fracções foi guardada, efectuando-se a amostragem da outra com um amostrador rotativo (Figura 4.7), do tipo “spining riffler” (marca Microscal), obtendo-se assim 16 fracções com cerca de 14-15 g cada, as quais foram armazenadas em frascos individuais.

Para os ensaios de caracterização química efectuou-se uma nova amostragem de um dos frascos no amostrador rotativo, obtendo 16 fracções com cerca de 0,8 g - 0,9 g cada.



Figura 4.7 – Amostrador rotativo do tipo “spinning riffer”.

Para minimizar as diferenças de composição entre as várias amostras a lixiviar, escolheram-se aleatoriamente vários frascos de modo que a quantidade total fosse 16 vezes a quantidade necessária para cada uma das lixiviações. Essas fracções foram misturadas e amostradas novamente no amostrador rotativo, obtendo-se assim o material necessário para 16 ensaios de lixiviação.

PILHAS DOMÉSTICAS ESGOTADAS

Todas as fracções granulométricas não magnéticas das pilhas foram misturadas, procedendo-se de seguida a uma homogeneização e amostragem idêntica à efectuada para o caso das poeiras.

4.2.2. Caracterização das Poeiras Siderúrgicas e das Pilhas Domésticas Esgotadas

A caracterização dos materiais objecto de estudo pode ser considerada como a pedra basilar de qualquer processamento a adoptar. No caso concreto de resíduos ou produtos em fim de vida é através do conhecimento das suas características que se pode avaliar o impacto ambiental da sua deposição em aterro ou delinear alternativas de processamento/tratamento com vista à sua descontaminação ou valorização económica. Por outro lado, a caracterização é fundamental para avaliar a eficiência dos procedimentos/tratamentos adoptados e permitir a interpretação das modificações físicas e/ou químicas que possam ocorrer durante o processamento.

4.2.2.1. Caracterização Granulométrica

Para a caracterização granulométrica e determinação dos diâmetros característicos das partículas (d_{50} e d_{90}) foram utilizados dois processos distintos: (a) crivagem com série normalizada de peneiros, para fracções granulométricas mais grosseiras (tipicamente entre 50 μm e 5 mm); (b) granulometria laser, para fracções com partículas finas (abaixo de 200 μm).

POEIRAS SIDERÚRGICAS

A análise da distribuição de calibres das partículas das poeiras do forno de arco eléctrico (EAF) foi efectuada num Granulómetro Cilas 1064 a laser (Figura 4.8 a)), em meio líquido. Este analisador permite determinar a distribuição granulométrica de materiais cuja granulometria varie entre 0,04 e 50 μm [127], mas na prática é aconselhável que as partículas tenham calibre inferior a 200 μm , para evitar problemas durante a determinação.

Nesta análise o material é disperso num fluido (normalmente água desmineralizada) em movimento, no qual incide um feixe de luz laser. Esse feixe de luz ao incidir nas partículas sofre diversos fenómenos de difracção, refracção, reflexão e absorção, originando uma dispersão da luz incidente em forma de cone (Figura 4.8b)). Posteriormente através de cálculos matemáticos baseados na teoria de Fraunhofer, os ângulos de difracção e intensidade da luz que chegam ao detector são convertidos na distribuição de calibres das partículas considerando que estas são esféricas.

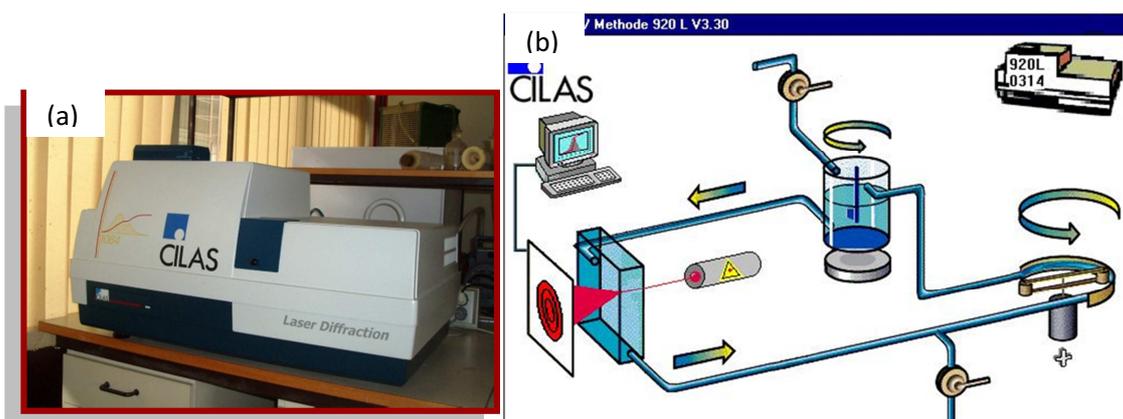


Figura 4.8 - Imagem do granulómetro Cilas 1064 a laser (a) e respectivo esquema funcional (b).

PILHAS DOMÉSTICAS ESGOTADAS

A análise granulométrica das pilhas, foi efectuada na sequência do processo de crivagem a seco e separação magnética. As várias fracções granulométricas (não magnéticas e magnéticas) obtidas neste processo foram pesadas de modo a construir as respectivas curvas de distribuição granulométrica.

4.2.2.2. Caracterização Química e Morfológica

A análise química elementar, primeira etapa na caracterização química da amostra, permite ter um conhecimento dos elementos presentes nas amostras, quer qualitativamente por técnicas de espectroscopia de fluorescência de raios-X, quer quantitativamente por espectrometria de absorção atómica (metais) e técnicas gravimétricas (enxofre total e sílica). Numa segunda etapa, a difracção de raios-X dá-nos um conhecimento das espécies (fases cristalinas) que compõem a amostra, ou seja da composição mineralógica.

Por seu lado a análise morfológica obtida por técnicas de microscopia permite ter um conhecimento quer da morfologia do material em estudo, quer da forma das partículas e da distribuição das várias composições químicas presentes, identificando quimicamente os elementos aí existentes.

Caracterização Química Qualitativa e Morfológica

ANÁLISE QUÍMICA QUALITATIVA POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X DDSPERSIVA DE ENERGIAS (FRX-DE)

A fluorescência de raios-X é uma técnica que permite identificar qualitativamente os elementos presentes numa determinada amostra. Pode-se determinar ao mesmo tempo a composição quantitativa dos vários elementos presentes na amostra, desde que se tenham disponíveis padrões de concentração conhecida com a mesma matriz que as amostras.

Esta técnica é um método analítico rápido e não destrutivo, não dependendo, para efeitos de identificação, do estado de combinação química dos elementos, uma vez que os electrões internos do átomo não interferem nas ligações químicas (excepto nos elementos mais leves), sendo deste modo, a energia emitida por fluorescência de raios-X pelos elementos independente do seu estado de combinação.

Os picos dos espectros de raios-X resultam de transições electrónicas que envolvem as orbitais atómicas mais internas. As séries espectrais são produzidas quando a radiação incidente remove electrões de orbitais internas do átomo da amostra analisada, resultando na formação de iões excitados. Estes retornam ao estado fundamental por transição envolvendo electrões dos níveis de energia mais elevados com consequente emissão de energia sob a forma de raios-X.

A diferença de energia dos electrões, correspondentes aos níveis energéticos entre os quais se dá a transição, é característica de cada elemento, assim como o respectivo comprimento de onda, permitindo, deste modo, a análise qualitativa da amostra.

A fonte de raios-X é uma lâmpada, consistindo numa câmara a baixa pressão com um cátodo e um ânodo. O cátodo é formado por um filamento de tungsténio aquecido por uma corrente eléctrica, e o ânodo é formado por um metal a elevado potencial (40-100 kV) [128].

Por efeito termoiónico o cátodo emite electrões que, devido ao campo eléctrico produzido pela diferença de potencial entre os dois eléctrodos, são acelerados. Em consequência do impacto com o ânodo a energia cinética do feixe electrónico é transferida para os átomos que constituem o ânodo. Parte dessa energia cinética é emitida sob a forma de um espectro contínuo de raios-X, que cobre uma larga gama de comprimentos de onda, dependendo da diferença de potencial empregue no tubo de raios-X. Neste trabalho, usou-se um equipamento com uma lâmpada do metal ródio.

O espectrómetro de dispersão de energia utilizado consiste basicamente, num detector semiconductor de Si (Li) que recolhe simultaneamente todo o espectro de radiação-X emitido pela amostra e produz impulsos proporcionais em intensidade à quantidade de fotões presentes no feixe incidente. Estes impulsos são transmitidos a um analisador multicanal que selecciona as várias alturas dos picos. A identificação dos picos correspondentes aos vários elementos presentes na amostra é feita por sobreposição do espectro da amostra com o espectro das riscas características dos elementos. Deste modo, a análise efectua-se rapidamente, não sendo necessário recorrer a tabelas.

A análise de fluorescência de raios-X foi efectuada em alíquotas das várias fracções dos materiais em estudo (poeiras e pilhas), as quais foram colocadas em porta-amostras de polipropileno e tapadas com um filme de milar, produzindo uma superfície plana que cobre todo o porta-amostras. Os porta-amostras foram colocados invertidos no aparelho de fluorescência da marca Spectrace, e irradiados com raios-X, durante 100 segundos.

As condições instrumentais para a execução dos espectros apresentadas na Tabela 4.1, foram previamente ajustadas de modo a que o “dead time” (tempo morto) fosse de aproximadamente 50%.

Tabela 4.1 - Condições de aquisição dos espectros de fluorescência de raios-X para as poeiras siderúrgicas e para as pilhas domésticas.

Condições de aquisição	Elementos pesados		Elementos leves	
	Poeiras	Pilhas	Poeiras	Pilhas
Diferença de potencial	25 kV	22 keV	13 kV	13 kV
Intensidade de corrente	0,02 mA	0,06 mA	0,02 mA	0,02 mA
Filtro	Pd fino	Pd fino	-	-
Tempo de aquisição	100 s	100 s	100 s	100 s

IDENTIFICAÇÃO DE ESPÉCIES POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

As técnicas de difracção de raios-X permitem obter conhecimento sobre as espécies mineralógicas presentes nas amostras, e baseia-se no facto de numa substância cristalina os átomos se disporem regularmente numa rede tridimensional [129]. Ao unir os centros dos átomos numa estrutura cristalina temos planos paralelos, cuja distância interplanar ou reticular (d) é característica da substância cristalina.

Quando se faz incidir um feixe de radiação X monocromática de comprimento de onda definido sob um conjunto de planos reticulares, o feixe será “reflectido” pelos planos atómicos segundo o ângulo θ . Para ocorrer a difracção é necessário que a diferença de percurso entre raios reflectidos por dois planos consecutivos seja igual a um número inteiro do comprimento de onda do feixe incidente, condição que garante que as duas ondas estão em fase.

O difractograma obtido aquando da realização da difracção de raios-X consiste na representação gráfica da intensidade da radiação em função de 2θ . Conhecendo o comprimento de onda do feixe incidente e o ângulo de incidência (θ), calculam-se as distâncias reticulares do material no qual incide a radiação, através da equação de Bragg.

A identificação das espécies mineralógicas é feita comparando as intensidades relativas e as respectivas distâncias interplanares das três riscas mais fortes com as catalogadas em ficheiro do *Joint Comitee on Power Diffraction Standards*.

Os espectros de difracção foram obtidos num difractómetro Rigaku Geiserflex D/MAX III-C, utilizando-se a radiação $K\alpha$ do cobre, emitida por um ânodo de foco largo (2x12 mm), operando com uma diferença de potencial de 45 kV e uma intensidade de 20 mA. A radiação $k\alpha$ do cobre foi isolada da radiação $k\beta$ através de um monocromador de cristal curvo de grafite, anexo ao detector de cintilação.

A amostra a ser analisada é introduzida no porta-amostras, produzindo-se uma superfície plana e nivelada, e colocada no aparelho de difracção.

ANÁLISE MORFOLÓGICA POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE VARRIMENTO

A análise morfológica por microscopia electrónica de varrimento (SEM – scanning electron microscope) permite obter conhecimento sobre a forma das partículas e a sua composição química, quando acoplado a um sistema de microanálise por espectroscopia dispersiva de energia de raios-X (EDS)

Na microscopia electrónica de varrimento a amostra a analisar é “bombardeada” por um feixe de electrões, resultando da interacção da superfície da amostra com o feixe de electrões a emissão de vários tipos de electrões, nomeadamente electrões secundários, electrões retrodifundidos e raios-X característicos dos elementos presentes na amostra, sendo estes últimos os que tem interesse na análise em SEM.

A emissão dos electrões vai permitir a formação e visualização da imagem em SEM, uma vez que a sua interacção com a zona superficial da amostra gera vários tipos de sinal, que através do sistema de detecção do SEM são convertidos em mudanças de intensidade ponto por ponto, produzindo-se uma imagem da topografia da superfície da amostra que pode ser visualizada no écran do computador. A aparência tridimensional das imagens é dada pela grande profundidade de campo do microscópio electrónico de varrimento [130].

Os electrões secundários são originados pela excitação de electrões fracamente ligados ao núcleo, caracterizando-se pela sua baixa energia (< 50 eV), sendo os responsáveis pela informação da topologia da amostra. Por seu lado os electrões retrodifundidos são emitidos da superfície da amostra praticamente com o mesmo nível de energia com que entraram e são os responsáveis pela informação de natureza química [131] (em termos de variação de composição).

O facto de ocorrer a emissão de raios-X, como resultado do bombardeamento da amostra por electrões, permite ter um conhecimento da composição química qualitativa da mesma, à semelhança do que ocorre na fluorescência de raios-X, uma vez que a radiação de raios-X emitida é característica da transição electrónica em cada elemento químico. Esta análise, designada por microanálise electrónica, pode ser realizada em toda a zona visível da amostra ou localizada numa determinada área (que pode ter uma dimensão de nanómetros ou micrómetros) permitindo a identificação de fases e defeitos [130]. Em termos quantitativos a análise também é possível desde que se tenham padrões.

Na microscopia electrónica de varrimento sempre que a amostra não seja condutora ou não seja estável a alto vácuo, é necessário efectuar uma preparação prévia da amostra através da sua montagem num suporte e do seu revestimento com uma substância condutora.

No caso concreto das amostras analisadas estas foram montadas com resina transparente a quente (obtendo-se uma pastilha) e polidas com lixas de várias granulometrias. Posteriormente foi efectuada a deposição de um revestimento fino de ouro/platina no equipamento Sputter Coater Emitech K575X de modo a assegurar a sua condutividade eléctrica. As condições de deposição foram: 5 minutos em vácuo, e 20 segundos em contacto com o plasma de ouro/platina com uma intensidade de 100 mA.

Para assegurar o contacto eléctrico entre a amostra e o suporte do SEM foram utilizadas fita de alumínio e tinta de prata nos contactos da pastilha com o suporte.

A análise foi efectuada num microscópio electrónico de varrimento de alta resolução da marca Philips XL30 FEG.

Caracterização Química Quantitativa

DETERMINAÇÃO DO TEOR EM METAIS POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÓMICA

A quantificação elementar dos metais presentes nas poeiras e pilhas, foi efectuada por espectrometria de absorção atómica (EAA).

Para a determinação dos elementos foi necessário proceder à dissolução das amostras sólidas, uma vez que a análise por EAA só permite analisar metais em solução aquosa. A técnica mais comum de dissolução de amostras sólidas é através de ataque em micro-ondas com água régia [132,133].

No entanto, como estão presentes nas poeiras siderúrgicas compostos refractários, a sua dissolução só é completa se o ataque for mais agressivo. Neste caso efectuou-se a dissolução das amostras para determinação dos metais através de uma fusão alcalina com mistura de carbonatos e de peróxido de sódio em cadinho de zircónio [134].

No caso das pilhas, também não se conseguiu dissolver todo o material no micro-ondas; no entanto como se verificou que a parte insolúvel não continha nenhum elemento metálico, sendo constituída por partículas plásticas e carbono (grafite), não houve a necessidade de recorrer à fusão alcalina.

✓ Dissolução da amostra de poeiras por fusão alcalina

Pesou-se rigorosamente, para um cadinho de zircónio uma quantidade de amostra (tipicamente 0,25 g). Adicionaram-se 2,5 g de meio fundente ($\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{K}_2\text{CO}_3$ (1+1) + Na_2O_2 , na proporção de 3 para 2), homogeneizou-se e cobriu-se com um pouco de peróxido de sódio. Fundiu-se a mistura num bico de Bunsen e manteve-se ao rubro durante aproximadamente quinze minutos. Após arrefecimento solubilizou-se o bolo de fusão com ácido clorídrico (1+1). A solução obtida, contendo os metais, foi transferida para um balão volumétrico de 150 mL, e aferiu-se o seu volume com água desmineralizada.

✓ Dissolução das amostras de pilhas no micro-ondas com água régia

Tipicamente nos ataques em micro-ondas utiliza-se cerca de 0,2-0,25 g de amostra. No entanto como as pilhas são muito heterogéneas utilizou-se uma maior quantidade (0,9 g) de modo a minimizar erros associados a essa heterogeneidade.

Pesou-se rigorosamente uma quantidade de amostra (0,9 g) para o vaso de teflon, adicionaram-se 25 ml de água régia ($\text{HCl}/\text{HNO}_3:2/1$) preparada no momento e 5 mL de ácido fluorídrico a 48%. Fechou-se o reactor com tampa com válvula de segurança e colocou-se no forno de micro-ondas, programado para passar por quatro níveis de pressão até atingir os 120 psi em 15 minutos. Deixou-se baixar a pressão até cerca de 10 psi antes de retirar o reactor do forno de micro-ondas. Após arrefecimento da solução adicionaram-se 50 ml de ácido bórico a 4%, para complexar o ácido fluorídrico em excesso (que não reagiu com a amostra), e efectuou-se novo ciclo no forno. No final do ataque a solução foi filtrada, para

balão volumétrico de plástico de 150 ml, lavando-se para esse mesmo balão o resíduo e o reactor com ácido clorídrico (1:1). O volume da solução assim obtida foi aferido com água desmineralizada.

✓ DOSEAMENTO DOS METAIS POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÓMICA (EAA)

A espectrometria de absorção atômica (EAA), é uma técnica analítica que se baseia na absorção de energia por átomos neutros no estado gasoso, baseada na teoria atômica. Esta técnica difere dos outros tipos de espectroscopia essencialmente no facto de ser necessário converter os elementos presentes numa solução em partículas monoatómicas na fase gasosa, e no tipo de fonte de radiação [128,135].

Um átomo no estado neutro ao absorver energia de determinada frequência fica excitado, provocando a passagem do electrão do estado fundamental ao estado excitado de mais baixa energia. A energia que é aplicada tem de ser igual ou superior à diferença de energia entre esses dois estados, sendo essa diferença característica de cada elemento [136]

Como tal, a fonte de radiação (lâmpadas de cátodo oco de cada elemento) em EAA, é a própria energia correspondente à transição do elemento que se pretende analisar, e como as transições são únicas para cada elemento esta técnica revela-se muito específica.

A EAA não fornece valores absolutos de concentrações mas sim valores relativos, sendo necessário comparar o valor da absorvância da amostra lida com os valores de absorvância de vários padrões previamente preparados. Deste modo, como existe, dentro de certa gama, uma relação linear entre a absorvância lida e a concentração da amostra (lei de Lambert-Beer) é fácil através duma calibração determinar-se a concentração do elemento em estudo.

Foi necessário, para dosear todos os elementos por EAA, diluir as soluções das amostras, de modo a que as suas concentrações estivessem dentro da gama de concentrações de trabalho aconselhada pelo fabricante.

As soluções foram analisadas num espectrómetro de feixe duplo da marca Solaar 969AA Thermo Elemental. Os padrões para a execução das rectas de calibração foram preparados a partir de um padrão de 1000 mg/L em meio nitrato da marca Spectrol da BDH Chemicals.

As condições operacionais utilizadas na análise dos vários elementos por EAA, estão apresentados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 - Condições operacionais das análises por espectrometria de absorção atômica [137].

Elemento	Tipo de chama	Intensidade da corrente (mA)	Comprimento de onda (nm)	Largura da fenda (nm)	Gama de concentrações (µg/ml)	Limite de detecção (µg/ml)
Zn	Ar-acetileno	5,0	213,9	0,5	0,4 - 1,5	0,008
Fe	Ar-acetileno	7,0	248,3	0,2	2 - 9	0,05
Mn	Ar-acetileno	5,0	279,5	0,2	1 - 3,6	0,02
Ca	Óxido nitroso-acetileno	10,0	422,7	0,5	1 - 4	0,02
Pb	Ar-acetileno	5,0	217,0	1,0	2,5 - 20	0,06
Cr	Óxido nitroso-acetileno	6,0	357,9	0,2	2 - 15	0,05
Cu	Ar-acetileno	3,0	324,7	0,5	1- 5	0,025
Ni	Ar-acetileno	4,0	232,0	0,2	1,8-8	0,04

Para além de servir de base à caracterização elementar dos materiais, esta técnica foi também usada na caracterização das soluções de todos os ensaios de lixiviação, servindo de base ao cálculo do rendimento, da conversão e da eficiência das operações estudadas.

TÉCNICAS GRAVIMÉTRICAS PARA A DETERMINAÇÃO DO TEOR EM ENXOFRE E EM SÍLICA

Para as poeiras siderúrgicas além da quantificação dos metais presentes efectuou-se a determinação do enxofre e da sílica por técnicas gravimétricas.

Determinação do teor em enxofre

Para a quantificação do enxofre presente na amostra, converteu-se o enxofre a sulfato por oxidação, com perclorato de potássio, em meio ácido. O sulfato foi posteriormente precipitado sob a forma de sulfato de bário, por adição de cloreto de bário. Esta é uma técnica gravimétrica, aplicável a amostras com teores superiores a 0,5%. Nos casos em que o teor de sulfato na amostra é inferior a este valor, pode-se aumentar a toma de ensaio [138].

✓ Dissolução da amostra

Pesou-se rigorosamente uma quantidade de amostra (tipicamente 1 g) para um erlenmeyer de 250 ml, humedeceu-se a amostra, adicionaram-se 2,4 g de perclorato de potássio e 25 ml de mistura ácida (HCl/HNO₃ 1:1) preparada no momento e deixou-se digerir em placa eléctrica a 100°C durante 60 minutos. Após arrefecimento, transferiu-se a solução para balão volumétrico de 250 ml, lavou-se o erlenmeyer com água desmineralizada, juntando as águas de lavagem à solução do balão. Finalmente aferiu-se o volume com água desmineralizada.

✓ Precipitação e determinação do teor em sulfatos

Filtrou-se a solução do ataque com papel de filtro nº 542, rejeitando os dois primeiros filtrados. Colocaram-se 100 ml, medidos rigorosamente, da solução filtrada num copo de forma alta, adicionaram-se 100 ml de água e levou-se à ebulição em placa eléctrica. Adicionaram-se 20 ml de cloreto de bário a 20 g/L, e levou-se novamente à ebulição. Deixou-se repousar o precipitado de sulfato de bário formado durante 60 minutos, após o qual se filtrou o precipitado com papel de filtro nº 542. Lavou-se o precipitado com água quente até eliminação total de cloretos (ausência de precipitado com nitrato de prata). Calcinou-se o precipitado, em cadinho de porcelana previamente tarado, numa mufla a 800°C durante 60 minutos. Deixou-se arrefecer o cadinho com o sulfato de bário no excicador e pesou-se.

Determinação do teor em sílica

Na quantificação da sílica utilizou-se o método gravimétrico. Neste caso após fusão alcalina da amostra, a sílica é insolubilizada e separada por filtração. O resíduo é calcinado em cadinho de platina a 1000°C, pesado e a sílica é volatilizada sob a forma de ácido fluossilício. O resíduo é de novo calcinado e pesado. O teor de sílica é determinado por diferença de peso entre o resíduo calcinado após insolubilização da sílica e o resíduo após volatilização da mesma.

Pesou-se rigorosamente uma quantidade de amostra (tipicamente 1 g) para um cadinho de platina, adicionaram-se 3 g de mistura de carbonatos. Fundiu-se a amostra no bico de Bunsen, levando-se à mufla a 1000°C durante 15 minutos. Após arrefecimento do cadinho, adicionaram-se 30 ml de ácido clorídrico (1:1) aquecendo-se em placa eléctrica até desagregação do bolo de fusão. Colocou-se o bolo desagregado numa cápsula de porcelana juntamente com a água de lavagem do cadinho e evaporou-se a solução até à secura. Secou-se

o resíduo na estufa a 110°C durante 60 minutos. Adicionaram-se 20 ml de ácido clorídrico (1:3), aqueceu-se cerca de 10 minutos e filtrou-se por papel de filtro de poros largos (Whatman nº 54). Lavou-se o resíduo com água quente até completa eliminação de cloretos, recolhendo o filtrado e as águas de lavagem numa cápsula de porcelana. O papel de filtro com o resíduo foi colocado no cadinho de platina.

O filtrado foi levado novamente à secura tendo em seguida sido colocado na estufa durante 60 minutos a 110°C. Adicionaram-se posteriormente 20 ml de ácido clorídrico (1:3), aqueceu-se durante 10 minutos e filtrou-se por papel de filtro de poros apertados (Whatman nº 542) para balão volumétrico de 250 mL. Lavou-se o precipitado com água quente até eliminação completa dos cloretos. Juntou-se este precipitado ao anterior, secou-se na estufa, calcinou-se a 1000°C, arrefeceu-se no excicador e pesou-se, repetindo-se este procedimento até peso constante. Humedeceu-se o resíduo calcinado com água e juntaram-se 5 gotas de ácido sulfúrico (1:1) e 10 ml de ácido fluorídrico concentrado. Evaporou-se até à secura e repetiu-se o tratamento apenas com 10 ml de ácido fluorídrico concentrado. Calcinou-se o resíduo na mufla a 1000°C, arrefeceu-se no excicador, pesou-se e repetiu-se este procedimento até peso constante. A perda de massa corresponde à sílica gravimétrica presente na amostra.

4.2.3. Lixiviação dos Materiais em Estudo

4.2.3.1. Descrição Genérica da Operação de Lixiviação

De um modo geral, a lixiviação consiste no tratamento de um material sólido, com uma solução lixiviante adequada, de modo a obter-se uma solução contendo o metal que se pretende extrair, na forma iónica, separando-o do material indesejado, o qual é deixado como resíduo insolúvel. Os metais que se pretendem recuperar podem ser subsequentemente separados, purificados e recuperados em formas valorizáveis, por técnicas como a extracção com solventes, precipitação, etc.

O grau de eficiência de uma lixiviação, depende de vários factores, entre os quais o mais importante é a sua capacidade de dissolver o metal desejado, de preferência selectivamente. O processo de lixiviação passa pelos seguintes passos [139]:

- (1) Transporte por difusão dos reagentes até à superfície sólido-líquido
- (2) Adsorção dos reagentes pelo sólido

- (3) Reacção química à superfície do sólido
- (4) Desadsorção dos produtos da reacção pelo sólido
- (5) Transporte por difusão dos produtos solúveis para a solução.

Qualquer destes pode ser responsável pela limitação da velocidade de lixiviação, mas geralmente aqueles que comandam a velocidade são os passos (1) e (3). Consoante for o passo determinante da velocidade assim serão os factores que a favorecem. Ou seja, se a reacção for controlada por difusão, a velocidade de agitação e a concentração dos reagentes serão muito importantes. Caso o passo controlador seja a reacção química, a temperatura é o factor determinante.

Deste modo, a influência dos vários factores do processo no rendimento de lixiviação é importante, sendo necessário, quantificá-los e optimizá-los para maximizar a recuperação dos metais, em condições técnico-económicas viáveis.

4.2.3.2. Descrição dos Ensaios Laboratoriais de Lixiviação

As soluções de lixiviação foram preparadas por dissolução da quantidade necessária dos vários agentes lixiviantes com água desmineralizada. Os lixiviantes testados foram os seguintes:

- Ácido sulfúrico a 95-97%, com massa específica de 1,84 kg/L da Riedel-de Haen;
- Ácido clorídrico a 37%, com massa específica de 1,19 kg/L da Riedel-de Haen;
- Ácido acético a 99,8%, com massa específica de 1,05 kg/L da Merck;
- Cloreto de amónio a 99,5% da Panreac ;
- Hidróxido de sódio a 98% da Panreac; e,
- Ácido sulfuroso p.a, 5-6% em SO₂, com massa específica de 1,03 kg/L da Fluka

Nos ensaios com adição ao lixiviante de agentes redutores, utilizou-se o peróxido de hidrogénio a 30%, com massa específica de 1,11 kg/L da Riedel-de Haen, e o ferro metálico em pó, com uma pureza de 85% da Panreac. No caso dos ensaios de lixiviação das pilhas domésticas, testou-se igualmente a sucata metálica das próprias pilhas como agente redutor.

O estudo e a optimização das condições de lixiviação, foram efectuados independentemente para as poeiras lavadas e para as pilhas domésticas lavadas, tendo os ensaios sido realizados com controlo de temperatura e agitação em balão (reactor de pequena dimensão) ou em reactor de maior capacidade consoante as necessidades e o factor em estudo.

Nos ensaios efectuados em balão utilizaram-se balões redondos de vidro de fundo plano com capacidade para 250 mL, com tampa esmerilada, os quais foram colocados num dispositivo com capacidade para 10 balões, com agitação orbital e controlador da temperatura (Figura 4.9 a)).

Nos ensaios em reactor, foram utilizados reactores com diferentes capacidades (1 L ou 3 L), consoante as condições e necessidades do ensaio. A temperatura no reactor foi monitorizada através de um termopar e controlada usando um controlador ligado a uma manta de aquecimento. A agitação realizou-se com um agitador de pás planas movido por um motor com controlo de velocidade de agitação regulável da marca IKA-WEKKE. A tampa do reactor permitiu o acoplamento de vários instrumentos de controlo e medida (e.g eléctrodos), além do agitador e do termopar (Figura 4.9 b)

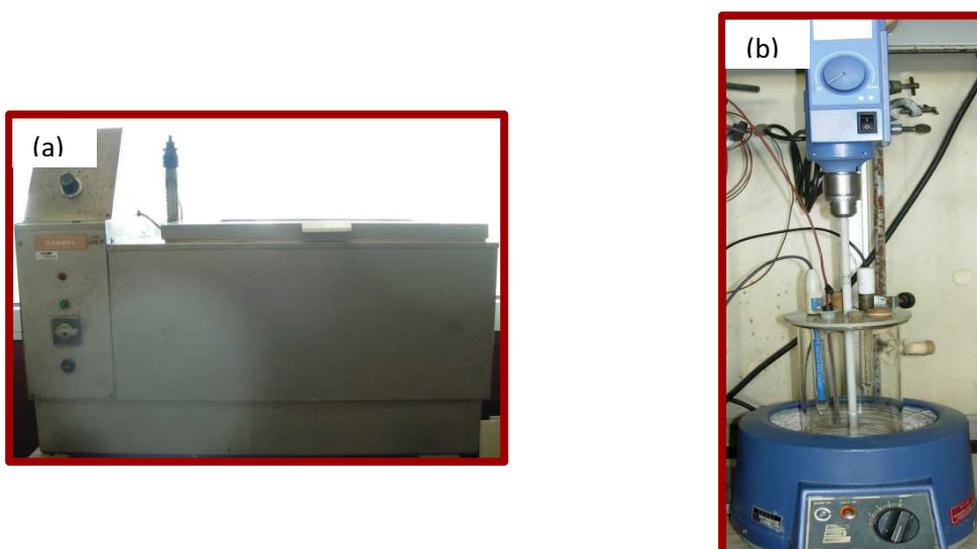


Figura 4.9- Equipamento onde se efectuaram os ensaios com balão (a) e montagem utilizada nos ensaios em reactor (b).

O procedimento experimental foi idêntico em todos os ensaios, independentemente de este se realizar em balão ou em reactor.

A solução lixiviante no reactor (balão ou reactor de maior capacidade) em agitação, foi aquecida até à temperatura desejada. A quantidade de material a lixiviar (de acordo com a densidade de polpa pretendida) foi pesada numa balança analítica, de marca Mettler com uma precisão de 0,001 g, e adicionada à solução lixiviante após esta atingir a temperatura do ensaio. Nessa altura iniciou-se a contagem do tempo, retirando-se amostras (cerca de 3 mL)

aos 3 min, 10 min, 15 min, 30 min, 1 h, 2 h, 3 h e 4 h de ensaio, para frascos que poderiam ir à centrífuga para separar o sólido do líquido. Após a separação de fases retirou-se 2 mL da solução límpida para um balão volumétrico de 25 mL, e aferiu-se com água desmineralizada.

No fim do ensaio de lixiviação, procedeu-se à separação sólido/líquido através de filtração simples com papel de filtro nº 542 da Whatman. Os lixiviados foram recolhidos, e o bolo de filtração lavado e seco até peso constante a 55°C.

Todas as amostras de lixiviante foram analisadas por EAA, com o objectivo de determinar a percentagem de lixiviação dos vários metais presentes na amostra. O resíduo foi pesado e determinada a sua perda de peso após a lixiviação.

4.2.3.3. Sequência dos Ensaios Laboratoriais

Após um estudo preliminar do comportamento dos materiais em estudo, com vários agentes lixiviantes, foi elaborado um programa factorial de ensaios (cuja metodologia será descrita na secção 4.3), que permitisse avaliar e quantificar os efeitos dos factores considerados mais relevantes na lixiviação das poeiras siderúrgicas e na lixiviação das pilhas domésticas esgotadas. Estes programas foram realizados usando dois níveis dos factores em causa.

Na sequência do trabalho experimental, seguiu-se o estudo dos efeitos dos factores considerados mais importantes, usando um maior número de níveis e com base numa metodologia cartesiana, ou seja, de modo a que em cada série de ensaios variasse só um factor, de modo a avaliar a sua influência no rendimento de lixiviação numa gama mais vasta de valores. Deste modo, estudou-se a influência do tipo de lixiviante, da concentração do meio lixiviante, do tempo de lixiviação, da temperatura, da relação líquido/sólido, do tipo e velocidade de agitação e da presença de agentes redutores.

Para finalizar o trabalho foram efectuados ensaios de lixiviação de misturas de poeiras siderúrgicas e pilhas do tipo MnO₂, utilizando as condições nas quais se obtiveram melhores resultados para os dois materiais individualmente.

De seguida apresentam-se para os dois materiais em estudo as condições de todos os ensaios de lixiviação efectuados de acordo com os planos factoriais de ensaios e a optimização dos vários factores estudados, sendo igualmente apresentadas as condições de lixiviação das misturas realizadas (Tabelas 4.3 a 4.12).

Ensaio de lixiviação das Poeiras Siderúrgicas Lavadas

Tabela 4.3 – Condições experimentais da série de ensaios que estuda a influência do tipo de lixiviante na lixiviação das poeiras siderúrgicas (ensaio exploratório).

Lixiviante	Concentração do ixivante	Agente redutor	Temperatura	Relação L/S	Tempo	Tipo de agitação
H ₂ SO ₄	0,5 M	-	20°C	20 L/kg	4 h	Orbital (200 rpm)
	1 M		90°C			
	2 M					
H ₂ SO ₄	0,5 M	1 g Ferro em pó 10 mL de H ₂ O ₂	20°C 90°C	20 L/kg	4 h	Orbital (200 rpm)
HCl	1 M	-	20°C	20 L/kg	4 h	Orbital (200 rpm)
	2 M		90°C			
	4 M					
HCl	1 M	1 g Ferro em pó 10 mL de H ₂ O ₂	20°C 90°C	20 L/kg	4 h	Orbital (200 rpm)
CH ₃ COOH	4 M	-	20°C 90°C	20 L/kg	4 h	Orbital (200 rpm)
NH ₄ Cl	5 M	-	20°C 90°C	20 L/kg	4 h	Orbital (200 rpm)
NaOH	4 M	-	90°C	20 L/kg	4 h	Orbital (200 rpm)
H ₂ SO ₃	Conc.	-	90°C	20 L/kg	4 h	Orbital (200 rpm)

Ensaio do plano factorial para a lixiviação das Poeiras Siderúrgicas Lavadas

Tabela 4.4 – Condições experimentais do plano factorial de ensaios das poeiras siderúrgicas.

[H ₂ SO ₄]	Relação L/S	Temperatura	Tempo	Tipo de agitação
0,4 M	20 L/kg	20°C	0,5 h	Orbital (200 rpm)
		90°C	4 h	
0,4 M	10 L/kg	20°C	0,5 h	Orbital (200 rpm)
		90°C	4 h	
0,8 M	20 L/kg	20°C	0,5 h	Orbital (200 rpm)
		90°C	4 h	
0,8 M	10 L/kg	20°C	0,5 h	Orbital (200 rpm)
		90°C	4 h	
0,6 M	15 L/kg	55°C	2,25 h	Orbital (200 rpm)

Tabela 4.5 – Condições experimentais dos ensaios complementares de optimização da lixiviação das poeiras.

Efeito	[H ₂ SO ₄]	Relação L/S	Temperatura	Tempo	Tipo de agitação	
Concentração de ácido	0,1 M	20 L/kg	20°C 90°C	4 h	Orbital (200 rpm)	
	0,2 M					
	0,3 M					
	0,4 M					
	0,5 M					
	0,6 M					
	0,7 M					
	0,8 M					
	0,9 M					
	1 M					
Relação líquido/sólido	0,2 M	40 L/kg	20°C 90°C	4 h	Orbital (200 rpm)	Mesma quantidade de ácido
	0,3 M	26,7 L/kg	20°C 90°C	4 h	Orbital (200 rpm)	
	0,4 M	20 L/kg*	20°C 90°C	4 h	Orbital (200 rpm)	
	0,6 M	13,3 L/kg	20°C 90°C	4 h	Orbital (200 rpm)	
	0,8 M	10 L/kg	20°C 90°C	4 h	Orbital (200 rpm)	
	0,4 M	40 L/kg 26,7 L/kg 20 L/kg* 13,3 L/kg 10 L/kg	20°C 90°C	4 h	Orbital (200 rpm)	Diferentes quantidades de ácido

* Ensaio já realizado no estudo de outro efeito

Ensaio em reactor para preparar material para os ensaios de lixiviação da “Franklinite”

Foram efectuados 4 ensaios em reactor, nos quais se lixiviou todo o zinco presente na forma de zincite (ZnO), ficando no resíduo o zinco presente como frankilinite (ZnO.Fe₂O₃). Este resíduo foi aproveitado para estudar e otimizar o processo de lixiviação do zinco aí presente. Este novo material passar-se-à a denominar como “Franklinite”.

Os ensaios foram realizados nas seguintes condições: ácido sulfúrico a 0,4 M, relação líquido/sólido de 20 L/kg, temperatura ambiente e agitação com pás a 380 rpm, durante 4 h.

Apesar do objectivo destes ensaios ser a produção de uma quantidade elevada de material sem zinco na forma de zincite, foram retiradas amostras da solução ao longo dos ensaios realizados, de modo a controlar o processo de lixiviação do zinco na zincite.

Ensaios de lixiviação da “Franklinite”

Tabela 4.6 – Condições experimentais dos ensaios de optimização da lixiviação da “Franklinite”.

Efeito	Lixivante	[H₂SO₄]	Relação L/S	Temperatura	Tempo	Tipo de agitação
Concentração de ácido (a 40°C e 90°C)	H ₂ SO ₄	0,3 M	40 L/kg	40°C	5 h	Orbital (200 rpm)
		0,5 M		90°C		
Temperatura (para 0,4 M, 0,6 M e 0,8 M)	H ₂ SO ₄	0,4 M	40 L/kg	40°C	5 h	Orbital (200 rpm)
		0,6 M		60°C		
		0,8 M		75°C		
				90°C		
Relação líquido/sólido	H ₂ SO ₄	0,6 M	40 L/kg	90°C	5 h	Orbital (200 rpm)
		0,8 M	20 L/kg			
Velocidade de agitação	H ₂ SO ₄	0,6 M	40 L/kg	40°C	5 h	Pás
				90°C		200 rpm 500 rpm

Ensaios para o estudo cinético da lixiviação da “Franklinite”

Tabela 4.7 – Condições experimentais dos ensaios para o estudo cinético da lixiviação da “Franklinite”.

Lixivante	[H₂SO₄]	Relação L/S	Temperatura	Tempo	Tipo de agitação
H ₂ SO ₄	0,4 M	150 L/kg	40°C	5 h	Orbital (200 rpm)
	0,6 M		60°C		
	0,8 M		75°C		
			90°C		

Ensaio de lixiviação das Pilhas Domésticas Esgotadas

Tabela 4.8 – Condições experimentais da série de ensaios que estuda a influência do tipo de lixiviante na lixiviação das pilhas domésticas (ensaio exploratório).

Lixiviante	Concentração do lixiviante	Agente redutor	Relação L/S	Temperatura	Tempo	Tipo de agitação
H ₂ SO ₄	0,5 M	-	20 L/kg	20°C	2 h	Orbital (200 rpm)
				90°C		
HCl	1 M	-	20 L/kg	20°C	2 h	Orbital (200 rpm)
				90°C		
NH ₄ Cl	5 M	-	20 L/kg	20°C	2 h	Orbital (200 rpm)
				90°C		

Ensaio do plano factorial para a lixiviação das Pilhas Domésticas Esgotadas

Tabela 4.9 – Condições experimentais do plano factorial de ensaios das pilhas domésticas.

[H ₂ SO ₄]	Relação L/S	Temperatura	Tempo	Tipo de agitação
0,4 M	20 L/kg	20°C	0,5 h	Orbital (200 rpm)
		90°C	4 h	
0,4 M	10 L/kg	20°C	0,5 h	Orbital (200 rpm)
		90°C	4 h	
0,7 M	20 L/kg	20°C	0,5 h	Orbital (200 rpm)
		90°C	4 h	
0,7 M	10 L/kg	20°C	0,5 h	Orbital (200 rpm)
		90°C	4 h	
0,55	14 L/kg	55°C	2,25 h	Orbital (200 rpm)

Tabela 4.10 – Condições experimentais dos ensaios complementares de optimização da lixiviação das pilhas.

Efeito	[H ₂ SO ₄]	Relação L/S	Temperatura	Tempo	Tipo de agitação	
Concentração do ácido	0,2 M	20 L/kg	20°C 90°C	4 h	Orbital (200 rpm)	
	0,3 M					
	0,4 M					
	0,5 M					
	0,7 M					
	1 M					
Relação líquido/sólido	0,3 M	26,7 L/kg	20°C 90°C	4 h	Orbital (200 rpm)	Mesma quantidade de ácido
	0,4 M*	20 L/kg	20°C 90°C	4 h	Orbital (200 rpm)	
	0,7 M	11,4 L/kg	20°C 90°C	4 h	Orbital (200 rpm)	
	1 M	8 L/kg	20°C 90°C	4 h	Orbital (200 rpm)	
	0,4 M 0,7 M	26,7 L/kg 20 L/kg* 11,4 L/kg 8 L/kg	20°C 90°C	4 h	Orbital (200 rpm)	Diferentes quantidades de ácido

* Ensaio já realizado no estudo de outro efeito

Ensaios em reactor para preparar material para os ensaios de lixiviação do “MnO₂”

Foram efectuados ensaios em reactor, nos quais se lixiviou praticamente todo o zinco presente nas pilhas, ficando no resíduo grande parte do manganês. Este resíduo foi aproveitado para estudar e optimizar o processo de lixiviação do manganês. Esse novo material passar-se-à a denominar como “MnO₂”, e é constituído por óxidos deste metal, principalmente o MnO₂.

Os ensaios foram realizados nas seguintes condições: ácido sulfúrico a 0,5 M, relação líquido/sólido de 20 L/kg, temperatura ambiente e agitação com pás a 380 rpm, durante 4 h.

Apesar do objectivo destes ensaios ser a produção de uma quantidade elevada de material sem zinco, foram retiradas amostras da solução ao longo dos ensaios realizados, de modo a controlar o processo de lixiviação do zinco das pilhas.

Ensaio de lixiviação do “MnO₂”Tabela 4.11 – Condições experimentais dos ensaios de otimização da lixiviação do “MnO₂”.

Efeito	[H ₂ SO ₄]	Agente redutor	Relação L/S	Temperatura	Tempo	Tipo de agitação
Presença de agente redutor (ensaios exploratórios)	2 M	0 g sucata	25 L/kg	20°C	4 h	Orbital (200 rpm)
		0,5 g sucata		90°C		
	1 M	1 g sucata	25 L/kg	20°C	4 h	Orbital (200 rpm)
Concentração do ácido	0,6 M	0,5 g sucata	25 L/kg	20°C	4 h	Orbital (200 rpm)
	0,8 M			90°C		
	1 M					
	0,3 M	1 g sucata	25 L/kg	20°C	4 h	Orbital (200 rpm)
	0,4 M			90°C		
	0,6 M					
0,8 M						
1 M*						
Quantidade de agente redutor	0,4 M	0 g sucata	25 L/kg	20°C	4 h	Orbital (200 rpm)
		0,25 g sucata				
		0,5 g sucata				
		0,75 g sucata				
1 g sucata*						
Granulometria do agente redutor (sucata)	0,4 M	1g sucata (-0,71mm+0,5mm)	25 L/kg	20°C	4 h	Orbital (200 rpm)
		1g sucata (-1,4 mm+1 mm)				
		1g sucata (-2mm+1,4mm)				
		1g sucata (-2,8mm+2mm)				
Temperatura	0,4 M	1 g sucata	25 L/kg	20°C*	4 h	Orbital (200 rpm)
				40°C		
				60°C		
				75°C		
				90°C*		

* Ensaio já realizado no estudo de outro efeito

Ensaio para o estudo cinético da lixiviação do “MnO₂”Tabela 4.12 – Condições experimentais dos ensaios para o estudo cinético da lixiviação do “MnO₂”.

Lixivante	[H ₂ SO ₄]	Agente redutor	Relação L/S	Temperatura	Tempo	Tipo de agitação
H ₂ SO ₄	0,3 M*	1 g sucata	20 L/kg	25°C	4 h	Orbital (200 rpm)
	0,4 M*			40°C		
	0,5 M*			60°C		
	0,6 M*			75°C		
	0,8 M*			90°C		
	1 M*					

* Ensaio já realizado no estudo dos efeitos

Ensaio de lixiviação das Misturas Poeiras Siderúrgicas – Pilhas Domésticas Esgotadas

Foram efectuadas misturas de poeiras e pilhas nas seguintes proporções em massa de poeiras – pilhas: 20 - 80%, 40-60%, 50-50%; 60 - 40%, 80 -20% e 95-5%.

Os ensaios foram realizados nas seguintes condições: ácido sulfúrico a 0,4 M, relação líquido/sólido de 20 L/kg, temperatura ambiente durante 4 h com agitação orbital a 200 rpm, à excepção do ensaio da mistura 95% EAF – 5% de pilhas.

O ensaio da mistura 95% EAF – 5% de pilhas foi realizado num reactor de maior capacidade com agitação de pás a 380 rpm, uma vez que devido à heterogeneidade da amostra de pilhas, para que a alíquota utilizada fosse representativa, a quantidade utilizada não podia ser muito pequena, o que faz com que, para se manter a relação L/S o volume de lixiviante necessário seja substancialmente maior, do que nos restantes ensaios.

Ensaio de lixiviação das Misturas “Franklinite” - “MnO₂”

Foram efectuadas misturas da “Franklinite” e do “MnO₂” (preparados previamente), nas mesmas proporções das misturas das poeiras-pilhas.

Os ensaios foram realizados com ácido sulfúrico a 0,6 M, relação L/S de 40 L/kg, a 90°C durante 4 h com agitação orbital a 200 rpm, excepto o ensaio de lixiviação da mistura 95% “Franklinite” – 5% MnO₂, pelas mesmas razões apresentadas para o caso da mistura 95% poeiras – 5% pilhas.

4.3. METODOLOGIA EFICIENTE DE EXPERIMENTAÇÃO USANDO PLANOS FACTORIAIS DE ENSAIOS

A avaliação e quantificação dos efeitos dos factores na operação de lixiviação dos dois tipos de material em estudo (poeiras siderúrgicas e pilhas domésticas) foram realizadas recorrendo à metodologia dos Planos Factoriais de Ensaio [140,141].

Esta metodologia recorre a um método estatístico experimental que permite testar mais do que uma variável (ou factor) em simultâneo e identificar as interacções existentes entre elas, descrevendo a forma como as variáveis afectam a resposta e o efeito combinado que promovem.

Denomina-se por resposta o resultado experimental obtido, e por variável ou factor o parâmetro experimental controlável que se supõe influenciar a resposta. Em geral, as variáveis são divididas em variáveis de controlo, como por exemplo a concentração do lixiviante a utilizar, e em variáveis de ruído, como a humidade. As primeiras são possíveis de controlar, enquanto que as segundas por razões técnicas/económicas não se podem ou não interessam controlar [142].

A Metodologia dos Planos Factoriais de Ensaio é um procedimento sequencial que permite otimizar as respostas, ao contrário da abordagem clássica, denominada como Método Cartesiano, em que somente se obtêm bons resultados quando as variáveis que influenciam as respostas são independentes, uma vez que neste método o efeito de cada variável é obtido alterando o valor de uma variável isoladamente, mantendo as outras constantes. Este facto impossibilita a detecção das interações entre os factores, e origina a necessidade de efectuar um grande número de ensaios experimentais para se retirarem informações fidedignas.

A aplicação da metodologia dos planos factoriais de ensaio a um processo passa pelos seguintes quatro passos [143,144]:

- escolha dos factores (variáveis) pertinentes para o processo a estudar;
- definição dos níveis de variação desses factores;
- determinação dos ensaios a realizar através do planeamento experimental; e,
- análise e interpretação dos resultados obtidos.

E apresenta os seguintes benefícios:

- redução do número de ensaios sem prejuízo da qualidade da informação;
- estudo simultâneo de diversas variáveis;
- determinação do grau de confiança dos resultados;
- identificação das variáveis que influenciam o processo através de um número reduzido de ensaios; e
- descrição do processo através de um modelo matemático empírico.

4.3.1. Planos Factoriais de Ensaio

A metodologia dos planos factoriais de ensaio apresenta-se como uma estratégia adequada ao nível do planeamento de ensaios, cujo principal objectivo é definir um modelo empírico, que permita estabelecer uma relação entre um conjunto de variáveis independentes x_i e a variável resposta Y (variável dependente), a qual pode ser expressa por uma função matemática do tipo da equação (4.1).

$$Y = f(x_1, x_2, \dots, x_i, \dots, x_k) + \varepsilon \quad (4.1)$$

onde ε corresponde ao erro associado à função Y e k ao número de variáveis (factores) envolvidas. Os diferentes valores que a referida função assume para os diferentes níveis de factores denominam-se respostas, Y_m , sendo m um conjunto de condições experimentais.

A aplicação mais importante dos planos factoriais é a planificação factorial 2^k em que o expoente (k) representa o número de factores em análise e a base (2) o número de níveis de cada factor. Assim quando se estuda o efeito de k factores a dois níveis, o número de ensaios experimentais a efectuar (p) é dada pela expressão (4.2), que corresponde ao total de combinações possíveis dos k factores para os dois níveis considerados.

$$p = 2^k \quad (4.2)$$

Geralmente, os níveis dos factores independentes (concentração do lixiviante, temperatura, tempo, etc.) assumem dois níveis, alto e baixo, cuja designação normalmente é dada pelos factores codificados +1 (nível alto) e -1 (nível baixo), de modo a facilitar os cálculos dos factores (x_i), por intermédio das variáveis independentes V_i , através da expressão:

$$x_i = \frac{V_i - \frac{V_i^+ + V_i^-}{2}}{\frac{V_i^+ - V_i^-}{2}} \quad (4.3)$$

em que V_i^+ e V_i^- correspondem, respectivamente, aos níveis alto e baixo da variável independente V_i .

Os ensaios experimentais a efectuar num plano factorial representam-se normalmente na forma de uma matriz. Na tabela 4.13 exemplifica-se a matriz do plano factorial do tipo 2^4 , (utilizado no decorrer deste trabalho, em que se estudaram 4 variáveis a dois níveis).

Tabela 4.13 – Matriz codificada de um plano factorial do tipo 2^4 .

Ensaio	Factores, x_i , e níveis dos factores				Respostas, Y_m
	x_1	x_2	x_3	x_4	
1	- 1	- 1	- 1	- 1	Y_1
2	+ 1	- 1	- 1	- 1	Y_2
3	- 1	+ 1	- 1	- 1	Y_3
4	+ 1	+ 1	- 1	- 1	Y_4
5	- 1	- 1	+ 1	- 1	Y_5
6	+ 1	- 1	+ 1	- 1	Y_6
7	- 1	+ 1	+ 1	- 1	Y_7
8	+ 1	+ 1	+ 1	- 1	Y_8
9	- 1	- 1	- 1	+ 1	Y_9
10	+ 1	- 1	- 1	+ 1	Y_{10}
11	- 1	+ 1	- 1	+ 1	Y_{11}
12	+ 1	+ 1	- 1	+ 1	Y_{12}
13	- 1	- 1	+ 1	+ 1	Y_{13}
14	+ 1	- 1	+ 1	+ 1	Y_{14}
15	- 1	+ 1	+ 1	+ 1	Y_{15}
16	+ 1	+ 1	+ 1	+ 1	Y_{16}

Para preencher a matriz de ensaios do plano factorial do tipo 2^k , recorre-se ao termo 2^{k-1} (com $k > 1$), de níveis alto e baixo, até completar as colunas referentes a x_i e a estabelecer todas as combinações possíveis. As respostas Y_m obtidas correspondem à interacção dos factores através do produto algébrico dos níveis correspondentes.

A alteração na resposta média entre duas combinações de factores designa-se por efeito [145]. O efeito corresponde à influência relativa (individual ou com interacção), que as variáveis independentes exercem sobre a variável dependente através de uma análise estatística das respostas obtidas tendo como base os valores experimentais, ou seja, o efeito produzido caracteriza-se pela influência directa (individual ou cruzada) que cada factor exerce na variável resposta.

Para cada factor x_i escolhido define-se o efeito principal $E(x)$ como sendo a diferença entre a média das respostas Y_m , do nível mais alto de x e a média das respostas Y_m , do nível mais baixo de x_i , que pode ser representado por:

$$E(x_i) = \frac{2}{p} \sum_m Y_{m, x_i=+1} - \frac{2}{p} \sum_m Y_{m, x_i=-1} \quad (4.4)$$

que quando aplicada ao plano factorial do tipo 2^4 , se obtêm:

$$E(x_1) = \frac{1}{8} (Y_2 + Y_4 + Y_6 + Y_8 + Y_{10} + Y_{12} + Y_{14} + Y_{16}) - \frac{1}{8} (Y_1 + Y_3 + Y_5 + Y_7 + Y_9 + Y_{11} + Y_{13} + Y_{15}) \quad (4.5)$$

$$E(x_2) = \frac{1}{8} (Y_3 + Y_4 + Y_7 + Y_8 + Y_{11} + Y_{12} + Y_{15} + Y_{16}) - \frac{1}{8} (Y_1 + Y_2 + Y_5 + Y_6 + Y_9 + Y_{10} + Y_{13} + Y_{14}) \quad (4.6)$$

$$E(x_3) = \frac{1}{8} (Y_5 + Y_6 + Y_7 + Y_8 + Y_{13} + Y_{14} + Y_{15} + Y_{16}) - \frac{1}{8} (Y_1 + Y_2 + Y_3 + Y_4 + Y_9 + Y_{10} + Y_{11} + Y_{12}) \quad (4.7)$$

$$E(x_4) = \frac{1}{8} (Y_9 + Y_{10} + Y_{11} + Y_{12} + Y_{13} + Y_{14} + Y_{15} + Y_{16}) - \frac{1}{8} (Y_1 + Y_2 + Y_3 + Y_4 + Y_5 + Y_6 + Y_7 + Y_8) \quad (4.8)$$

O efeito traduz a influência directa e individual que um determinado factor tem na variável resposta, assim um efeito é considerado positivo quando a média das respostas obtidas no nível mais alto do factor é superior à média das respostas obtidas no nível mais baixo desse mesmo factor.

Na análise factorial além de se considerar a influência dos factores individuais, também se tem em conta as interações existentes entre os diversos factores, permitindo deste modo avaliar a

influência dos factores entre si, bem como analisar se um determinado factor pode alterar (ou não) a resposta entre os dois níveis, a diferentes níveis do outro factor.

Deste modo esta metodologia permite avaliar a sensibilidade do sistema às diferentes variáveis independentes, podendo calcular-se as interacções entre dois factores através da expressão:

$$E(x_i x_j) = \frac{2}{p} \sum_m Y_{m, x_i = x_j} - \frac{2}{p} \sum_m Y_{m, x_i \neq x_j} \quad (4.9)$$

que para o caso do plano factorial do tipo 2^4 , anteriormente referido, se traduzem em:

$$\begin{aligned} E(x_1 x_2) &= \frac{1}{8} (Y_1 + Y_4 + Y_5 + Y_8 + Y_9 + Y_{12} + Y_{13} + Y_{16}) \\ &\quad - \frac{1}{8} (Y_2 + Y_3 + Y_6 + Y_7 + Y_{10} + Y_{11} + Y_{14} + Y_{15}) \end{aligned} \quad (4.10)$$

$$\begin{aligned} E(x_1 x_3) &= \frac{1}{8} (Y_1 + Y_3 + Y_6 + Y_8 + Y_9 + Y_{11} + Y_{14} + Y_{16}) \\ &\quad - \frac{1}{8} (Y_2 + Y_4 + Y_5 + Y_7 + Y_{10} + Y_{12} + Y_{13} + Y_{15}) \end{aligned} \quad (4.11)$$

$$\begin{aligned} E(x_1 x_4) &= \frac{1}{8} (Y_1 + Y_3 + Y_5 + Y_7 + Y_{10} + Y_{12} + Y_{14} + Y_{16}) \\ &\quad - \frac{1}{8} (Y_2 + Y_4 + Y_6 + Y_8 + Y_9 + Y_{11} + Y_{13} + Y_{15}) \end{aligned} \quad (4.12)$$

$$\begin{aligned} E(x_2 x_3) &= \frac{1}{8} (Y_1 + Y_2 + Y_7 + Y_8 + Y_9 + Y_{10} + Y_{15} + Y_{16}) \\ &\quad - \frac{1}{8} (Y_3 + Y_4 + Y_5 + Y_6 + Y_{11} + Y_{12} + Y_{13} + Y_{14}) \end{aligned} \quad (4.13)$$

$$\begin{aligned} E(x_2 x_4) &= \frac{1}{8} (Y_1 + Y_2 + Y_5 + Y_6 + Y_{11} + Y_{12} + Y_{15} + Y_{16}) \\ &\quad - \frac{1}{8} (Y_3 + Y_4 + Y_7 + Y_8 + Y_9 + Y_{10} + Y_{13} + Y_{14}) \end{aligned} \quad (4.14)$$

$$E(x_3x_4) = \frac{1}{8}(Y_1 + Y_2 + Y_3 + Y_4 + Y_{13} + Y_{14} + Y_{15} + Y_{16}) - \frac{1}{8}(Y_5 + Y_6 + Y_7 + Y_8 + Y_9 + Y_{10} + Y_{11} + Y_{12}) \quad (4.15)$$

Por seu lado as interacções entre três factores podem ser avaliadas por,

$$E(x_1x_2x_3) = \frac{1}{8}(Y_2 + Y_3 + Y_5 + Y_8 + Y_{10} + Y_{11} + Y_{13} + Y_{15}) - \frac{1}{8}(Y_1 + Y_4 + Y_6 + Y_7 + Y_9 + Y_{12} + Y_{14} + Y_{16}) \quad (4.16)$$

$$E(x_1x_2x_4) = \frac{1}{8}(Y_2 + Y_3 + Y_6 + Y_7 + Y_9 + Y_{12} + Y_{13} + Y_{16}) - \frac{1}{8}(Y_1 + Y_4 + Y_5 + Y_8 + Y_{10} + Y_{11} + Y_{14} + Y_{15}) \quad (4.17)$$

$$E(x_1x_3x_4) = \frac{1}{8}(Y_2 + Y_4 + Y_5 + Y_7 + Y_9 + Y_{11} + Y_{14} + Y_{16}) - \frac{1}{8}(Y_1 + Y_3 + Y_6 + Y_8 + Y_{10} + Y_{12} + Y_{13} + Y_{15}) \quad (4.18)$$

$$E(x_2x_3x_4) = \frac{1}{8}(Y_3 + Y_4 + Y_5 + Y_6 + Y_9 + Y_{10} + Y_{15} + Y_{16}) - \frac{1}{8}(Y_1 + Y_2 + Y_7 + Y_8 + Y_{11} + Y_{12} + Y_{13} + Y_{14}) \quad (4.19)$$

e entre os quatro factores por:

$$E(x_1x_2x_3x_4) = \frac{1}{8}(Y_1 + Y_4 + Y_6 + Y_7 + Y_{10} + Y_{11} + Y_{13} + Y_{16}) - \frac{1}{8}(Y_2 + Y_3 + Y_5 + Y_8 + Y_9 + Y_{12} + Y_{14} + Y_{15}) \quad (4.20)$$

Devido à dificuldade de interpretação, na maioria das análises dos planos factoriais é considerado que as interacções de ordem superior a dois factores podem ser desprezadas,

assumindo-se assim só a informação dos efeitos principais (individuais) e das interacções secundárias (entre dois factores).

Em todos os casos considera-se que a interacção entre os factores é positiva quando o efeito entre os factores $E(x_i \dots x_j)$ é superior a zero, ou seja se a influência da soma das respostas quando os factores estão ao mesmo nível for superior às respostas quando estão a níveis diferentes.

4.3.2. Análise da Variância

Para que os resultados obtidos possam ser analisados através de métodos estatísticos, possibilitando a obtenção de conclusões objectivas e fidedignas, o planeamento experimental deve ser baseado numa metodologia também estatística, permitindo deste modo efectuar uma avaliação dos erros experimentais que afectam os resultados, e deste modo determinar a significância dos valores obtidos para os efeitos. Essa análise é normalmente efectuada através da estimativa da variância do erro experimental. Existem vários processos que permitem efectuar a estimativa do erro [140,146,147]. O mais correcto e completo, consiste em efectuar várias réplicas de todos os ensaios efectuados no plano factorial de ensaios, no entanto esse procedimento é muito exaustivo e moroso devido ao número de ensaios a realizar, acarretando por outro lado um aumento considerável dos custos associados. Para ultrapassar este constrangimento geralmente efectua-se várias réplicas de um ensaio num ponto central do plano de ensaios, no qual o valor das variáveis (factores) corresponde à média entre os níveis alto e baixo, como apresentado pela expressão:

$$V_i^0 = \frac{(V_i^+ + V_i^-)}{2} \quad (4.21)$$

Em termos de coordenadas codificadas o ponto central é representado por $(x_1^0, x_2^0, x_3^0, x_4^0) = (0, 0, 0, 0)$.

Na análise da variância é utilizada a distribuição de *Fisher-Snedecor*, tanto para avaliar a significância dos efeitos dos factores como a adequação do modelo matemático empírico

Para um plano factorial do tipo 2^4 , e para um determinado factor x_i em que $E(x_i)$ é o seu efeito, a variância corresponde ao valor da dispersão entre duas respostas médias obtidas em cada

nível do factor x_i (2 conjuntos que correspondem aos níveis alto e baixo, de 8 observações cada – resultando num total de 16 observações) e o valor médio total das respostas obtidas \bar{Y} [78].

A soma de quadrados $SQ(x_i)$ associada ao efeito de um factor genérico x_i pode ser calculada através da expressão:

$$SQ(x_i) = 8 \left[\left(\frac{\sum_m Y_{m,xi=+1}}{8} - \bar{Y} \right)^2 + \left(\frac{\sum_m Y_{m,xi=-1}}{8} - \bar{Y} \right)^2 \right] \quad (4.22)$$

que depois de simplificada resulta na expressão:

$$SQ(x_i) = \frac{1}{16} \left(\sum_m Y_{m,xi=+1} - \sum_m Y_{m,xi=-1} \right)^2 \quad (4.23)$$

Esta expressão é válida para todos os factores em causa, tanto principais como interacções.

A variância ou média quadrática, MQ, para um determinado efeito em causa, é expressa pelo quociente entre SQ e o número de graus de liberdade (GL) associados. Assim sendo, o cálculo da variância é obtido pela expressão:

$$MQ(x_i) = \frac{SQ(x_i)}{GL(x_i)} \quad (4.24)$$

que no caso concreto se traduz por:

$$MQ(x_i) = SQ(x_i)$$

uma vez que o resultado da avaliação dos desvios correspondentes aos dois conjuntos de observações definidos anteriormente (nível alto e baixo), originam um valor unitário para os graus de liberdade ($N=2-1=1$).

Como referido anteriormente as réplicas dos ensaios realizados no ponto central têm como objectivo estimar a variância do erro experimental associado às observações. Contudo, neste tipo de análise tem de se ter em conta que se assume que o erro das réplicas obtido no ponto central é o mesmo para toda a gama de estudo das variáveis, o que pode não ser verdadeiro.

O cálculo do erro experimental do ponto central baseia-se na análise da respectiva soma dos quadrados (SQ_E) e da variância (MQ_E) através das expressões.

$$SQ_E = \sum_{j=1}^n (Y_{0,j} - \bar{Y}_0)^2 \quad \text{com } \bar{Y}_0 = \sum_{j=1}^n \frac{Y_{0,j}}{n} \quad (4.25)$$

$$MQ_E = \frac{SQ_E}{GL_E} = \frac{SQ_E}{n-1} \quad (4.26)$$

onde Y_0 representam as respostas observadas nesse ponto, n o número de réplicas e GL_E representa o número de graus de liberdade associados à determinação da variância do erro.

O cálculo da variância do erro experimental, também denominado de média quadrática do erro, permite estabelecer critérios de convergência no que respeita ao facto de duas estimativas independentes da variância (variância do factor e variância do erro) pertencerem ou não à mesma população, portanto sabendo as variâncias associadas aos diferentes factores é possível avaliar a significância dos mesmos. Se as estimativas das referidas variâncias forem significativamente diferentes, então o factor em estudo tem relevância estatística. Para fazer esta avaliação recorre-se à distribuição de *Fisher-Snedecor* ($F_{exp}(x_i)$), que é definida como o quociente entre a variância do factor e a variância do erro.

$$F_{exp}(x_i) = \frac{MQ(x_i)}{MQ_E} \quad (4.27)$$

A interpretação do parâmetro de distribuição de *Fisher-Snedecor* depende do nível de significância α que irá permitir validar o teste de significância dos factores.

O nível de significância corresponde à probabilidade estatística de rejeitar a hipótese nula quando esta é verdadeira – erro do tipo I [78,140], o que na prática corresponde a rejeitar a hipótese do efeito não ser significativo quando na realidade este não é significativo. Por outro lado o grau de confiança $100(1-\alpha)$ corresponde à probabilidade de aceitar a mesma hipótese, quando esta é verdadeira.

A aplicação deste método permite comparar o valor obtido pela distribuição de *Fisher-Snedecor* (F_{exp}) com o valor da distribuição F_{α, GL_1, GL_2} , para um dado nível de significância (α), onde GL_1 e GL_2 representam os graus de liberdade da variância $MQ(x_i)$ e da variância do erro experimental MQ_E respectivamente. Assim, o factor é significativo quando $F_{exp} > F_{\alpha, GL_1, GL_2}$, ou alternativamente, quando a probabilidade determinada para o estatístico F_{exp} (designado por valor-p) é inferior ao nível de significância estabelecido (α).

4.3.3 Modelo de Regressão Multivariável

Os resultados obtidos através da aplicação dos planos factoriais de ensaio permitem, de uma forma simples, ajustar um modelo de regressão polinomial (multivariável), definido pela expressão:

$$Y = \beta_0 + \beta_1x_1 + \beta_2x_2 + \beta_3x_3 + \dots + \beta_{12}x_1x_2 + \beta_{13}x_1x_3 + \beta_{23}x_2x_3 + \beta_{123}x_1x_2x_3 + \dots + \varepsilon \quad (4.28)$$

onde Y representa a variável dependente ou variável resposta de uma determinada combinação de níveis, β são os coeficientes de regressão do modelo, x_i as diferentes variáveis e ε o erro aleatório da resposta Y .

A função Y corresponde a uma formulação de um modelo de regressão cujo conhecimento não é completo, uma vez que os coeficientes de regressão do modelo são ainda desconhecidos. Deste modo o ajuste do modelo deve ser somente efectuado para o intervalo experimental testado.

Este modelo de regressão multivariável é vulgarmente designado de modelo linear ou de 1ª ordem, apesar de se reconhecer que os termos das interacções tem ordem superior a 1. No entanto, esta designação serve para assinalar que cada variável aparece individualmente no modelo sempre com expoente 1.

Quando os efeitos individuais e as interacções dos factores são pouco significativos é adequado o ajuste do modelo a um polinómio de primeiro grau, no entanto se as interacções dos factores forem muito significativas, o desvio obtido entre os resultados experimentais e o modelo forem significativos ou o coeficiente de correlação for baixo, o modelo pode apresentar curvatura e neste caso o mais adequado é utilizar um modelo quadrático ou de segunda ordem, do género:

$$Y = \beta_0 + \beta_1x_1 + \beta_2x_2 + \beta_3x_3 + \beta_{12}x_1x_2 + \beta_{13}x_1x_3 + \beta_{23}x_2x_3 + \beta_{123}x_1x_2x_3 + \dots \\ \dots + \beta_{11}x_1^2 + \beta_{22}x_2^2 + \beta_{33}x_3^2 + \dots + \varepsilon \quad (4.29)$$

A representação da variável resposta na forma de um polinómio é um procedimento habitual justificado pelo facto de se considerar que o polinómio pode resultar no desenvolvimento de uma série de Taylor da função Y , válido para um intervalo restrito das variáveis x_i e desde que a função seja contínua e continuamente diferenciável [78].

Os coeficientes do modelo polinomial utilizado podem ser determinados através do método dos mínimos quadrados [140,141], o que implica a existência de um número de dados experimentais igual ou superior ao número de parâmetros a determinar. A aplicação do modelo de segunda ordem obriga a um maior número de ensaios do que o previsto no plano 2^k . Assim, primeiro assume-se um modelo linear, procede-se ao seu ajuste e seguidamente avalia-se a existência ou não de curvatura [78].

Uma vez ajustado o modelo linear aos dados experimentais obtém-se um polinómio, que no caso de ser de primeira ordem é expresso da seguinte maneira:

$$Y_e = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + \dots + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 + b_{123}x_1x_2x_3 + \dots \quad (4.30)$$

em que Y_e representa o valor da resposta estimada por intermédio do modelo polinomial de ajuste e os valores de b , a estimação dos parâmetro β utilizando o método dos mínimos quadrados.

A determinação dos parâmetros utilizados no modelo polinomial de ajuste (expressão 4.30) pode ser facilmente calculada, tendo em conta que quando se utilizam os factores codificados, os valores dos parâmetros b correspondem a metade dos valores dos respectivos efeitos [140].

$$b_{ijl} = \frac{E(x_i x_j x_l)}{2} \quad (\text{com } i < j < l \text{ e } i, j, l \neq 0) \quad (4.31)$$

O parâmetro do termo independente do polinómio (b_0) é dado pela média de todas as respostas. Assim para o caso em estudo do plano 2^4 , ter-se-á,

$$b_0 = \sum_m \frac{Y_m}{16} \quad (4.32)$$

No caso da realização de ensaios no ponto central do plano, deve ser considerada a sua inclusão no cálculo de b_0 , através da expressão:

$$b_0 = \sum_m \frac{Y_m}{2^k + n} \quad (4.33)$$

em que o denominador representa o número total de observações realizadas, sendo n o número de ensaios no ponto central.

4.4. EFICIÊNCIA DOS PROCESSOS DE LIXIVIAÇÃO

A variável que melhor caracteriza a eficiência de um processo de lixiviação é o rendimento de lixiviação, o qual quantifica a recuperação dos metais presentes a partir dos materiais processados. Esses rendimentos foram calculados com base nas análises das soluções lixiviadas e da composição do material a lixiviar, de acordo com a expressão:

$$\eta_A (\%) = 100 (CV) / (m_A x_o) \quad (4.34)$$

em que η_A representa o rendimento de lixiviação de um determinado elemento na amostra A, V o volume da solução (L), C a concentração do metal solubilizado (g/L), m_A a massa inicial de material a lixiviar (g) e x_o a fração ponderal do metal em causa no material inicial.

Na expressão utilizada para o cálculo do rendimento não se contabilizou o volume de amostra (lixiviado) retirado ao longo do ensaio, uma vez que ao retirar a amostra retirava-se parte do sólido, considerando-se deste modo que a relação L/S foi constante ao longo do ensaio.

A concentração do metal solubilizado é dada pela análise das soluções lixiviadas por EAA.

No caso particular do processo de tratamento do “MnO₂”, com adição de sucata ferrosa como agente redutor, existe ferro proveniente de duas fontes distintas: dos óxidos de ferro presentes nas pilhas e da sucata adicionada. Deste modo, na determinação do rendimento de lixiviação do ferro, teve de se ter em conta que a quantidade de ferro inicial a lixiviar é o somatório do ferro presente nas pilhas e da sucata adicionada. Assim o rendimento de lixiviação do ferro do “MnO₂” é definido pela expressão:

$$\eta_{Fe} (\%) = 100 (C_{Fe}V) / (m_A x_{Fe} + m_{suc}) \quad (4.35)$$

em que η_{Fe} representa o rendimento de lixiviação do ferro na amostra, C_{Fe} a concentração do ferro solubilizado (g/L), x_{Fe} a fração ponderal do ferro no “MnO₂”, e m_{suc} a massa da sucata adicionada.

Capítulo 5

CARACTERIZAÇÃO DAS POEIRAS SIDERÚRGICAS E DAS PILHAS DOMÉSTICAS ESGOTADAS

5.1. CARACTERIZAÇÃO GRANULOMÉTRICA

Após lavagem e secagem das poeiras siderúrgicas e das pilhas domésticas efectuou-se a sua caracterização granulométrica, utilizando-se 2 procedimentos como descrito em 4.2.1.3.

POEIRAS SIDERÚRGICAS

Na Figura 5.1 apresentam-se as curvas cumulativas inferiores de distribuição granulométrica por difracção laser das poeiras obtidas nos ensaios de lavagem.

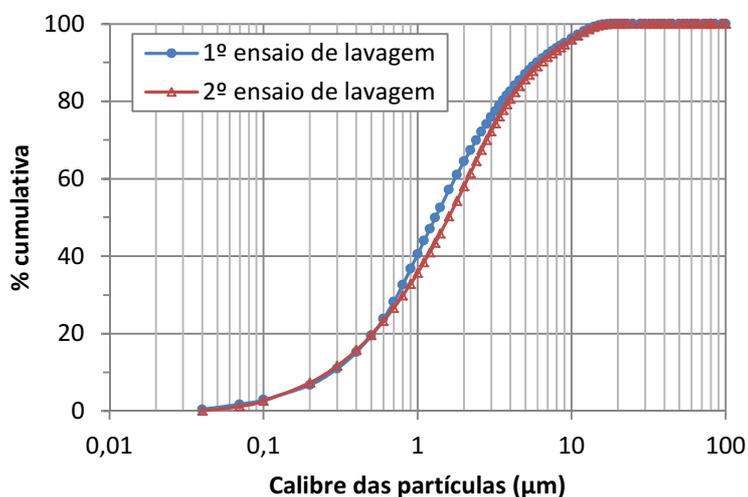


Figura 5.1 - Curvas cumulativas inferiores das poeiras resultantes dos dois ensaios de lavagem, determinadas por granulometria laser.

Da análise das curvas de distribuição cumulativa, verifica-se que ambas apresentam o mesmo tipo de andamento, o que indicia que em termos granulométricos as duas amostras de poeiras lavadas são muito idênticas.

As poeiras siderúrgicas são constituídas por partículas muito finas, recolhidas num sistema de depuração de gases. Em termos quantitativos 90% das poeiras apresenta uma granulometria inferior a 6,50 μm ($d_{90}=5,99 \mu\text{m}$ para as poeiras do 1º ensaio de lavagem e $d_{90}=6,40 \mu\text{m}$ para o 2º ensaio de lavagem); em termos de diâmetro médio (d_{50}) este situa-se nos 1,30 μm para as poeiras do 1º ensaio de lavagem e nos 1,59 μm para o 2º ensaio de lavagem.

O calibre das partículas das poeiras objecto deste estudo está de acordo com o publicado por diversos investigadores, em que d_{90} é da ordem dos 8 μm -14 μm [72,148] e d_{50} de 0,5 μm [29,72] e 2 μm [148].

Machado *et al.* [27] e Xia e Pickles [149] referem mesmo nos seus trabalhos que a maioria das partículas apresenta uma granulometria inferior 1 μm , e que o facto de se encontrarem calibres médios superiores se deve à aglomeração de partículas muito finas que formam agregados.

O pequeno calibre das partículas tem o inconveniente de dificultar o seu manuseamento, nomeadamente em termos de filtração, favorecendo no entanto a velocidade de reacção uma vez que tem uma grande área superficial exposta ao lixiviante.

PILHAS DOMÉSTICAS ESGOTADAS

Para as pilhas domésticas, apresenta-se na Tabela 5.1 a distribuição granulométrica da fracção não magnética e da fracção magnética determinada por crivagem a seco dos dois lotes de pilhas utilizados. Esses resultados são apresentados de duas formas diferentes: na primeira a distribuição é calculada em relação ao peso de cada uma das fracções e na segunda é calculada tendo em conta o peso total do material.

De uma maneira geral, verifica-se que a distribuição granulométrica da fracção não magnética dos dois lotes de pilhas é muito semelhante, existindo uma predominância de material na classe granulométrica inferior a 0,09 mm (com percentagem mássica de 11,1 e 12,3% correspondente ao 1º e 2º lote de pilhas), e na classe -2 mm+1,4 mm com 12,9 e 13,4% do material.

Tabela 5.1 – Distribuição granulométrica da fracção não magnética e da fracção magnética das pilhas.

Granulometria (mm)	Peso (g)		% mássica da fracção ¹		% mássica do material total ²	
	F. não magnética	F. magnética	F. não magnética	F. magnética	F. não magnética	F. magnética
<i>1º Lote</i>						
-0,09	18,74	0,00	11,1	0,0	9,0	0,0
-0,125+0,09	4,83	0,35	2,9	0,9	2,3	0,2
-0,180+0,125	7,25	0,55	4,3	1,3	3,5	0,3
-0,250+0,180	14,73	1,20	8,8	2,9	7,0	0,6
-0,355+0,250	13,37	1,20	8,0	2,9	6,4	0,6
-0,5+0,355	12,12	1,55	7,2	3,8	5,8	0,7
-0,71+0,5	16,19	2,19	9,6	5,3	7,7	1,0
-1,0+0,71	18,19	3,59	10,8	8,7	8,7	1,7
-1,4+1,0	18,25	6,72	10,9	16,3	8,7	3,2
-2,0+1,4	21,75	9,92	12,9	24,1	10,4	4,7
-2,8+2,0	15,97	9,19	9,5	22,3	7,6	4,4
-4,0+2,8	6,53	4,16	3,9	10,1	3,1	2,0
-6,0+4,0	0,17	0,56	0,1	1,4	0,1	0,3
Total	168,09	41,17	100,0	100,0	80,3	19,7
<i>2º Lote</i>						
-0,09	42,23	0,43	12,3	0,6	10,2	0,1
-0,125+0,09	11,06	1,11	3,2	1,5	2,7	0,3
-0,180+0,125	16,58	1,66	4,8	2,3	4,0	0,4
-0,250+0,180	29,02	3,22	8,5	4,4	7,0	0,8
-0,355+0,250	25,94	2,88	7,6	4,0	6,2	0,7
-0,5+0,355	24,76	2,95	7,2	4,1	6,0	0,7
-0,71+0,5	31,95	3,12	9,3	4,3	7,7	0,8
-1,0+0,71	36,92	3,56	10,8	4,9	8,9	0,9
-1,4+1,0	39,26	6,60	11,5	9,1	9,5	1,6
-2,0+1,4	45,77	13,78	13,4	18,9	11,0	3,3
-2,8+2,0	24,21	24,22	7,1	33,3	5,8	5,8
-4,0+2,8	14,26	8,21	4,2	11,3	3,4	2,0
-6,0+4,0	0,45	1,04	0,1	1,4	0,1	0,3
Total	342,40	72,78	100,0	100,0	82,5	17,5

¹ % mássica em relação ao material de cada uma das fracções

² % mássica em relação ao total de material analisado (fracção não magnética e magnética)

Enquanto o material da fracção não magnética se distribui por todas as classes granulométricas, na fracção magnética cerca de 73% ficou retida nos peneiros de maior calibre (entre 1,4 mm e 4 mm). Esta distribuição deve-se ao facto do material dos eléctrodos (que corresponde à fracção não magnética) se desagregar muito mais facilmente durante a

operação de fragmentação, apresentando-se em formas pulverulentas e em agregados de partículas, ao contrário da parte magnética que se apresenta sob a forma de fragmentos resultantes do processo de corte (o qual origina partículas de maior calibre).

Considerando o material total das pilhas verifica-se que cerca de 17,5 a 20% corresponde à fracção magnética, o que está de acordo com o peso do invólucro em relação ao total da pilha.

As curvas cumulativas inferiores da fracção não magnética dos dois lotes de pilhas lavadas são apresentadas na Figura 5.2, verificando-se que a distribuição granulométrica é muito semelhante nos dois casos. Os diâmetros característicos das partículas são praticamente iguais, situando-se o diâmetro médio (d_{50}) nos 0,67 mm para o 1º lote de pilhas lavadas e nos 0,64 mm para o 2º lote. Por outro lado 90% das pilhas apresenta uma granulometria inferior a 2,30 mm (d_{90} = 2,29 mm para o 1º lote e d_{90} = 2,15 mm para o 2º lote).

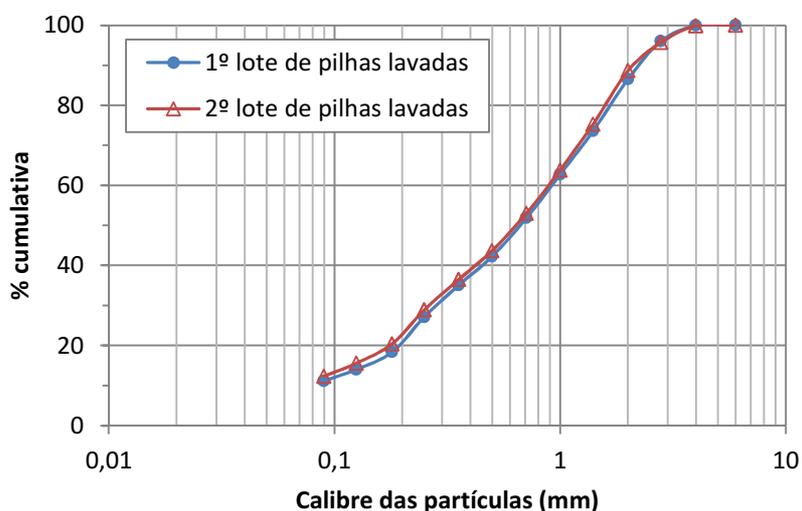


Figura 5.2 - Curvas cumulativas inferiores da fracção não magnética dos dois lotes de pilhas lavadas.

5.2. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA QUALITATIVA E MORFOLÓGICA

A caracterização química qualitativa e composição mineralógica das poeiras e das pilhas foi efectuada recorrendo a técnicas de fluorescência e de difracção de raios-x, enquanto que para a análise morfológica recorreu-se à microscopia electrónica de varrimento (SEM).

5.2.1. Análise Química Qualitativa por Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X

POEIRAS SIDERÚRGICAS

Os espectros obtidos da amostra de poeiras siderúrgicas estão representados na Figura 5.3, tendo-se identificado zinco, ferro, chumbo, manganês, cálcio, cobre e algum cloro.

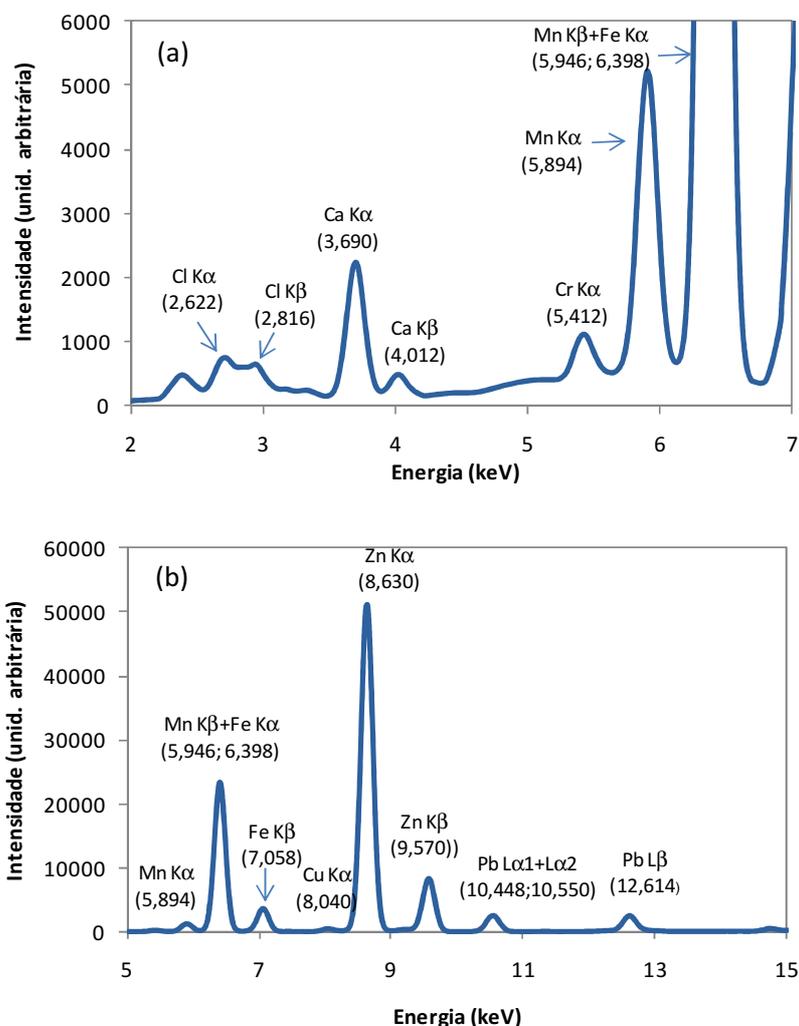


Figura 5.3 - Espectro de fluorescência das poeiras siderúrgicas lavadas. Condições de aquisição:

- (a) – diferença de potencial 13 kV, intensidade 0,02 mA, tempo de aquisição 100 s, sem filtro;
- (b) – diferença de potencial 25 kV, intensidade 0,02 mA, tempo de aquisição 100 s, filtro Pd fino.

A presença de cálcio nas poeiras deve-se à cal ou ao calcário adicionado à carga do forno para formar a escória. O cloro provém do revestimento de alguma sucata introduzida no forno, o cobre de algumas cablagens que não foram separadas do resto da sucata e os restantes elementos fazem parte da constituição do aço e de outras ligas ferrosas.

Apesar de esta técnica não apresentar a mesma sensibilidade para todos os elementos, numa primeira análise admite-se que o zinco é o elemento presente em maior quantidade, seguido do ferro. Como elementos abundantes aparece o manganês e o cálcio, encontrando-se os outros elementos como elementos vestigiais.

O facto de não se detectar potássio nas poeiras indicia que ele foi eliminado durante a operação de lavagem. Em relação ao cálcio, parte foi também eliminado, o que está de acordo com estudos efectuados anteriormente [150].

PILHAS DOMÉSTICAS ESGOTADAS

Na Figura 5.4 apresenta-se o espectro de fluorescência do material não magnético das pilhas domésticas. Os únicos elementos identificados foram zinco, manganês, ferro e vestígios de níquel. Outro elemento constituinte das pilhas é o carbono, o qual não se consegue detectar com este tipo de equipamento.

O zinco e manganês provêm do ânodo e do cátodo das pilhas, respectivamente, e o ferro é o constituinte principal do invólucro. O níquel provém do aço niquelado utilizado na fabricação das pilhas [82].

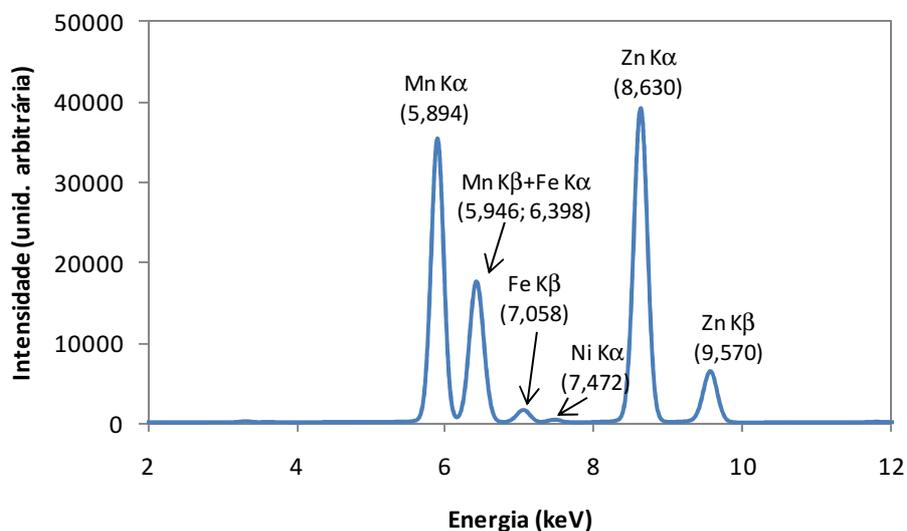


Figura 5.4 - Espectro de fluorescência das pilhas lavadas. Condições de aquisição: (diferença de potencial 22 kV, intensidade 0,06 mA, tempo de aquisição 100 s, filtro Pd fino.

Foi igualmente efectuada a aquisição do espectro das pilhas em que não se utilizou nenhum filtro com o objectivo de confirmar a existência, ou não, de constituintes do electrólito (cloreto de potássio ou cloreto de amónio). Como não se observou nenhum pico a 2,622 keV nem a

2,816 keV (energia do cloro e do potássio respectivamente), conclui-se que a lavagem das pilhas foi eficiente.

Na Figura 5.5 apresentam-se os espectros das várias fracções granulométricas do material não magnético das pilhas lavadas obtidas na crivagem, de modo a verificar a distribuição dos metais pelas várias fracções.

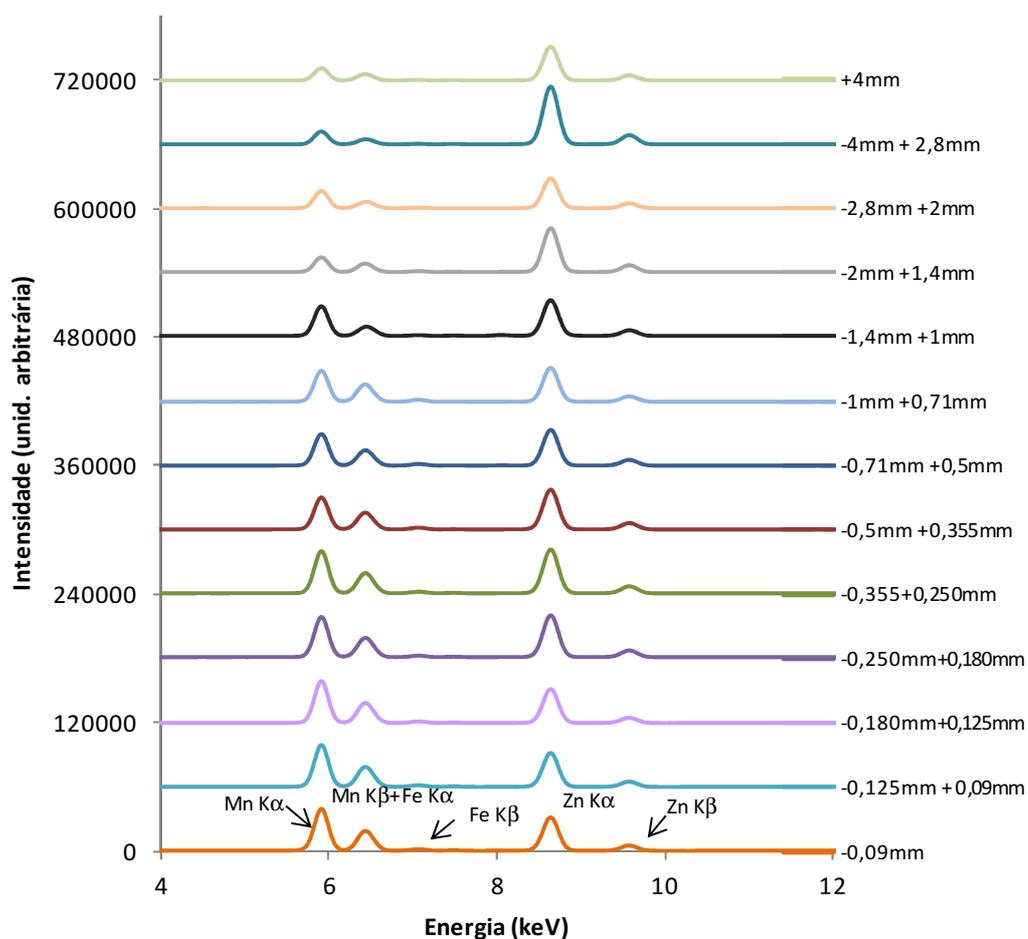


Figura 5.5 - Comparação dos espectros de fluorescência das várias fracções granulométricas do material não magnético das pilhas. Condições de aquisição: diferença de potencial 22 kV, intensidade 0,06 mA, tempo de aquisição 100 s, filtro Pd fino.

Comparando as várias fracções granulométricas, verifica-se que em todas existe zinco, manganês e vestígios de ferro.

Pela análise da Figura 5.5, verifica-se que o zinco se encontra distribuído equitativamente por todas as fracções, à excepção da fracção de -4 + 2,8 mm em que aparenta estar em maior

quantidade, e das fracções granulométricas inferiores a 0,25 mm em que se encontra em menor quantidade. Por seu lado o manganês predomina nas granulometrias mais finas (inferiores a 1,4 mm). Este facto pode ser explicado se tivermos em conta a composição e a forma de agregação dos eléctrodos das pilhas (ver Figura 3.4 e 3.5).

O manganês com tamanho de partícula muito fino presente como óxidos compactado com grafite encontra-se no cátodo na forma de coroa cilíndrica externa (nas pilhas alcalinas) ou de cilindro interno (nas pilhas salinas). Durante o processo de fragmentação, a acção mecânica do moinho de lâminas provoca a desagregação deste material formando-se um pó fino.

O zinco, material anódico, é montado como uma pasta de grãos mais grosseiros no interior na coroa do cátodo (nas pilhas alcalinas) ou através de uma folha que reveste o mesmo cátodo (nas pilhas salinas). Durante a fragmentação a folha de zinco (já transformado em ZnO nas pilhas esgotadas) sofre cortes em fragmentos, ficando uns retidos nas fracções grosseiras, e outros sofrem erosão originando partículas finas. Assim, justifica-se que o zinco se distribua de forma mais ou menos homogénea pelas várias classes granulométricas.

Como todas as fracções apresentavam quantidades significativas de zinco e manganês, efectuou-se a mistura das várias fracções para o desenvolvimento do trabalho de caracterização e lixiviação.

5.2.2. Identificação das Fases Sólidas nos Materiais por Difracção de Raios-X

Como foi referido anteriormente a identificação das espécies mineralógicas presentes nas poeiras lavadas e nas pilhas lavadas foi efectuada através da análise por difracção de raios-X.

Os difractogramas correspondente às poeiras e às pilhas estão representados na Figura 5.6 (a) e (b) respectivamente.

No difractograma referente às poeiras, foram identificadas a franklinite ($\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) e a zincite (ZnO) como constituintes principais, e também fases secundárias como óxido de manganês (MnO_2) e sílica (SiO_2 , como quartzo).

Não foi identificada nenhuma fase contendo chumbo, crómio e cobre, devido possivelmente à baixa concentração destes metais nas poeiras, como se constatará na análise quantitativa. Em relação ao cálcio, apesar do seu teor ser significativo não foram identificadas nenhuma espécie, possivelmente por não estarem numa forma cristalina.

No difractograma das pilhas domésticas, como constituintes principais foram identificadas a zincite, a grafite, sendo ainda possível identificar a hetaerolite ($ZnMn_2O_4$), a espinela de óxidos de manganês (Mn_3O_4), e o quartzo.

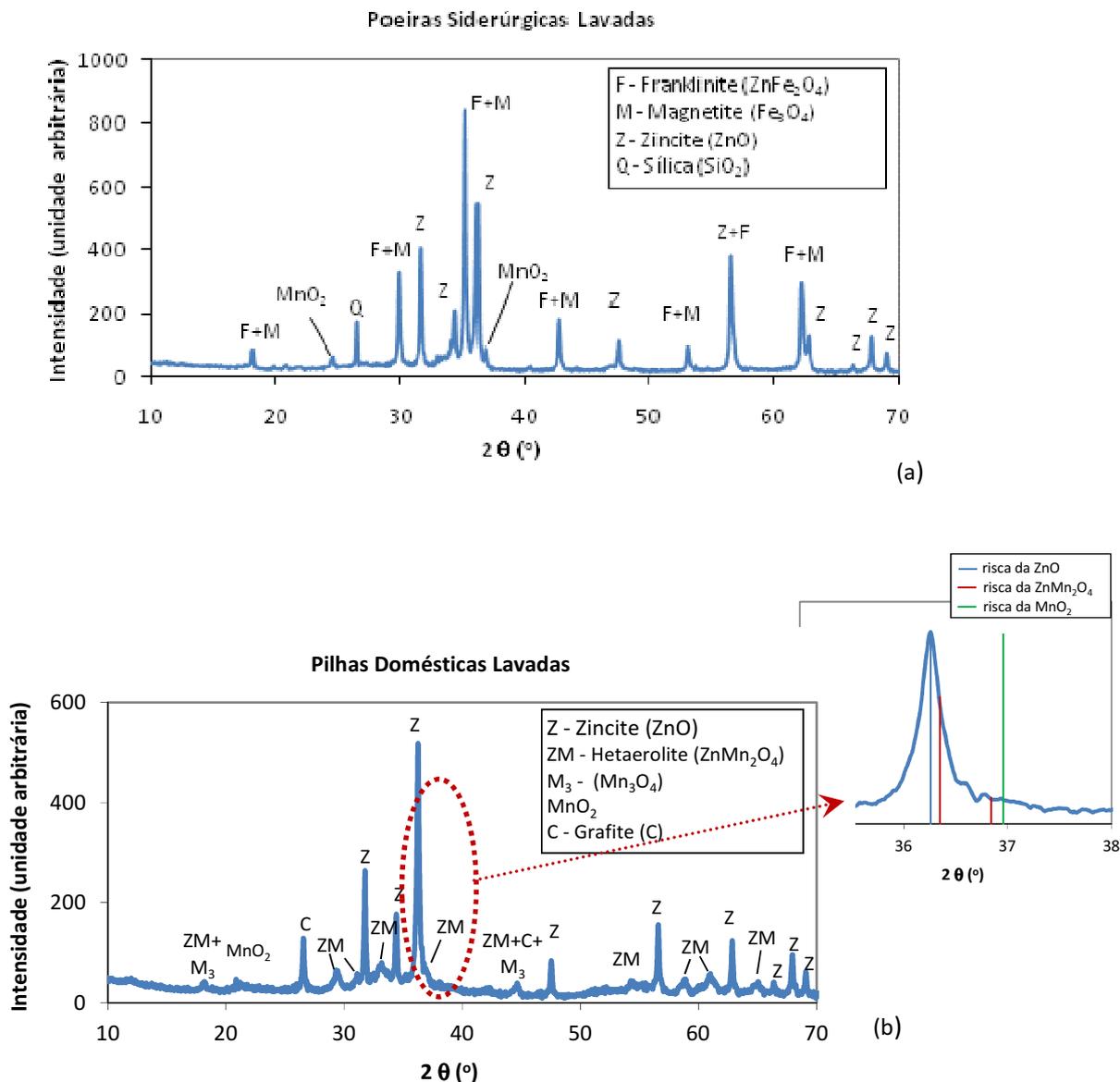


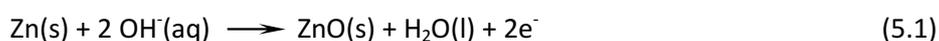
Figura 5.6 - Difractograma das poeiras siderúrgicas lavadas (a) e das pilhas domésticas esgotadas lavadas (b).

Por análise da reflexão (pico) principal da zincite (reflexão mais intensa a $36,26^\circ$ com $I=100$), observa-se uma assimetria no lado direito, o que indicia a sobreposição de pelo menos mais uma reflexão correspondente a outra espécie. Como a hetaerolite tem a reflexão principal a $36,402^\circ$ ($I=100$), e aparecem as reflexões correspondentes às outras três mais intensas (a

33,013° com I=67,6; a 29,324° com I=43,6 e a 60,827° com I=43,4), pode concluir-se que é a hetaerolite que está incorporada na reflexão da zincite.

A reflexão principal do óxido de manganês (IV), MnO₂ situa-se nos 37,046° (I = 100), a qual não é muito visível devido à zincite, no entanto, como existe um pequeno pico na zona dos 22°, pode admitir-se que nesta amostra ele se encontra em pequena quantidade ou numa forma pouco cristalina. Esta espécie é comum nas pilhas, resultando da reacção incompleta do manganês presente nas pilhas salinas.

As espécies encontradas nas pilhas esgotadas do sistema Zn-MnO₂ (tanto nas alcalinas como nas salinas) correspondem a formas resultantes das reacções de descarga que ocorrem. Durante o funcionamento das pilhas a principal reacção de descarga no ânodo é a oxidação do zinco metálico,



formando-se zincite. No cátodo, dá-se a redução do Mn(IV) a Mn(III) ou a misturas de Mn(III) e Mn(II), sendo possível ocorrer várias reacções paralelas, mas que vulgarmente incluem a seguinte,



Ocorre também frequentemente a migração de iões zinco através da membrana separadora entre o cátodo e o ânodo, formando-se o óxido misto de Zn e Mn (hetaerolite) [83],



5.2.3. Análise Morfológica por Microscopia Electrónica de Varrimento

A análise morfológica foi efectuada com o objectivo de visualizar a forma das partículas e a distribuição das várias composições presentes nas poeiras e nas pilhas lavadas.

POEIRAS SIDERÚRGICAS

Na Figura 5.7 apresenta-se uma imagem das poeiras siderúrgicas lavadas obtida no SEM.

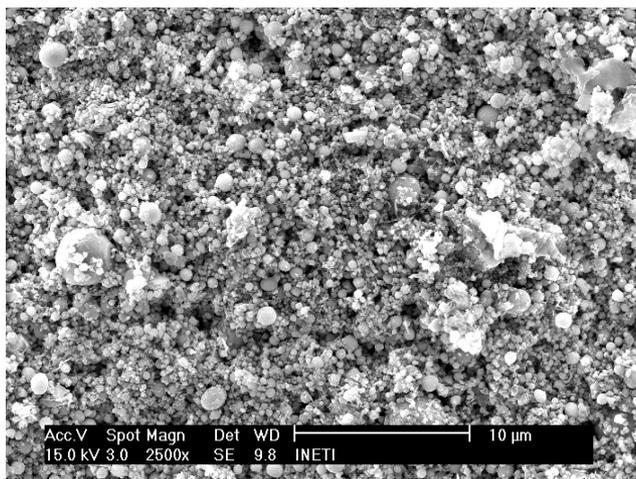


Figura 5.7 – Fotomicrografia das poeiras siderúrgicas lavadas, obtidas no SEM a 15 kV, com uma ampliação de 2500X.

Em termos de morfologia, verifica-se que as poeiras são constituídas na sua grande maioria por um conjunto de partículas de forma esférica de muito pequeno calibre ($< 1 \mu\text{m}$), como se tinha verificado pela análise granulométrica. Verifica-se ainda a existência frequente de agregados de partículas com uma forma um pouco irregular.

Na Figura 5.8 apresenta-se uma ampliação da imagem anterior, e os espectros da microanálise por EDS de várias zonas assinaladas na fotomicrografia. Nesta imagem pode observar-se que as partículas apresentam uma forma esférica, estando algumas parcialmente cobertas com partículas ou aglomerados. Ao analisar os espectros das zonas assinaladas verifica-se que, de uma maneira geral, a composição é idêntica em todas, identificando-se como elementos principais o zinco, o ferro, o chumbo e como elementos secundários o manganês e o cálcio. O facto da risca do oxigénio ser muito intensa indica que estamos em presença de óxidos.

Em relação às partículas ou aglomerados irregulares representados nos espectros (c) e (d), apresentam composições semelhantes, embora as riscas dos elementos ferro e chumbo, sejam superiores às observadas em (a) e (b).

Tendo-se verificado por DRX que as espécies principais existentes nas poeiras são a zincite e a franklinite e que existe magnetite e óxido e/ou sulfato de chumbo podem apresentar-se duas hipóteses:

- 1ª hipótese - as partículas mais esféricas correspondem maioritariamente a zincite, e as mais irregulares à franklinite.

2ª hipótese - as partículas esféricas correspondem à zincite e à franklinite, e as irregulares ao óxido e/ou sulfato de chumbo presente e alguma magnetite.

Face à diminuta quantidade de partículas (ou agregados) irregulares comparativamente às esféricas das duas hipóteses a que se pode considerar mais credível é a segunda. Este facto será comprovado no decorrer do trabalho, pois após a lixiviação da zincite, o material (contendo franklinite) apresenta o mesmo aspecto morfológico (partículas esféricas).

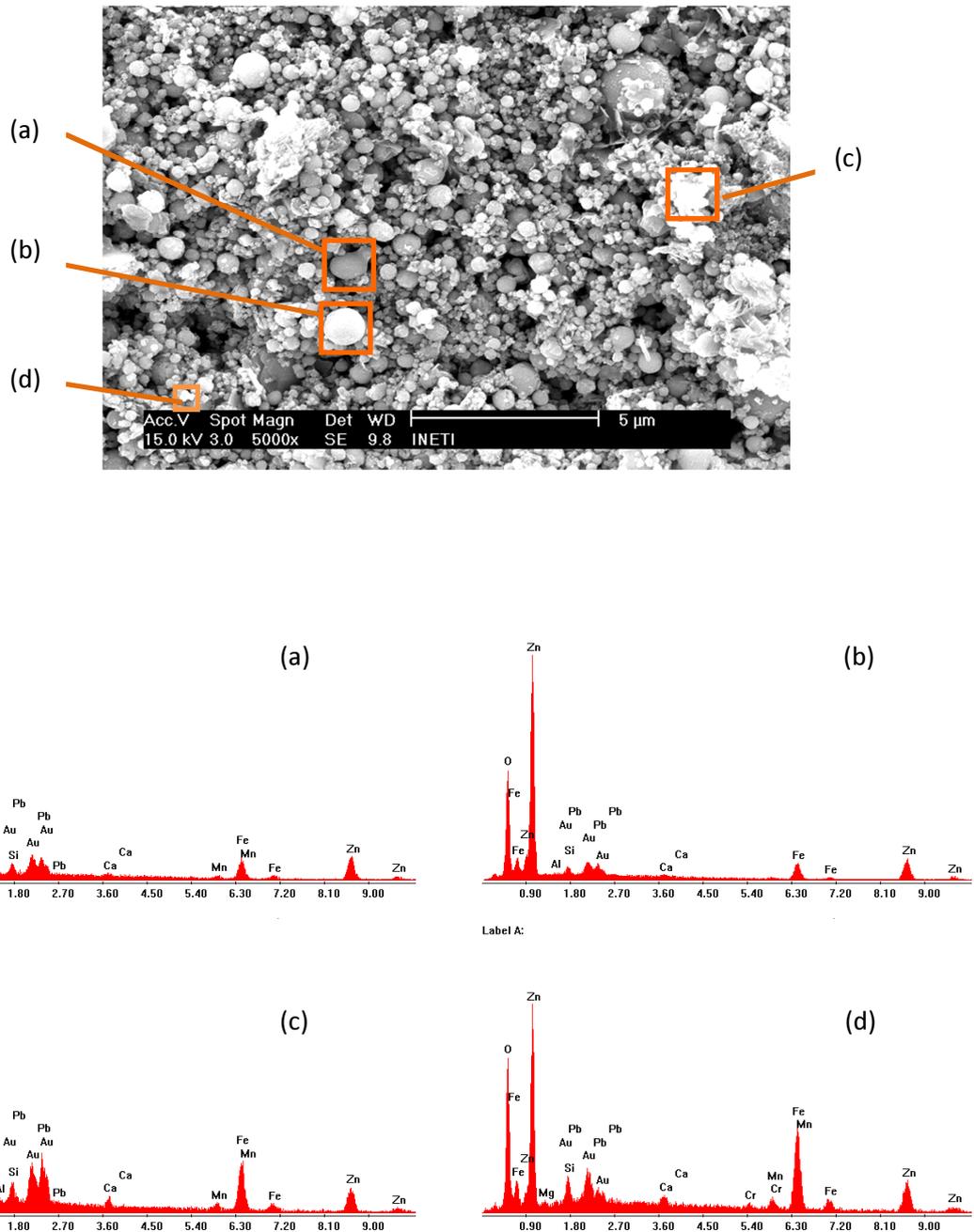


Figura 5.8 – Fotomicrografia das poeiras siderúrgicas lavadas, obtidas no SEM a 15 kV, com uma ampliação de 5000X, e os espectros de EDS das zonas assinaladas.

PILHAS DOMÉSTICAS ESGOTADAS

O facto das pilhas apresentam uma heterogeneidade muito maior que as poeiras, quer em termos granulométricos quer pelo facto de serem uma mistura de pilhas (alcalinas e salinas), leva a que seja necessário efectuar uma análise morfológica mais abrangente. Assim na Figura 5.9 apresenta-se uma imagem geral das pilhas lavadas, com indicação das zonas que foram alvo de um estudo mais aprofundado, cujos resultados se apresentam nas Figuras 5.10 a 5.12.

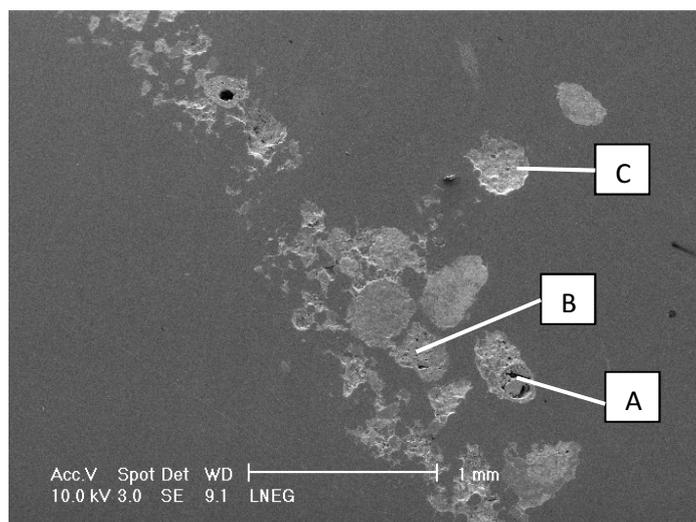


Figura 5.9 – Fotomicrografia de uma imagem geral das pilhas lavadas, obtidas no SEM a 10 kV, com uma ampliação de 50x.

Na Figura 5.10, apresenta-se a imagem da zona denominada como A, e os espectros obtidos por EDS referentes a algumas zonas pontuais.

A primeira conclusão que se pode tirar destas duas figuras é que as partículas observadas na Figura 5.9 são de facto agregados de pequenos grãos tal como se pode constatar na Figura 5.10. A morfologia das partículas presentes no agregado A, é bastante diversificada, existindo partículas alongadas (zona A1), partículas tridimensionais (esféricas) (zona A2) e um conjunto de pequenas partículas que formam uma espécie de agregado (zona A3).

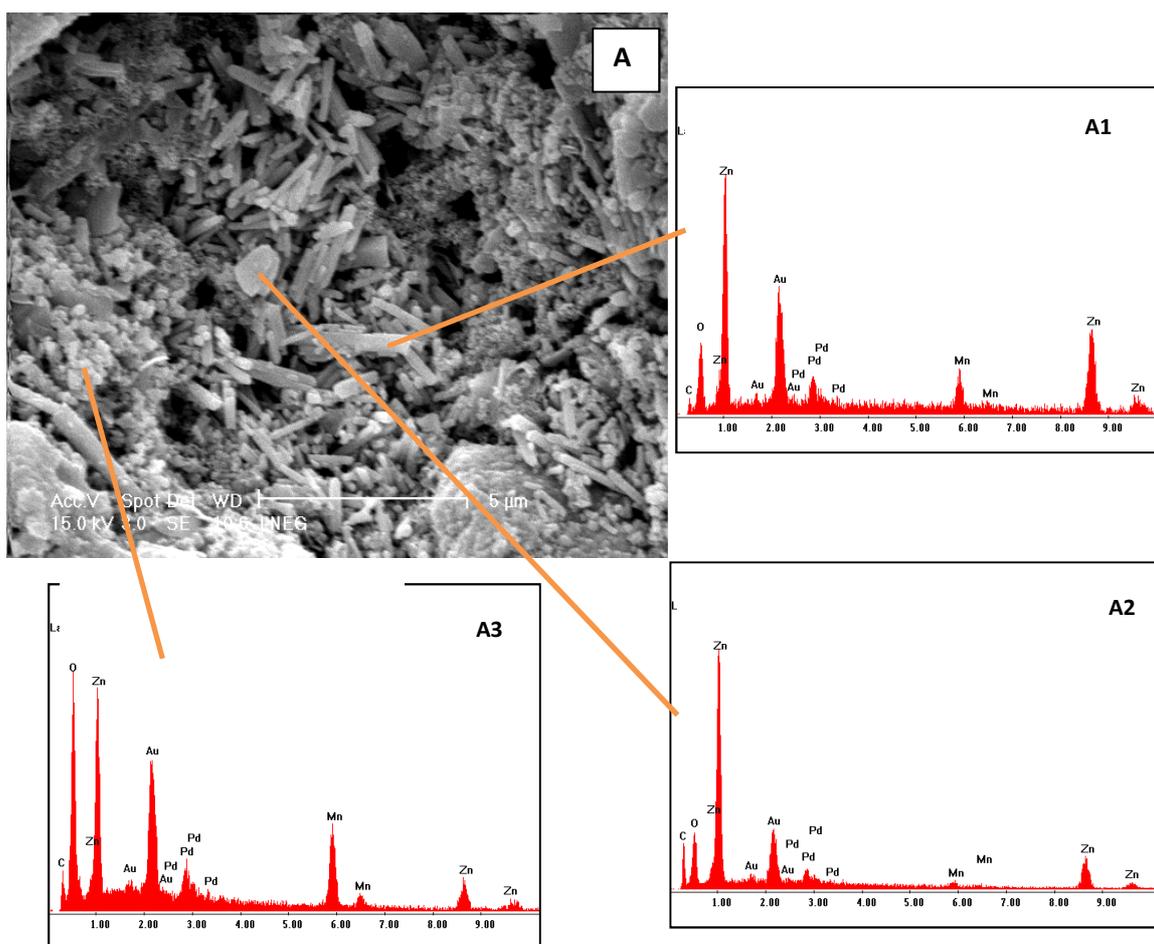


Figura 5.10 - Fotomicrografia da zona A, obtidas no SEM a 15 kV, com uma ampliação de 7000X, e os espectros de EDS das zonas assinaladas.

Os elementos químicos principais (Zn e Mn) são identificados em todas as formas morfológicas encontradas, variando essencialmente em termos quantitativos.

A forma das partículas normalmente está relacionada com a sua composição química.

As partículas alongadas (filiformes), correspondentes a A1, são constituídas essencialmente por zinco, e um pouco de manganês. Devido à sua forma, à presença predominante de zinco e ao facto da intensidade da risca do oxigénio não ser muito elevada, pode identificar-se como sendo uma partícula rica em óxido de zinco das pilhas alcalinas (em que o ânodo é constituído por zinco metálico, e o cátodo por MnO_2 e grafite). Análises morfológicas efectuadas a pilhas alcalinas [151] apresentam uma estrutura semelhante.

A partícula A2, é constituída essencialmente por zinco, podendo considerar-se que é zinco metálico, resultante das reacções incompletas da descarga das pilhas. Tendo em conta que nas

pilhas salinas o ânodo é constituído por uma folha de zinco, é provável que estas partículas sejam das pilhas salinas esgotadas.

As pequenas partículas que formam o agregado observado na zona A3, correspondem à fase com maior teor em manganês. Comparando a forma observada com a análise morfológica individual de pilhas salinas e de pilhas alcalinas [151], verifica-se que estas partículas são mais semelhantes às das pilhas salinas.

Na Figura 5.11 apresenta-se a fotografia da zona denominada como B na Figura 5.9, e os espectros obtidos por EDS referentes a algumas zonas pontuais.

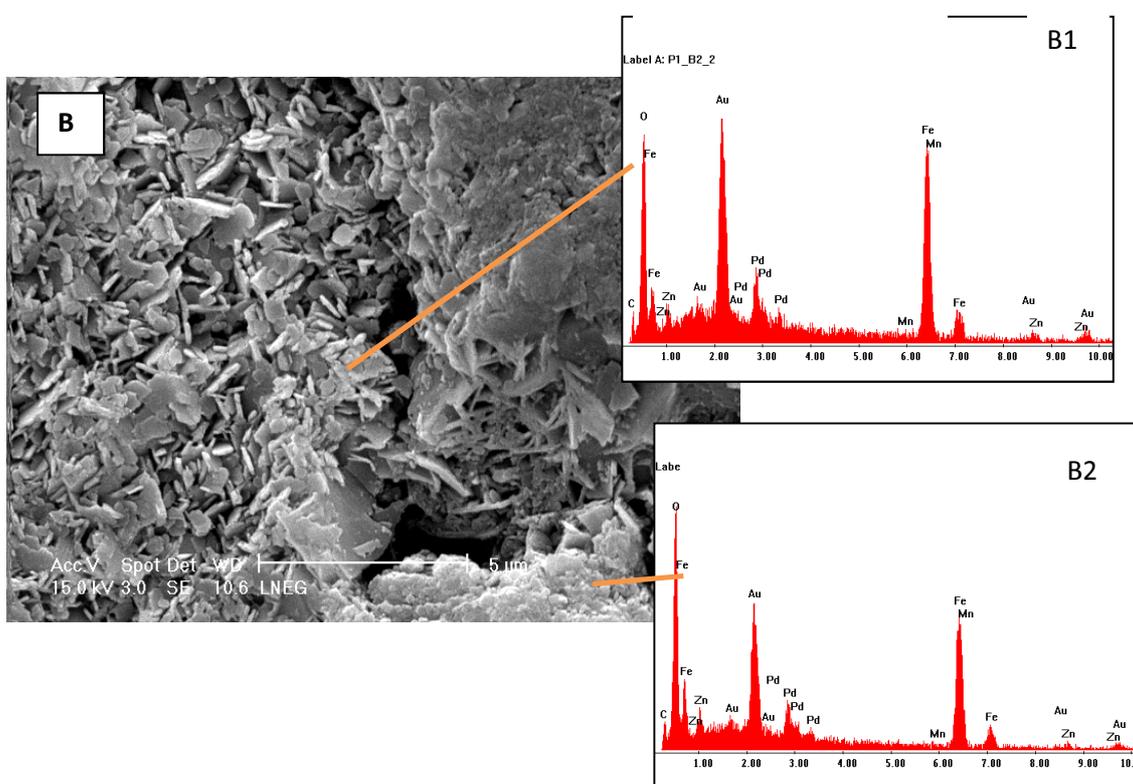


Figura 5.11 - Fotomicrografia da zona B, obtidas no SEM, com uma ampliação de 7000X, e os espectros de EDS das zonas assinaladas.

Nesta fotografia pode observar-se a presença de espécies morfológicas diferentes, umas mais do género filiforme (B1) e outras como agregados (B2), sendo no entanto em termos de composição muito semelhantes e constituídas essencialmente por óxidos de ferro. A intensidade da risca do zinco é nesta zona muito pequena, comparativamente com o observado nas outras zonas.

Na Figura 5.12 apresenta-se a fotografia da zona denominada como C na Figura 5.9, e os espectros obtidos por EDS referentes a algumas zonas pontuais.

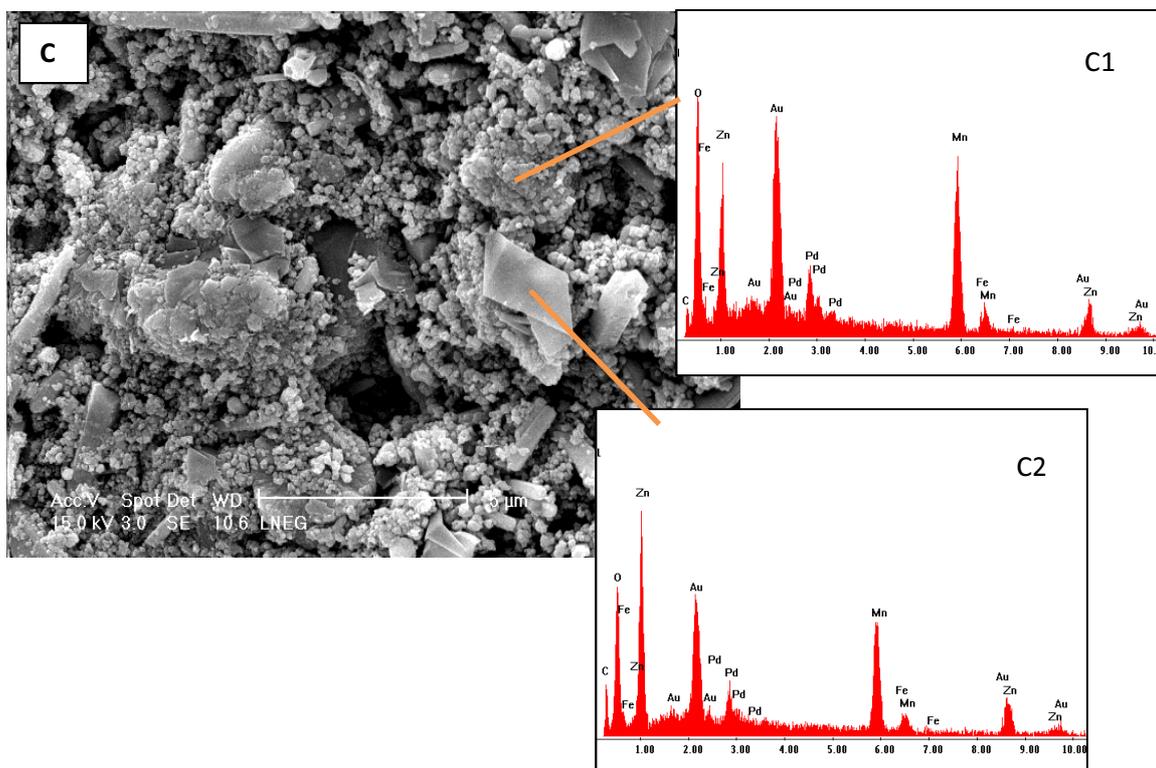


Figura 5.12 - Fotomicrografia da zona C, obtidas no SEM, com uma ampliação de 7000X, e os espectros de EDS das zonas assinaladas.

Esta zona, apresenta uma morfologia diferente das outras zonas, encontrando-se formas com faces bem definidas (euédricas) (C2), assim como pequenas partículas tridimensionais, que aparentam estar agregadas umas às outras (semelhantes a umas que aparecem na zona A). Pode afirmar-se que a quantidade de manganês existente nos agregados é superior à existente nas outras formas, em que prevalece o zinco. Dada a intensidade das riscas de zinco, manganês e oxigénio pode considerar-se que as partículas sejam de zincite, hetaerolite e eventualmente MnO_2 .

Das três zonas analisadas (A, B e C da Figura 5.9), constata-se que nenhuma apresenta a mesma morfologia, o que mais uma vez comprova a heterogeneidade das pilhas domésticas, e a necessidade de uma amostragem eficiente para caracterização quantitativa e para os ensaios de lixiviação.

5.3. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA QUANTITATIVA

Após amostragem, a quantificação de cada elemento ou espécie foi obtida por recurso a diversas metodologias analíticas, nomeadamente EAA (metais), e gravimetria (enxofre total (S_t), e sílica).

No caso concreto das poeiras siderúrgicas lavadas foi determinado o seu teor em metais, em enxofre e em sílica. Nas pilhas domésticas, constituídas por óxidos metálicos, foi determinada a composição quantitativa dos metais presentes.

De cada um dos materiais foram analisadas varias amostras, estando os resultados apresentados nas Tabelas 5.2 e 5.3.

Tabela 5.2 - Composição química das poeiras siderúrgicas lavadas referente aos dois ensaios de lavagem.

Amostra	Zn (%)	Fe (%)	Mn (%)	Cu (%)	Ca (%)	Cr (%)	Pb (%)	S_t (%)	SiO₂ (%)
<i>1º ensaio lavagem</i>									
Poeiras 1	34,1	21,2	1,54	0,32	2,73	0,30	4,58	0,44	0,44
Poeiras 5	33,3	20,9	1,50	0,32	2,66	0,25	4,40	0,40	0,39
Poeiras 9	33,8	21,7	1,51	0,33	2,76	0,24	4,68	0,45	0,51
Poeiras 15	33,4	21,1	1,46	0,32	2,49	0,28	4,23	0,33	0,37
Poeiras 16	33,3	21,1	1,47	0,32	2,73	0,25	4,77	0,41	0,43
<i>2º ensaio lavagem</i>									
Poeiras 2	32,8	21,2	1,48	0,33	2,70	0,27	4,57	0,35	0,45
Poeiras 5	33,3	21,0	1,49	0,32	2,85	0,26	4,51	0,35	0,33
Poeiras 7	33,4	20,9	1,47	0,31	2,61	0,24	4,40	0,33	0,41
Poeiras 11	32,6	20,7	1,42	0,30	2,61	0,23	4,24	0,39	0,37
Poeiras 14	33,0	21,0	1,45	0,33	2,69	0,23	4,43	0,33	0,35
Poeiras 16	33,0	20,8	1,48	0,32	2,69	0,27	4,37	0,40	0,35
Média	33,3	21,1	1,48	0,32	2,68	0,25	4,47	0,38	0,39
Desvio Padrão	0,4	0,3	0,03	0,01	0,09	0,02	0,17	0,04	0,05

Da análise quantitativa dos metais presentes nas poeiras lavadas o zinco e o ferro são os elementos predominantes, com um teor médio de 33,3% e 21,1% respectivamente, seguindo-se o chumbo com 4,47% e o cálcio com 2,68%.

Não se verifica grande variabilidade nos valores obtidos, podendo considerar-se que a operação de homogeneização da amostra foi efectuada com rigor.

A presença de enxofre nas amostras indicia que parte do cálcio e do chumbo se encontram na forma de sulfato, não tendo sido eliminados na lavagem devido à sua baixa solubilidade. Contudo o teor de enxofre é pequeno pelo que os sulfatos existente nas poeiras lavadas são mínimos.

Nas pilhas o elemento principal é o manganês com cerca de 25-27%, seguido do zinco com 18-20%. Como elemento quase vestigial aparece o níquel, que faz parte da composição da liga de aço utilizada nas pilhas.

Tabela 5.3 - Composição química dos dois lotes das pilhas domésticas lavadas.

Amostra	Zn (%)	Fe (%)	Mn (%)	Ni (%)
<i>1º lote lavado</i>				
Pilhas 3	20,4	7,6	25,72	0,15
Pilhas 6	18,3	7,7	25,04	0,18
Pilhas 9	20,6	7,0	25,82	0,16
Pilhas 10	21,1	7,2	25,68	0,16
Pilhas 14	18,3	8,7	25,86	0,22
Média	19,7	7,6	25,6	0,17
Desvio Padrão	1,3	0,6	0,3	0,03
<i>2º lote lavado</i>				
Pilhas 1	16,7	8,4	28,40	0,20
Pilhas 3	17,7	7,5	29,89	0,17
Pilhas 6	16,9	7,0	23,59	0,16
Pilhas 7	21,4	6,9	25,02	0,23
Média	18,2	7,4	26,7	0,19
Desvio Padrão	2,2	0,7	2,9	0,03

Apesar de se ter efectuado a separação magnética da sucata ferrosa das pilhas verifica-se que o teor em ferro ainda é bastante significativo (7-8%). Este teor pode ser justificado pelo facto dos lotes de pilhas utilizados estarem bastante oxidados, o que originou que parte do ferro estivesse na forma de óxido, o qual não se consegue retirar das pilhas por separação magnética.

Da análise dos teores dos metais dos dois lotes de pilhas lavadas verifica-se uma ligeira diferença na sua composição média. O 1º lote contém em média maior teor em zinco (19,7% face a 18,2% do 2º lote) e menor teor em manganês (25,6% face a 26,7% do 2º lote). No entanto tendo em conta os desvios padrão encontrados pode-se considerar que essas diferenças estão dentro do erro estimado.

As diferenças encontradas são justificadas não só pela heterogeneidade das amostras, mas principalmente por se terem utilizado dois lotes de pilhas diferentes nos dois ensaios de lavagem. Em relação aos elementos presentes em menor quantidade as diferenças encontradas não são significativas.

Capítulo 6

Lixiviação das Poeiras Siderúrgicas

O estudo e optimização da lixiviação das poeiras siderúrgicas lavadas, dividiu-se em 3 fases, uma 1ª fase em que se estudaram vários lixiviantes (ensaios exploratórios), uma 2ª fase em que se optimizou a lixiviação do zinco presente na forma de zincite e por último uma 3ª fase em que se lixiviou o zinco presente na forma de franklinite.

6.1. ENSAIOS EXPLORATÓRIOS

Os ensaios preliminares efectuados tiveram como objectivo analisar o comportamento dos diferentes metais na presença de vários tipos de lixiviante.

A escolha de uma solução lixiviante obedece a certos requisitos, entre os quais, os mais importantes são:

- Capacidade de extrair eficiente e selectivamente o metal pretendido, separando-o do resto do material;
- Baixo custo e facilidade de obtenção;
- Facilidade de manuseamento, não só em termos de segurança de operação, mas também na necessidade de protecção anti-corrosiva;
- Facilidade de regeneração da solução lixiviante, caso seja aplicável.

Tendo em conta estes requisitos, e com o objectivo de recuperar/valorizar o zinco presente no material, evitando uma dissolução significativa de ferro, foram testados vários lixiviantes com várias concentrações e diferentes agentes oxidantes.

Os agentes lixiviantes testados foram:

- H₂SO₄ 0,5 M, 1 M e 2 M
- H₂SO₄ 0,5 M, com limalha de ferro como aditivo
- H₂SO₄ 0,5 M, com H₂O₂ como aditivo
- HCl 1 M, 2 M e 4 M
- HCl 1 M, com limalha de ferro como aditivo
- HCl 1 M, com H₂O₂ como aditivo
- NH₄Cl 5 M
- NaOH 4 M
- H₂SO₃ (5 - 6% SO₂)
- CH₃COOH 4 M

Os ensaios foram efectuados usando uma relação L/S de 20 L/kg (5 g poeiras/100 mL de lixiviante), à temperatura ambiente e a 90°C, com agitação orbital, durante 4 h.

Nas Tabelas 6.1 e 6.2 apresentam-se os rendimentos de lixiviação dos metais ao fim de 4 h para as diversas condições de ensaio.

Tabela 6.1 – Rendimentos de lixiviação dos metais constituintes das poeiras lavadas para vários agentes lixiviantes, com uma relação L/S de 20 L/kg, à temperatura ambiente e agitação orbital de 200 rpm.

Agente lixiviante	Zn (%)	Fe (%)	Cu (%)	Mn (%)	Pb (%)	Ca (%)	Cr (%)
H ₂ SO ₄ 0,5 M	78,0	15,3	55,2	25,3	0,3	53,3	20,2
H ₂ SO ₄ 1 M	86,8	23,5	60,2	35,3	0,3	63,5	30,7
H ₂ SO ₄ 2 M	89,5	31,5	65,4	46,3	0,4	50,3	40,9
H ₂ SO ₄ 0,5 M + 1 g Limalha Fe	80,0	38,4	8,2	44,1	0,4	44,5	28,0
H ₂ SO ₄ 0,5 M + 10 mL H ₂ O ₂	73,8	11,6	50,3	30,6	0,4	46,2	12,7
HCl 1 M	82,4	14,4	55,8	27,5	44,8	90,3	18,7
HCl 2 M	85,5	24,3	60,6	46,7	48,1	90,8	28,4
HCl 4 M	87,8	38,9	67,8	64,4	78,7	89,5	40,9
HCl 1 M + 1 g limalha Fe	80,5	19,7	1,0	41,2	50,6	89,2	22,7
HCl 1 M + 10 mL H ₂ O ₂	74,7	12,7	51,4	29,5	52,0	75,5	14,8
CH ₃ COOH 4 M	75,1	7,2	47,4	14,2	56,4	76,9	8,5
NH ₄ Cl 5 M	53,8	0	33,5	3,7	60,8	30,4	0,2

Por análise dos rendimentos de lixiviação dos metais constituintes das poeiras verifica-se que os lixiviantes mais selectivos em relação ao zinco são o cloreto de amónio e o hidróxido de sódio, conseguindo obter-se rendimentos com NH_4Cl de 53,8% e 70,1%, a 20°C e 90°C respectivamente, e com o NaOH de 45,2% a 90°C, sem lixiviar praticamente nem o ferro nem o manganês. Esta selectividade deve-se por um lado à capacidade do zinco formar cloroaminocomplexos em presença do NH_4Cl , e de zincato de sódio com o NaOH . No entanto, comparativamente com os lixiviantes ácidos, a percentagem de recuperação de zinco é muito menor.

De todos os lixiviantes testados, o ácido sulfúrico e o clorídrico são os que proporcionam melhores rendimentos de lixiviação do zinco. No entanto não se mostram selectivos em relação aos outros metais, excepto o ácido sulfúrico relativamente ao chumbo, devido à insolubilidade do sulfato de chumbo formado.

Tabela 6.2 – Rendimentos de lixiviação dos metais constituintes das poeiras lavadas para vários agentes lixiviantes, com uma relação L/S de 20 L/kg, a 90°C e agitação orbital de 200 rpm.

Agente lixiviante	Zn (%)	Fe (%)	Cu (%)	Mn (%)	Pb (%)	Ca (%)	Cr (%)
H_2SO_4 0,5 M	78,6	19,3	67,5	42,1	0,4	71,8	23,9
H_2SO_4 1 M	99,8	81,1	99,0	99,2	0,4	98,9	98,5
H_2SO_4 2 M	99,9	95,9	98,4	99,8	0,7	99,2	99,8
H_2SO_4 0,5 M + 1 g limalha Fe	86,8	45,8	1,9	51,7	0,5	52,2	28,6
H_2SO_4 0,5 M + 10 mL H_2O_2	82,8	22,5	59,2	47,6	0,4	65,5	23,2
HCl 1 M	82,8	31,8	69,2	60,3	95,4	92,7	36,9
HCl 2 M	99,8	91,7	95,7	99,2	98,2	98,7	98,9
HCl 4 M	99,8	99,0	95,8	99,8	95,2	94,4	99,2
HCl 1 M + 1g limalha Fe	92,3	46,2	0,01	67,9	96,1	93,1	42,1
HCl 1 M + 10mL H_2O_2	82,2	28,2	61,7	53,2	85,9	79,7	31,1
CH_3COOH 4 M	75,2	7,4	54,3	20,5	59,2	83,5	12,2
NH_4Cl 5 M	70,1	0,02	44,1	5,9	70,8	52,4	0,2
NaOH 4 M	45,2	0,07	30,2	0,02	63,3	0,5	4,9
H_2SO_3 (5-6% SO_2)	43,1	1,6	6,4	13,0	0,1	42,7	0,2

Independentemente da temperatura, a utilização da limalha de ferro e de peróxido de hidrogénio, não demonstrou ter grande influência na lixiviação dos metais, exceptuando no caso do cobre que sofreu cementação (redução à forma metálica) em presença da limalha de ferro.

Na generalidade dos casos a temperatura favorece a lixiviação dos metais. Em relação ao zinco, o seu rendimento aumenta de 78-89,5% (dependendo da concentração) a 20°C para 78,6-99,9% a 90°C na lixiviação com ácido sulfúrico, e de 82,4-87,8% a 20°C para 82,8-99,8% a 90°C na lixiviação com ácido clorídrico.

No caso do ferro o aumento da sua lixiviação com a temperatura é muito significativo. Deste modo para recuperar o zinco lixiviando a menor quantidade possível de ferro, a opção de realizar a lixiviação à temperatura ambiente pode ser encarada como uma hipótese plausível.

Apesar dos rendimentos do zinco com o ácido sulfúrico e com o ácido clorídrico serem idênticos, optou-se pelo ácido sulfúrico como agente lixiviante a estudar pormenorizadamente nos ensaios subsequentes, por ser um ácido muito menos corrosivo e economicamente acessível.

Apesar de mais selectivo para o zinco, os meios amoniacal e alcalino conduzem a perdas de zinco significativas, pelo que a opção pelo ácido sulfúrico parece a mais apropriada para maximizar a sua recuperação.

6.2. ESTUDO DA LIXIVIAÇÃO DAS POEIRAS

6.2.1. Quantificação dos Efeitos na Lixiviação do Zinco e do Ferro por Análise Factorial

Após os estudos preliminares que permitiram avaliar o comportamento à lixiviação dos metais presentes nas poeiras siderúrgicas, importa avaliar com maior rigor os efeitos dos factores mais relevantes nos rendimentos e, principalmente, quantificá-los. Para tal utilizou-se a metodologia dos planos factoriais de ensaios, em que os factores são cruzados através do desenho de uma matriz adequada, e utilizando a análise de variância como ferramenta de decisão da significância. Como já foi referido anteriormente (secção 4.3.1) esta metodologia permite avaliar a influência de cada factor na resposta do processo (o rendimento, neste caso), tanto individualmente como por eventuais interacções entre eles.

Foi assim desenhado um plano factorial de ensaios envolvendo os factores temperatura, concentração, tempo e relação L/S, cada um variando entre dois níveis (baixo e alto), resultando um plano do tipo 2^4 , correspondendo a 16 ensaios experimentais.

A escolha dos níveis dos factores deve obedecer a critérios técnico/económicos, baseando-se no conhecimento prévio sobre a reactividade do sistema. Neste caso, o sistema em estudo consiste na lixiviação ácida de uma fase sólida composta essencialmente por óxidos metálicos, com diferentes reactividades. Os níveis seleccionados para as variáveis independentes com vista aos ensaios de lixiviação foram os seguintes:

- Temperatura, T ($^{\circ}\text{C}$) – 20°C e 90°C (factor codificado x_1)
- Concentração do lixiviante, C (M) – $0,4$ e $0,8$ M H_2SO_4 (factor codificado x_2)
- Tempo, t (h) – $0,5$ e $4,0$ h (factor codificado x_3)
- Relação Líquido/Sólido, L/S (L/kg) – 10 e 20 L/kg (factor codificado x_4)

Para a temperatura foi escolhido como nível superior um valor próximo do máximo permissível à pressão atmosférica (100°C é a temperatura de ebulição da água) e para valor inferior a temperatura ambiente, permitindo assim uma análise bastante abrangente. Relativamente à concentração de H_2SO_4 , os níveis usados foram os correspondentes a um valor próximo da estequiometria para o zinco na zincite (caso de $C=0,4$ M com L/S mais baixo) e o valor superior ($0,8$ M) substancialmente maior mas não excessivo dada a relativa reactividade das fases sólidas presentes. Quanto ao tempo, escolheram-se dois valores suficientemente afastados para proporcionar visibilidade dos efeitos, caso estes existam. Finalmente, os níveis da relação L/S foram também substancialmente afastados entre si e em ordem de grandeza apropriadas a este tipo de reacções heterogéneas, permitindo gerar soluções lixiviantes com concentrações metálicas compatíveis com o seu posterior processamento hidrometalúrgico em condições técnicas adequadas.

Nesta análise os restantes parâmetros processuais foram mantidos constantes, nomeadamente a agitação (200 rpm em agitador orbital) e o tipo e composição do material (o mesmo caracterizado na secção 5.3).

Como variável dependente ou “resposta”, escolheu-se o rendimento de lixiviação do zinco e do ferro.

Não foi efectuada nenhuma análise factorial aos outros elementos presentes nas poeiras, por ser pouco significativo quantificar os efeitos na lixiviação de metais presentes em pequena quantidade. No entanto este facto não invalida que seja importante acompanhar o

comportamento de todos os metais durante o processo de lixiviação (como se vai efectuar mais adiante neste trabalho).

Na Tabela 6.3 está sistematizada a matriz de ensaios do plano factorial, que contém a distribuição dos factores (naturais e codificados) e respectivos níveis, bem como as respostas observadas. Os dezasseis primeiros ensaios correspondem ao plano factorial e os ensaios seguintes (17 a 20) correspondem às réplicas realizadas no ponto central do plano (0) e que são a média dos valores entre os níveis alto (+ 1) e baixo (- 1). Este ponto central destina-se ao cálculo da variância do erro experimental, tendo sido realizadas 4 réplicas nessas condições.

Tabela 6.3 – Matriz de ensaios do plano factorial do tipo 2^4 para a lixiviação das poeiras, e respostas obtidas.

Ensaio	Factores				Factores codificados				Respostas (Rendim., %)	
	Temperat. (°C)	Concentr. (M)	Tempo (h)	L/S (L/kg)	x ₁	x ₂	x ₃	x ₄	η_{Zn}	η_{Fe}
A ₁	20	0,4	0,50	10	- 1	- 1	- 1	- 1	57,5	0,6
A ₂	90				+ 1	- 1	- 1	- 1	60,5	0,0
A ₃	20	0,8			- 1	+ 1	- 1	- 1	74,4	8,5
A ₄	90				+ 1	+ 1	- 1	- 1	79,2	13,7
A ₅	20	0,4	4,0		- 1	- 1	+ 1	- 1	61,1	0,0
A ₆	90				+ 1	- 1	+ 1	- 1	60,1	0,0
A ₇	20	0,8			- 1	+ 1	+ 1	- 1	77,3	12,1
A ₈	90				+ 1	+ 1	+ 1	- 1	80,9	16,2
A ₉	20	0,4	0,50	20	- 1	- 1	- 1	+ 1	74,0	8,0
A ₁₀	90				+ 1	- 1	- 1	+ 1	82,0	10,0
A ₁₁	20	0,8			- 1	+ 1	- 1	+ 1	75,1	8,3
A ₁₂	90				+ 1	+ 1	- 1	+ 1	83,7	34,9
A ₁₃	20	0,4	4,0		- 1	- 1	+ 1	+ 1	81,7	10,9
A ₁₄	90				+ 1	- 1	+ 1	+ 1	83,4	10,5
A ₁₅	20	0,8			- 1	+ 1	+ 1	+ 1	82,4	15,2
A ₁₆	90				+ 1	+ 1	+ 1	+ 1	97,1	69,1
A ₁₇	55	0,6	2,25	15	0	0	0	0	78,6	10,5
A ₁₈					0	0	0	0	75,5	12,2
A ₁₉					0	0	0	0	76,9	11,0
A ₂₀					0	0	0	0	75,0	13,0

Os rendimentos de lixiviação do zinco são geralmente elevados e variam entre 58-97%, enquanto que para o ferro o cenário é substancialmente diferente, sendo os valores bastante variáveis, desde zero até ao máximo de 69% nos níveis mais elevados dos três factores em análise. Este comportamento deve-se à elevada reactividade do zinco, particularmente na forma de zincite, e às baixas reactividades das fases de óxidos de ferro presentes.

A quantificação dos efeitos dos factores pode ser observada nas Tabelas 6.4 e 6.5. Apresentam-se os efeitos (também representados graficamente na Figura 6.1), definidos como a alteração média (positiva ou negativa) na resposta quando o factor passa do nível baixo para o alto, a soma de quadrados e a média quadrática associada a essa variação, e a respectiva relação com a variância do erro através da estatística F. Pela aplicação da distribuição de Fisher à relação de variâncias, estima-se o valor-p do erro associado à decisão do efeito ser ou não significativo, ou alternativamente o respectivo grau de confiança (100 (1-p)). Considera-se habitualmente o limite de 95% para estabelecer a fronteira da significância, ou seja, admite-se um nível de significância de $\alpha = 0,05$. Para além dos factores principais, também se avaliam as interacções entre dois factores. Para o plano estabelecido seria ainda possível analisar as interacções entre três e entre quatro factores. Contudo, as informações que se retiram deste tipo de análise são normalmente de difícil interpretação, pelo que se optou pela sua omissão.

A lixiviação do zinco nas poeiras é significativa e positivamente influenciado pela temperatura, pela concentração do lixiviante, pelo tempo e pela relação L/S. A concentração e a relação L/S são mesmo altamente significativos, com graus de confiança superiores a 99,9%, provocando aumentos nos rendimentos em 11 e 14%, respectivamente para estes dois factores. Observa-se ainda uma interacção significativa e negativa entre a concentração e a relação L/S, explicada pelo facto dos efeitos provocados pelo aumento da concentração serem mais relevantes ao valor mais baixo de L/S, ou seja, nas condições em que há menos excesso de lixiviante. As interacções da relação L/S com a temperatura e o tempo têm ambas uma ligeira significância estatística e são positivas.

Para o ferro, também os quatro factores estudados têm efeitos positivos e significativos sobre os rendimentos de lixiviação, sendo a temperatura, a concentração e a relação L/S altamente significativos. Entre os níveis baixo e alto analisados, estes três factores originam aumentos no rendimento do ferro em cerca de 11, 17 e 14%, respectivamente. Todas as interacções binárias são também significativas (e todas positivas), com destaque para as interacções entre a temperatura e a concentração e entre a temperatura e a relação L/S.

Tabela 6.4 – Estimação dos efeitos e análise de variância para o zinco, no plano factorial de lixiviação das poeiras.

Fonte de Variação	Efeitos	Soma de Quadrados SQ	Graus de Liberdade GL	Média Quadrática MQ	F	Valor-p	100 (1 - p)
Factores principais							
x ₁ (T)	5,43	117,72	1	117,72	45,2	0,0067	99,33
x ₂ (C)	11,23	504,00	1	504,00	193,4	0,00081	99,92
x ₃ (t)	4,70	88,36	1	88,36	33,9	0,0101	98,99
x ₄ (L/S)	13,55	734,41	1	734,41	281,7	0,00046	99,95
Interacções							
x ₁ x ₂ (T C)	2,50	25,00	1	25,00	9,59	0,053	94,66
x ₁ x ₃ (T t)	-0,67	1,82	1	1,82	0,70	0,464	53,56
x ₁ x ₄ (T L/S)	2,83	31,92	1	31,92	12,2	0,0395	96,05
x ₂ x ₃ (C t)	1,63	10,56	1	10,56	4,05	0,1376	86,24
x ₂ x ₄ (C L/S)	-6,93	191,82	1	191,82	73,6	0,0033	99,67
x ₃ x ₄ (t L/S)	2,75	30,25	1	30,25	11,6	0,0423	95,77
Erro experimental	-	7,82	3	2,607	-	-	-
Total	-	1743,68	13	-	-	-	-

Tabela 6.5 – Estimação dos efeitos e análise de variância para o ferro, no plano factorial de lixiviação das poeiras.

Fonte de Variação	Efeitos	Soma de Quadrados SQ	Graus de Liberdade GL	Média Quadrática MQ	F	Valor-p	100 (1 - p)
Factores principais							
x ₁ (T)	11,35	515,06	1	515,06	399,5	0,00027	99,97
x ₂ (C)	17,25	1189,9	1	1189,91	923,0	0,000078	99,99
x ₃ (t)	6,25	156,38	1	156,38	121,3	0,0016	99,84
x ₄ (L/S)	14,47	837,81	1	837,81	649,9	0,00013	99,99
Interacções							
x ₁ x ₂ (T C)	11,10	493,06	1	493,06	382,5	0,000292	99,97
x ₁ x ₃ (T t)	3,05	37,15	1	37,15	28,8	0,0127	98,73
x ₁ x ₄ (T L/S)	9,18	336,91	1	336,91	261,3	0,00051	99,95
x ₂ x ₃ (C t)	5,55	123,10	1	123,10	95,5	0,0023	99,77
x ₂ x ₄ (C L/S)	4,78	91,30	1	91,30	70,8	0,0035	99,65
x ₃ x ₄ (t L/S)	4,87	94,97	1	94,97	73,7	0,0033	99,67
Erro experimental	-	3,87	3	1,289	-	-	-
Total	-	3879,50	13	-	-	-	-

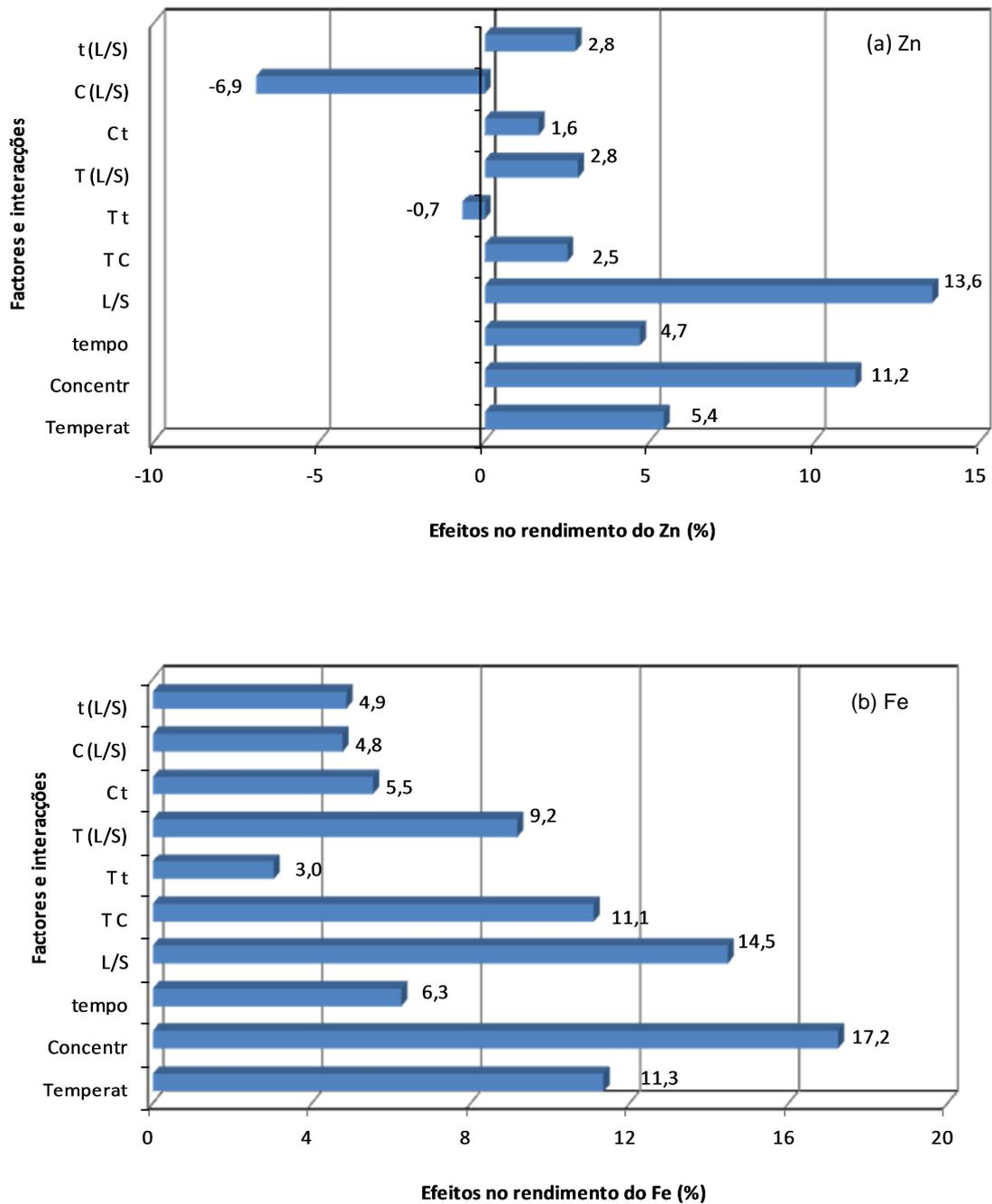


Figura 6.1 – Representação gráfica dos efeitos dos factores e interacções binárias nos rendimentos de lixiviação das poeiras siderúrgicas, para os metais (a) Zinco; (b) Ferro.

APLICAÇÃO DE MODELOS POLINOMIAIS À LIXIVIAÇÃO DAS POEIRAS E ANÁLISE DA VARIÂNCIA

Foram ajustados aos dados experimentais modelos polinomiais, usando o método dos mínimos quadrados, resultando as seguintes equações,

$$\eta_{Zn} (\%) = 75,8 + 2,71 x_1 + 5,61 x_2 + 2,35 x_3 + 6,78 x_4 + 1,25 x_1x_2 - 0,338 x_1x_3 + 1,41 x_1x_4 + 0,813 x_2x_3 - 3,46 x_2x_4 + 1,38 x_3x_4 \quad (\text{coef. corr} = 0,988) \quad (6.1)$$

$$\eta_{Fe} (\%) = 13,2 + 5,67 x_1 + 8,62 x_2 + 3,13 x_3 + 7,24 x_4 + 5,55 x_1x_2 + 1,52 x_1x_3 + 4,59 x_1x_4 + 2,77 x_2x_3 + 2,39 x_2x_4 + 2,44 x_3x_4 \quad (\text{coef. corr} = 0,939) \quad (6.2)$$

A análise da variância das regressões é apresentada na Tabela 6.6, enquanto na Figura 6.2 se representa a correlação entre os rendimentos experimentais e estimados pelos modelos (a recta nessas figuras representa o declive unitário, para o qual os dois rendimentos são iguais). O modelo proposto para o zinco apresenta um melhor ajuste que o modelo proposto para o ferro. Para o caso do zinco, se se observar o valor da soma dos quadrados (SQ) devido à falta de ajuste (41,64) e se a comparar com o valor de SQ devida ao erro experimental (7,82) verifica-se que uma parte significativa dos desvios não se devem ao erro experimental mas sim ao facto do polinómio não descrever convenientemente os dados experimentais. Contudo estes valores de SQ dos residuais são claramente inferiores à SQ da regressão pelo que o modelo proposto se considera adequado.

Tabela 6.6 – Análise da variância das regressões (modelos polinomiais) ajustadas aos rendimentos de lixiviação das poeiras.

Fonte de variação	Soma de Quadrados, SQ	Graus de Liberdade	Média Quadrática, MQ	F	Valor p
<i>Zinco</i>					
Regressão	1735,87	10	173,59	37,52	4,05E-6
Residuais	41,64	9	4,63		
Total	1777,51	19			
<i>Ferro</i>					
Regressão	3875,64	10	387,56	6,649	0,0044
Residuais	524,58	9	58,29		
Total	4400,22	19			

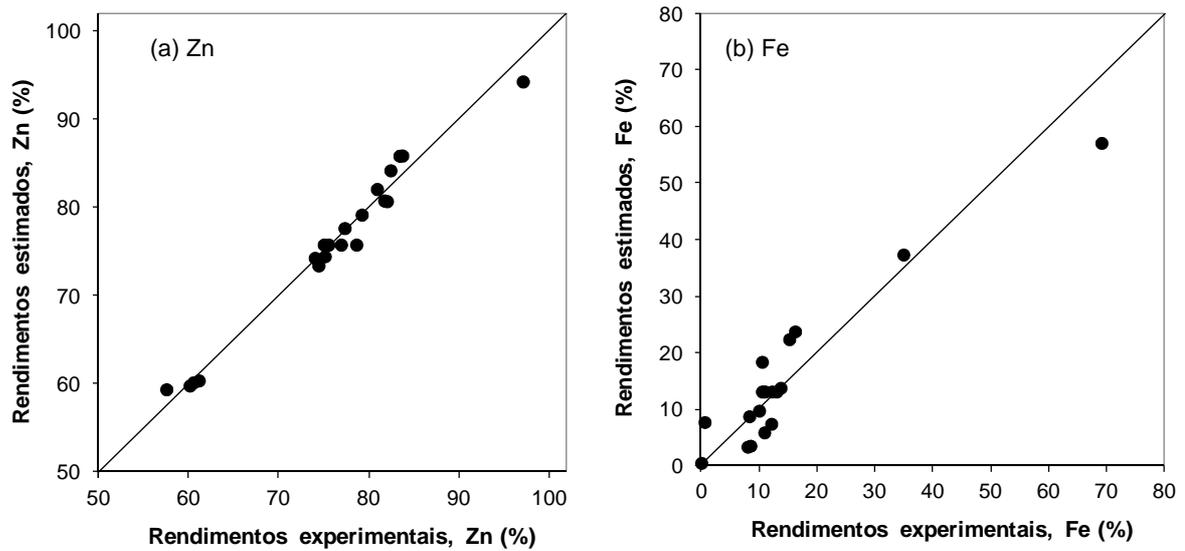


Figura 6.2 – Correlação entre os rendimentos experimentais e estimados pelos modelos polinomiais, na lixiviação das poeiras siderúrgicas, para os metais (a) Zinco; (b) Ferro.

Para o ferro, existe claramente uma menor correlação, desde logo expressa por um valor de SQ dos residuais proporcionalmente superior (~ 525 num total de 4400) o que significa que o peso que a falta de ajuste tem no total das fontes de variação é já algo pronunciado. Considerando que a SQ devida ao erro experimental é apenas de 3,87, fica demonstrado que a maior parte da falta de ajuste se deve a outras fontes de variação, nomeadamente à menor aplicabilidade de um modelo polinomial a este conjunto de dados. Uma das causas dos desvios será certamente o valor relativamente baixo dos rendimentos (a maioria abaixo dos 20%), o que torna a sua variabilidade mais aleatória perante os factores. Contudo, o valor-p é baixo (0,0044, correspondendo a um grau de confiança de 99,6%). Conclui-se que, apesar de existir uma correlação que é explicável pelo polinómio, a qualidade desse ajuste não é muito elevada.

Após a aplicação de um programa factorial de ensaios às poeiras siderúrgicas e de se ter verificado que todas as variáveis influenciam significativamente o rendimento de lixiviação dos principais metais (Zn e Fe), realizaram-se ensaios complementares de lixiviação para outros níveis dessas variáveis, de modo a obter-se um estudo mais completo e pormenorizado do processo de lixiviação.

Por outro lado, tendo em conta que o zinco se encontra presente em duas espécies mineralógicas (franklinite e zincite) com graus de reactividade distintos em meio ácido (a primeira muito menos reactiva que a segunda), é interessante verificar se se consegue individualizar a influência das variáveis consoante a espécie mineralógica em que o zinco se encontra.

Este estudo foi alargado aos outros metais presentes nas poeiras, e englobou os resultados obtidos nos ensaios efectuados no plano factorial.

6.2.2. Influência da Concentração do Meio Lixivante

Nesta série de ensaios testou-se a influência da concentração do meio lixivante escolhido, ao longo do tempo, no rendimento de lixiviação do zinco, ferro e dos restantes metais presentes nas poeiras lavadas.

As concentrações do lixivante (ácido sulfúrico) estudadas foram 0,1 M, 0,2 M, 0,3 M, 0,4 M, 0,5 M, 0,6 M, 0,7 M, 0,8 M, 0,9 M e 1 M, à temperatura ambiente (20°C) e a 90°C, mantendo uma relação L/S de 20 L/kg, e uma agitação orbital constante (200 rpm), durante 4 h.

Os resultados obtidos na lixiviação dos diferentes metais ao fim de 4 h de ensaio encontram-se representados na Figura 6.3.

Comparando os rendimentos de lixiviação dos metais, obtidos para as várias concentrações à temperatura ambiente, verifica-se um notório aumento da eficiência de lixiviação da maioria dos metais na gama de concentrações mais baixas (0,1 M - 0,3 M), estabilizando a partir de 0,3 M, o que indicia que até essa concentração existe um défice de ácido, ou seja até aí todo o ácido é consumido na lixiviação, ficando no sólido ainda alguma quantidade de metais passíveis de serem lixiviados. Para as concentrações superiores a 0,3 M, o aumento da eficiência de lixiviação é incipiente apesar do ácido disponível aumentar consideravelmente. Verifica-se assim que a baixas temperaturas há fases portadoras dos metais que não reagem, ou reagem muito lentamente, mesmo para grandes excessos de reagente lixivante.

A constatação do défice de ácido pode ser reforçada se verificarmos que a 90°C, o rendimento de lixiviação é semelhante ao verificado à temperatura ambiente para as baixas concentrações, e que para as concentrações mais altas ocorre um aumento substancial da lixiviação a 90°C comparativamente com a que ocorreu à temperatura ambiente.

Tendo em conta que, na generalidade dos casos, a eficiência e velocidade de um processo de lixiviação é favorecida pela temperatura, se às concentrações mais baixas tal não se verifica é porque não existe quantidade de lixiviante suficiente, ou a espécie a lixiviar não está acessível ou ainda o metal está presente em diferentes formas com reactividades distintas.

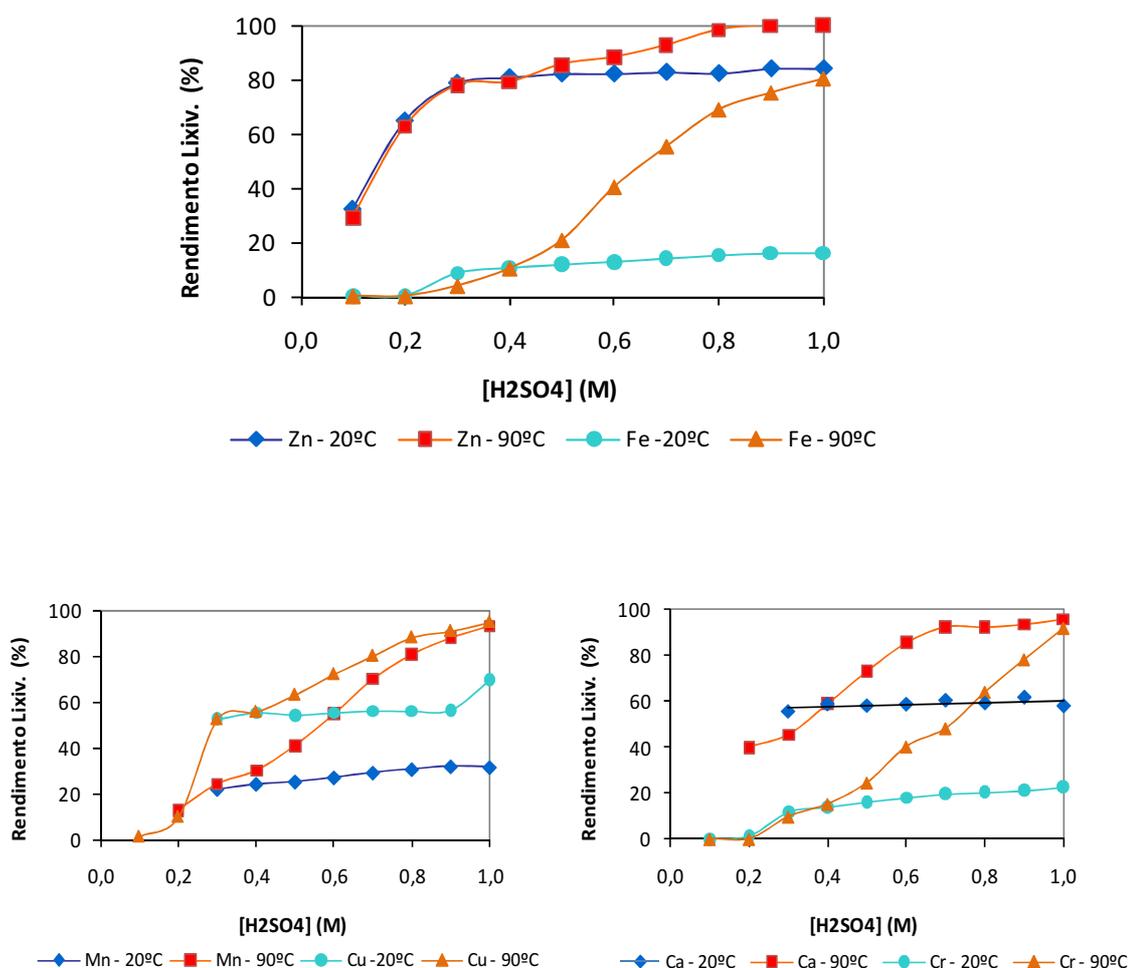


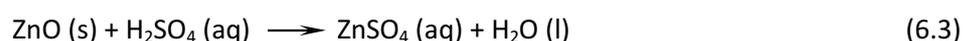
Figura 6.3 - Rendimento de lixiviação dos metais em função da concentração em H_2SO_4 , a 20°C e 90°C para uma relação L/S de 20 L/kg, agitação orbital (200 rpm) ao fim de 4 h de ensaio.

Para as condições testadas nestes ensaios, a concentração estequiométrica de H_2SO_4 necessária para a reacção de todo o zinco (1 mole Zn : 1 mole ácido) seria de 0,25 M, enquanto que para a soma de todo o zinco e ferro (este último com a relação 2 moles Fe : 3 moles ácido) seria de 0,54 M. Justifica-se assim que para concentrações muito baixas a quantidade de lixiviante seja deficitária.

Comparando o rendimento de lixiviação do zinco para as duas temperaturas testadas, existe uma evolução idêntica até 0,4 M em ácido, e a partir daí (a 90°C) ocorre um aumento gradual da eficiência de lixiviação do zinco com a concentração em ácido, conseguindo-se mesmo lixiviar praticamente todo o zinco presente nas poeiras para concentrações acima de 0,8 - 0,9 M, enquanto que à temperatura ambiente o máximo corresponde a cerca de 82%.

Em termos de lixiviação do ferro à temperatura ambiente a concentração em ácido, não aparenta ser um factor de maior peso, o mesmo não se podendo dizer para 90°C, em que se verifica um crescimento bastante acentuado na lixiviação para concentrações acima dos 0,3 M - 0,4 M, chegando a atingir os 80% para concentrações em ácido de 1 M.

Em suma, o facto de se verificar que a lixiviação tanto do zinco como do ferro ocorrem em duas fases distintas, a primeira em que se atinge os 80% de lixiviação do zinco e somente cerca de 10% do ferro (para concentrações em ácido de 0,3 - 0,4 M) e outra para concentrações mais elevadas em que se consegue lixiviar praticamente todo o zinco e se verifica um aumento exponencial da lixiviação do ferro, leva a concluir que 0,3 - 0,4 M em ácido é suficiente para lixiviar o zinco na forma de zincite (ZnO), e que somente com o aumento da temperatura e para concentrações acima dos 0,5 M em ácido é que se começa a “destruir” a estrutura da ferrite de zinco (a Franklinite, ZnOFe₂O₃), ficando o zinco restante acessível à solubilização. Assim, em condições pouco agressivas (temperatura e concentração do ácido pequenas), a zincite reage eficientemente dissolvendo o zinco na forma do respectivo sulfato,



Através destas observações e tendo em conta que no plano factorial de ensaios (secção 6.2.1) o factor concentração era altamente significativo na lixiviação do zinco, conclui-se que esse efeito se deve predominantemente ao zinco presente na franklinite. O mesmo fenómeno ocorre em relação à variável temperatura.

Como a maior parte do ferro se encontrar na forma de ferrite (não lixiviável à temperatura ambiente), a solução lixiviante resultante dos ensaios à temperatura ambiente, está pouco contaminada com ferro, cerca de 1 g/L de ferro face a 13 g/L de zinco. O ferro lixiviado à temperatura ambiente corresponde a algum óxido facilmente lixiviável. Em termos de estequiometria, a solubilização do zinco e do ferro à temperatura ambiente (cerca de 80 e 10% respectivamente) corresponde a um consumo teórico de ácido equivalente a uma concentração de 0,23 M H₂SO₄. Considerando que os rendimentos referidos são atingidos para

concentrações próximas de 0,30 M em ácido, conclui-se que a lixiviação das espécies de Zn e Fe mais reactivas ocorre com um consumo mínimo de reagente lixiviante.

Em relação ao manganês e ao crómio presentes nas poeiras em pequena quantidade (1,48% e 0,25% respectivamente), o seu comportamento é idêntico ao do ferro, o que leva a crer que estes elementos se encontram na estrutura de espinelas, formando uma espinela com o zinco ou com o ferro, ou mesmo substituindo alguns átomos (de ferro ou zinco) na estrutura da franklinite ou da magnetite.

À temperatura ambiente verifica-se um ligeiro aumento da lixiviação do manganês e do crómio com a concentração em ácido, lixiviando-se 21,7% do manganês com concentração em ácido de 0,3 M e 31,5% com ácido a 1 M, enquanto que a lixiviação do crómio passou de 15% (para concentração em ácido de 0,3 M) para 22% com ácido a 1 M. A 90°C o aumento é muito mais acentuado lixiviando-se cerca de 93,1% de manganês e 91,8% de crómio com uma concentração em ácido de 1 M.

Na lixiviação do cálcio e do chumbo com ácido sulfúrico, formam-se os respectivos sulfatos que, ao contrário dos metais anteriores, têm a solubilidade condicionada pelos seus baixos produtos de solubilidade: o $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ é relativamente pouco solúvel enquanto que o PbSO_4 é muito insolúvel (solubilidades respectivas, à temperatura ambiente, de 0,56 g/L Ca e 0,03 g/L Pb, expressas em g/litro do metal em solução [152]).

A lixiviação do cálcio à temperatura ambiente mantém-se constante para as várias concentrações de ácido conseguindo-se lixiviar cerca de 60%, o que equivale a uma concentração de aproximadamente 0,8 g /L em cálcio (2,7 g/L CaSO_4), valor um pouco acima da teoricamente previsto. A lixiviação do cálcio é favorecida pelo aumento de temperatura, não só porque esta aumenta a velocidade de reacção, mas também pelo aumento da solubilidade com a temperatura, obtendo-se lixiviados com 1,29 g/L em cálcio (correspondente a uma lixiviação de mais de 93%).

O chumbo só é lixiviado em cerca de 0,3% à temperatura ambiente para concentrações em ácido acima dos 0,3 M e cerca de 0,6% a 90°C a partir da mesma concentração. A quantidade máxima que fica em solução situa-se entre 7,3 mg/L e 8,6 mg/L a 20°C e entre 10 mg/L e 14 mg/L para 90°C.

6.2.3. Influência da Relação de Fases Líquido/Sólido

A quantidade de lixiviante ácido, em massa (m_A), é definida em função da sua concentração e do volume da fase aquosa onde está contido ($m_A = C_A \cdot V$). Para a mesma quantidade de sólido a lixiviar, o volume de lixiviante é proporcional à relação L/S (volume de lixiviante/massa de sólido). Assim, quando se varia a relação L/S numa operação de lixiviação, mesmo para uma concentração do lixiviante C_A constante, está-se a variar a quantidade de lixiviante disponível por via da alteração do seu volume. Este aspecto nem sempre é abordado nos trabalhos científicos nesta área, ou pelo menos não lhe é atribuída a importância devida. Neste trabalho, o efeito da relação L/S foi por isso estudado em duas vertentes:

- Variar L/S mantendo a concentração de ácido constante (0,4 M): neste caso varia a quantidade de ácido disponível (superior quando L/S é maior), embora a “força” do ácido nos instantes iniciais da reacção seja sempre a mesma; está-se igualmente a proporcionar a obtenção de diferentes concentrações metálicas em solução, por via da alteração do volume desta;
- Variar L/S e simultaneamente a concentração do ácido, na proporção inversa, para usar a mesma quantidade de ácido: neste caso, utiliza-se sempre a mesma quantidade disponível de ácido ($m_A = C_A \cdot V$), variando a concentração e o volume (via L/S) inversamente (p.ex. utilizar 0,2 M e L/S=40 é o mesmo que 0,4 M e L/S=20, em termos da quantidade de ácido). Neste caso, avalia-se se o sistema reaccional responde igual ou diferentemente para várias combinações equivalentes de C_A e L/S.

Mesma concentração em ácido (0,4 M) variando a relação L/S

Para uma concentração em ácido de 0,4 M, estudaram-se as relações L/S de 40; 26,7; 20; 13,3 e 10 L/kg, à temperatura ambiente e a 90°C, durante 4 h, com agitação orbital de 200 rpm.

A escolha da concentração em ácido baseou-se nos resultados obtidos nos ensaios anteriores (influência da concentração a 20°C e a 90°C) e teve como critério, o facto de ser a concentração na qual se conseguiu lixiviar o zinco presente na forma de zincite (à temperatura ambiente e a 90°C) sem lixiviar a franklinite (a 90°C).

Os resultados obtidos nos ensaios realizados à temperatura ambiente encontram-se representados graficamente na Figura 6.4. No estudo da relação L/S optou-se por apresentar a evolução do rendimento de lixiviação em função do tempo só para os metais cuja quantidade

presente nas poeiras lavadas fosse significativa, ou para os casos em que se verifica alguma variação assinalável ao longo do tempo. A representação gráfica da evolução do rendimento de lixiviação dos metais em função da quantidade de ácido/kg de poeiras para um determinado tempo encontra-se na Figura 6.5.

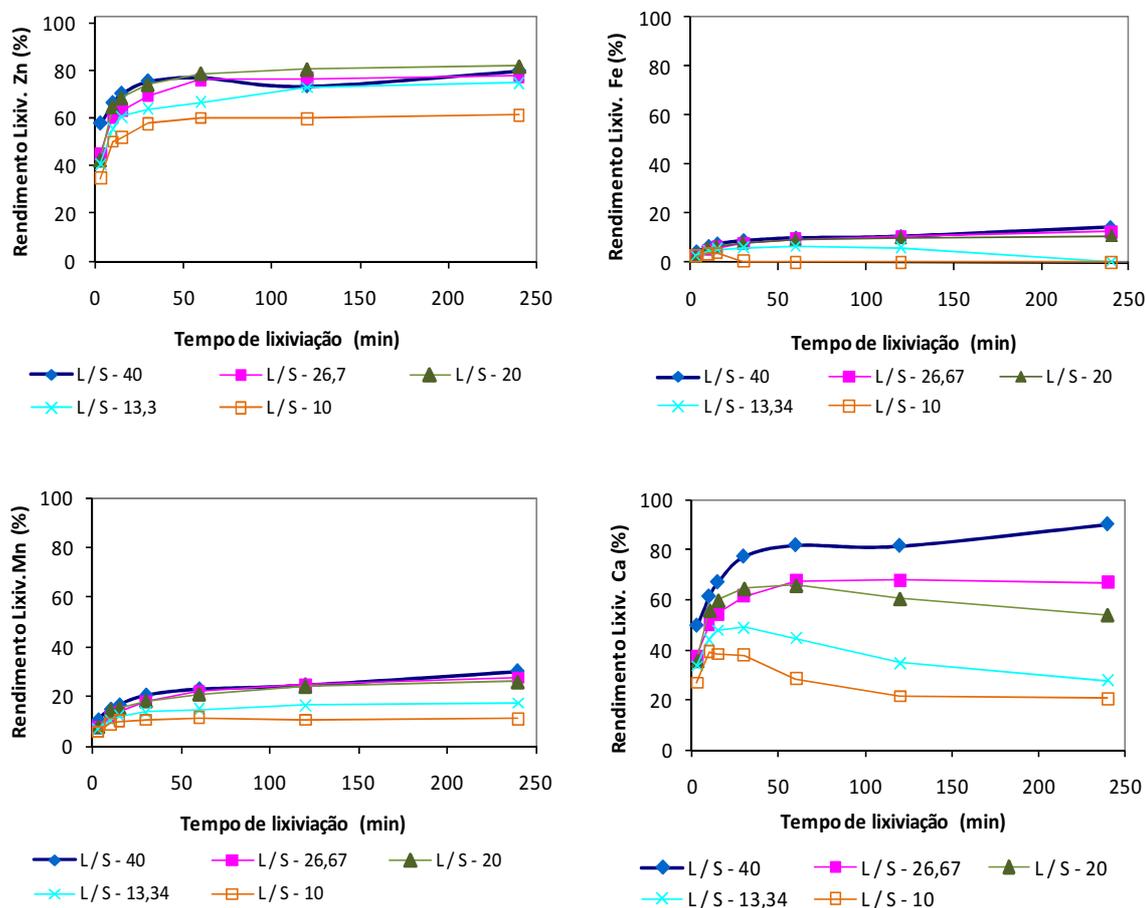


Figura 6.4 - Rendimento de lixiviação dos metais em função do tempo para as várias relações L/S estudadas, com $[H_2SO_4]$ 0,4 M, à temperatura ambiente e agitação orbital (200 rpm).

Em termos do efeito do tempo de lixiviação nota-se que inicialmente o rendimento de lixiviação aumenta ligeiramente ao longo do tempo, estabilizando ao fim de 30 minutos, não aparentando o tempo ser um factor de peso na lixiviação, exceptuando no caso do cálcio e do ferro para as relações L/S mais baixas, em que se verifica inicialmente um aumento da sua lixiviação, logo seguido de um decréscimo. Para o cálcio esse fenómeno pode indicar que, uma

vez lixiviado, rapidamente começa a precipitar como sulfato, devido ao aumento da sua concentração em solução e aos limites da sua solubilidade no meio em causa.

No caso do ferro, para as relações L/S mais baixas, o facto de existir maior quantidade de material a lixiviar faz com que o ácido seja rapidamente consumido, aumentando o pH da solução, o que faz com que o ferro comece a hidrolisar precipitando como hidróxido férrico. Enquanto o pH dos lixiviados com L/S iguais ou superiores a 20 L/kg se situam abaixo dos 1,5 valores, para L/S de 13,3 e L/S de 10 são da ordem dos 3,7 e 5,7 respectivamente, valores suficientemente elevados para ocorrer a hidrólise.

Em termos dos restantes metais, incluindo o principal, o zinco, verifica-se um decréscimo no rendimento de lixiviação para relações L/S inferiores a 20 L/kg, o que indicia que abaixo desse valor a quantidade de ácido não é suficiente para lixiviar os metais, mesmo aqueles presentes em fases muito reactivas à temperatura ambiente. A quantidade mínima de ácido para obter rendimentos constantes com a relação L/S, portanto para L/S=20 L/kg e superiores, é de 8 moles de ácido/kg de poeiras (0,4 M x 20 L/kg). Para relações L/S superiores a 20 L/kg, não se nota nenhum benefício pelo facto de se estar a utilizar mais ácido, devido possivelmente ao facto de à temperatura ambiente não se conseguir destruir a estrutura onde se encontram os restantes elementos.

De modo a ter uma ideia mais clara da influência da relação L/S, representa-se para todos os metais a evolução do rendimento de lixiviação em função da quantidade de ácido disponível (moles de ácido/kg de poeiras) ao fim de 1 h e 4 h de ensaio.

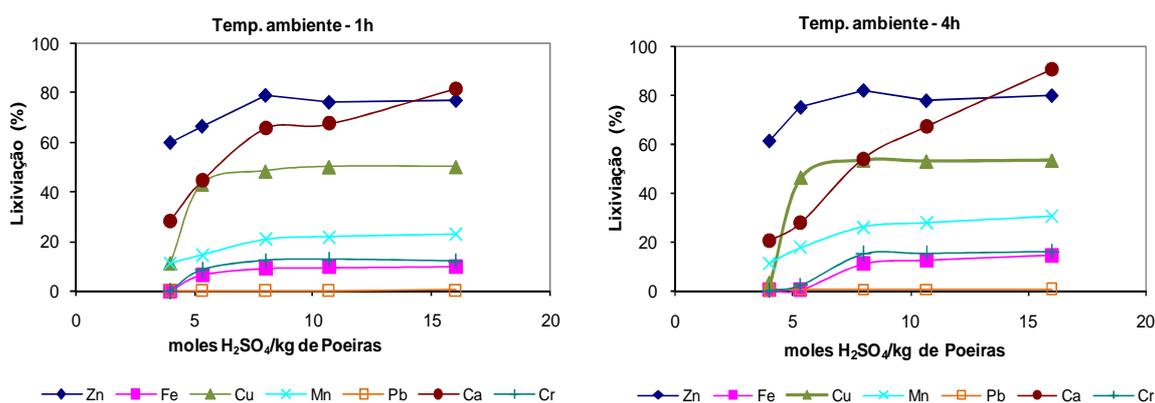


Figura 6.5 - Rendimento de lixiviação dos metais em função da quantidade relativa de ácido à temperatura ambiente com agitação orbital (200 rpm) ao fim de 1 h e 4 h de ensaio.

Por análise da Figura 6.5, verifica-se que o máximo de zinco que se consegue lixiviar se situa na casa dos 77-78% ao fim de 1 h e dos 80-81% ao fim de 4 h de ensaio, não ultrapassando o ferro os 14%. Deste modo mais uma vez se confirma que a quantidade de zinco presente na forma de zincite não deve ultrapassar os 80%, estando o restante como franklinite.

Para os restantes metais à excepção do cálcio e do chumbo, a sua lixiviação também é favorecida pela quantidade de ácido, mas só até às 8 mol/kg de poeiras, mantendo-se constante acima desse valor.

No caso do chumbo, mesmo aumentando a quantidade de ácido disponível não se consegue lixiviar mais do que 0,3-0,5%, devido ao produto de solubilidade do respectivo sulfato ser muito baixo. O cálcio pelo contrário, aumenta a sua lixiviação com a quantidade de ácido disponível.

Comparando os resultados ao fim de 1 h e de 4 h, não se notam diferenças muito significativas uma vez que ao fim de 1 h praticamente todas as fases passíveis de reagir nessas condições já reagiram, facto também já demonstrado por análise da evolução da lixiviação com o tempo de ensaio.

Efectuou-se o mesmo estudo a 90°C, estando os resultados obtidos apresentados na Figura 6.6, no qual se verifica-se que tal como se tinha constatado nos ensaios efectuados à temperatura ambiente, também aqui o efeito do tempo não demonstra ser um factor importante. Já no que se refere à relação L/S verifica-se que à temperatura de 90°C se evidencia mais a influência da relação L/S na lixiviação dos metais.

No que respeita ao zinco, para uma relação L/S de 10 L/kg, verifica-se que não se consegue lixiviar mais do que 60% do zinco, havendo efectivamente um défice de ácido, que se reflecte também na lixiviação dos outros metais.

Para relações entre 13,3 e 26,7 L/kg, não se verifica nenhuma diferenciação no teor de zinco lixiviado, que se situa nos 80-83%, valor semelhante ao observado à temperatura ambiente. No entanto para L/S de 40 L/kg o excesso de ácido facilita o aumento de lixiviação do zinco até cerca de 93%, facto que não se observou à temperatura ambiente. Se analisarmos o caso do ferro verifica-se, para a mesma relação L/S, uma subida abrupta do teor de ferro lixiviado face ao L/S de 26,7 L/kg, o que demonstra que nestas condições o ácido começa a lixiviar os metais da franklinite.

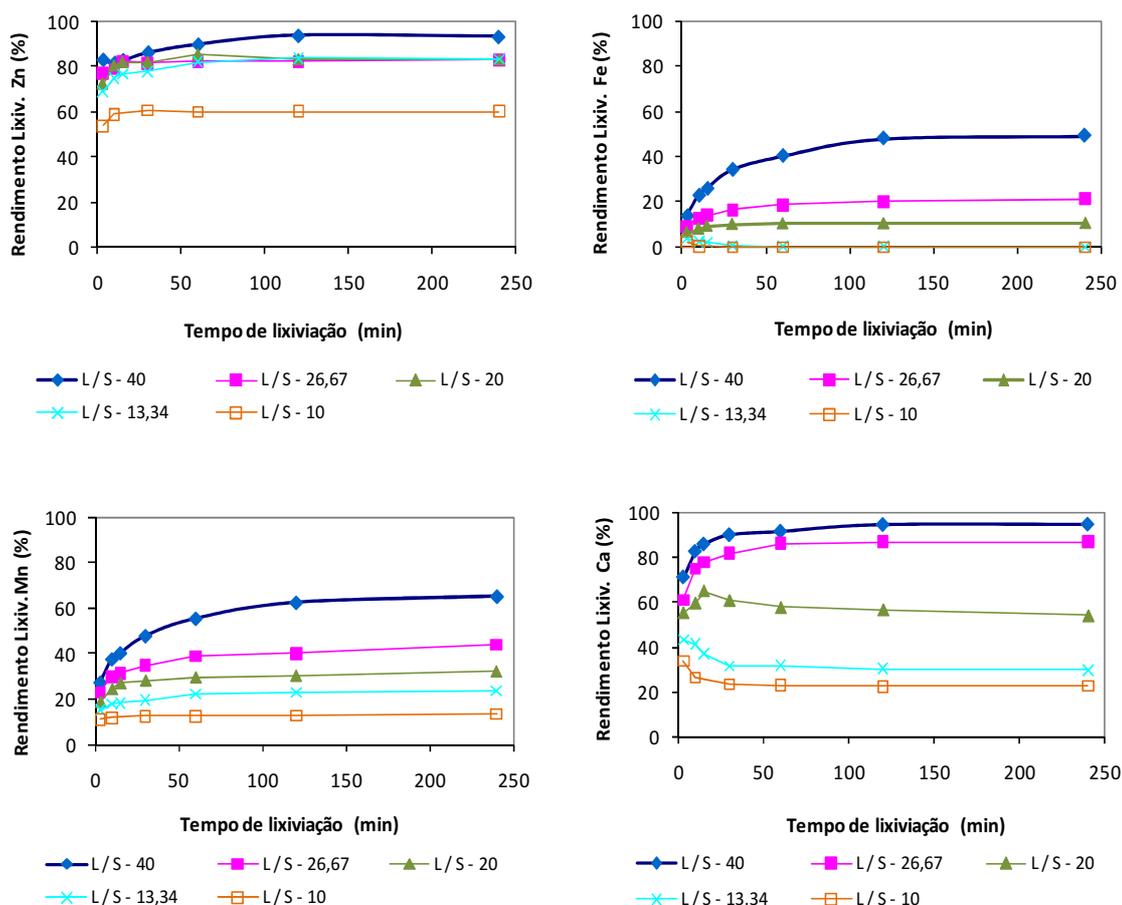


Figura 6.6 - Rendimento de lixiviação dos metais em função do tempo para as várias relações L/S estudadas, com $[H_2SO_4]$ 0,4 M, a 90°C e agitação orbital (200 rpm).

Para se visualizar melhor o efeito da quantidade de ácido na lixiviação dos metais a 90°C, esquematiza-se na Figura 6.7, a evolução da lixiviação em função do número de moles de ácido/kg de poeiras, ao fim de 1 h e de 4 h de ensaio.

Mais uma vez se constata a existência de um patamar que se situa nos 80-83% de lixiviação de zinco, para L/S entre 5,3 moles ácido/kg de poeiras e 10,6 moles ácido/kg poeiras (correspondentes a L/S de 13,3 e 26,6 L/kg, com $[H_2SO_4]$ de 0,4 M)), correspondente à lixiviação do zinco da zincite. Para uma quantidade de ácido superior verifica-se um aumento da lixiviação do zinco que aliado à lixiviação do ferro deve corresponder à destruição da franklinite.

Em relação aos restantes metais, verifica-se que a quantidade de ácido (ou relação L/S) a 90°C, é um factor que influencia a lixiviação, o qual não se tinha verificado à temperatura ambiente.

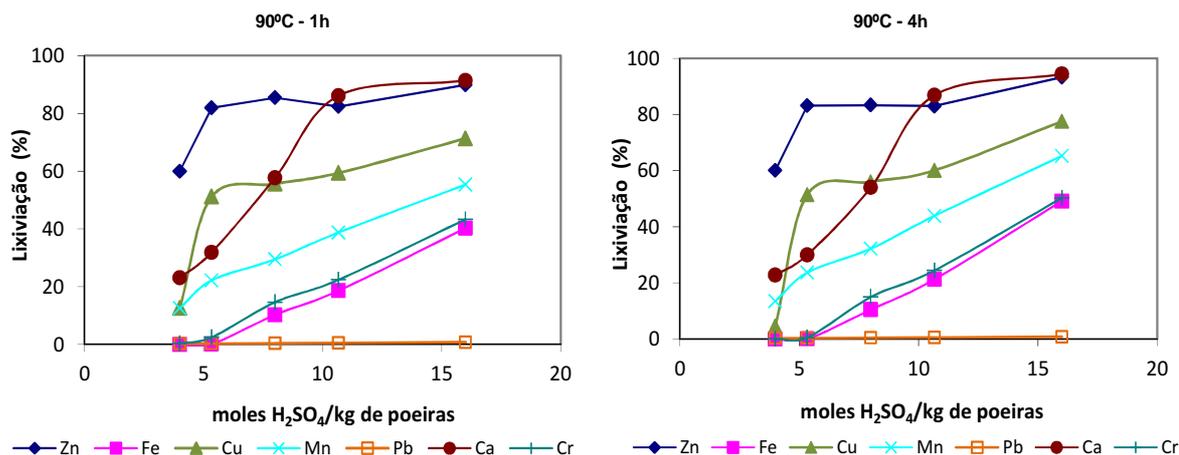


Figura 6.7 - Rendimento de lixiviação dos metais em função da quantidade de ácido a 90°C, com agitação orbital (200 rpm) ao fim de 1 h e 4 h de ensaio.

Diferentes concentrações e diferentes relações L/S

Nesta série de ensaios analisa-se o comportamento da lixiviação dos metais em condições de idêntica quantidade de ácido (8 moles/kg poeiras, o valor mínimo otimizado na série anterior), variando simultaneamente a concentração do ácido e a relação L/S. Neste caso os pares de condições [L/S; [H₂SO₄]] testados foram [40 L/kg; 0,2 M], [26,7 L/kg; 0,3 M], [20 L/kg; 0,4 M]; [13,3 L/kg; 0,6 M] e [10 L/kg; 0,8 M], à temperatura ambiente e a 90°C com agitação orbital a 200 rpm. Nas Figuras 6.8 e 6.9, apresentam-se os rendimentos de lixiviação dos metais para as várias condições testadas a 20°C e 90°C.

Por análise dos rendimentos de lixiviação dos metais à temperatura ambiente, verifica-se que, de uma maneira geral, não há influência da relação L/S na lixiviação dos metais desde que se mantenha a mesma quantidade de ácido por kg de poeiras, à excepção do caso do cálcio, cuja lixiviação é limitada pela solubilidade do sulfato de cálcio formado (rendimentos maiores para L/S elevados porque a utilização de um volume superior em relação ao sólido permite aumentar a quantidade de cálcio em solução).

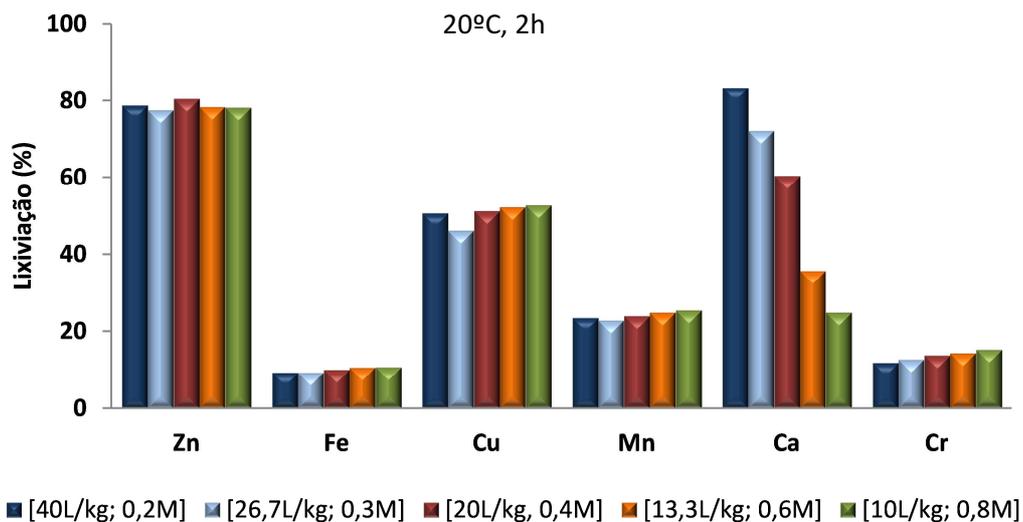


Figura 6.8 - Rendimento de lixiviação dos metais para a mesma quantidade de ácido (diferentes relações L/S e diferentes $[H_2SO_4]$), a 20°C, com agitação orbital (200 rpm) ao fim de 2 h de ensaio.

Nos ensaios realizados a 90°C (Figura 6.9), a quantidade de zinco lixiviado não ultrapassa os 80%, concluindo-se que apesar da temperatura ser elevada a quantidade de ácido não é suficiente para lixiviar o zinco da franklinite. Em termos do ferro, manganês e crômio aparentemente o aumento da concentração em ácido favorece ligeiramente a sua lixiviação.

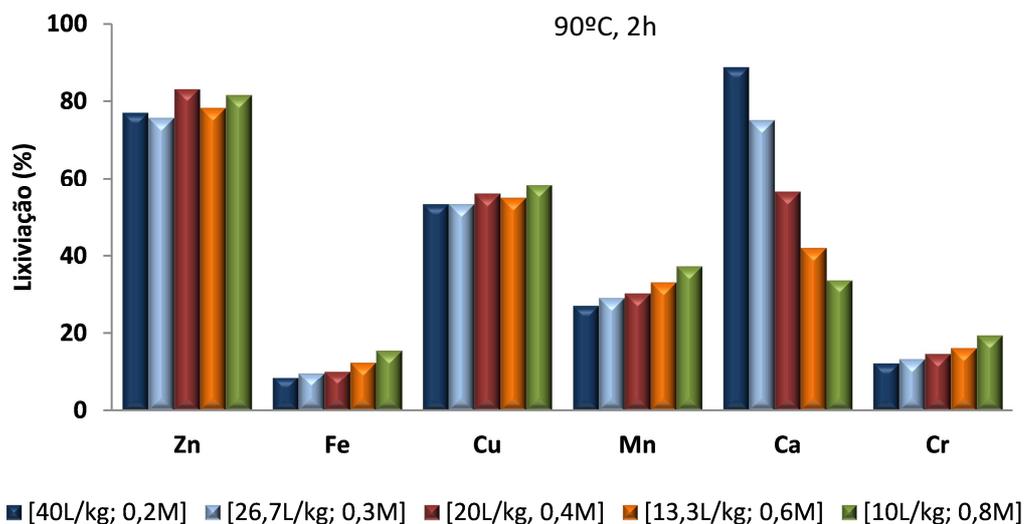


Figura 6.9 - Rendimento de lixiviação dos metais para a mesma quantidade de ácido (diferentes relações L/S e diferentes $[H_2SO_4]$), a 90°C, com agitação orbital (200 rpm) ao fim de 2 h de ensaio.

Neste ponto da investigação, verificou-se ser possível lixiviar todo o zinco na forma de zincite sem a necessidade de utilizar condições drásticas (elevadas concentrações e temperaturas), ficando com um resíduo contendo a franklinite e outros óxidos (que passar-se-à a designar como “Franklinite”), o qual já requiere condições de lixiviação mais agressivas para a solubilização do zinco restante.

Para verificar as alterações em termos de composição mineralógica e morfológica, ocorridas durante o processo de lixiviação das poeiras, efectuou-se uma análise de difracção de raios-X e uma análise no SEM (scanning electron microscope) ao material lixiviado com ácido sulfúrico a 0,4 M à temperatura ambiente e relação L/S de 20 L/kg

Na Figura 6.10 apresenta-se o difractograma do resíduo da lixiviação e o difractograma das poeiras lavadas, para comparar a composição mineralógica.

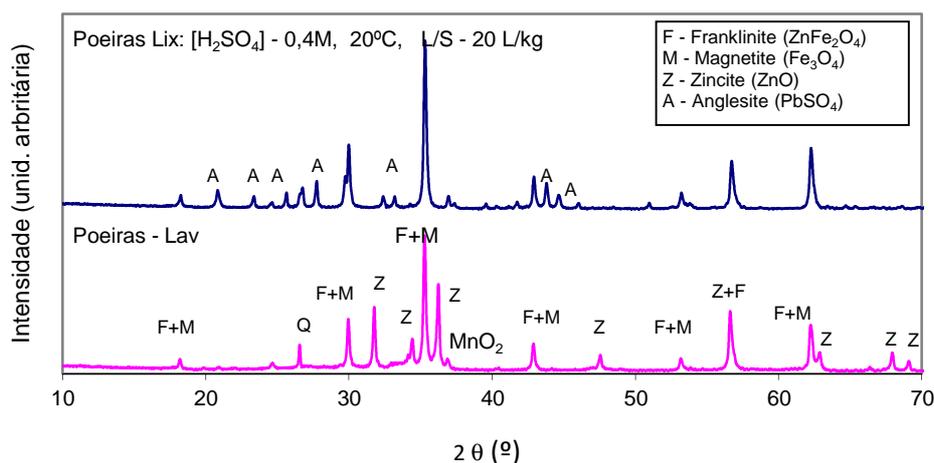


Figura 6.10 - Comparação dos difractogramas do resíduo da lixiviação com [H₂SO₄] 0,4 M, L/S -20 L/kg a 20°C, e das poeiras iniciais lavadas.

Por análise dos difractogramas verifica-se que as riscas correspondentes à zincite desapareceram, após a lixiviação, o que demonstra que a espécie foi lixiviada, de acordo com o verificado através do rendimento de lixiviação do zinco. Relativamente aos picos correspondentes à franklinite, verifica-se um aumento após a lixiviação, o que nos leva a concluir juntamente com o observado pelos rendimentos de lixiviação que esta espécie não foi

atacada nas condições da série de ensaios, tendo a sua concentração aumentado no resíduo devido à perda de peso ocorrida.

Por sua vez aparecem as riscas correspondentes à anglesite ($PbSO_4$), o que mostra que o chumbo reage em meio sulfúrico mas precipita na forma do seu sulfato pouco solúvel, explicando assim o baixo rendimento de lixiviação do chumbo, verificado em todos os ensaios realizados.

Para comparação da morfologia apresentam-se na Figura 6.11 imagens das poeiras antes e após a lixiviação, apresentando-se também os respectivos espectros por EDS.

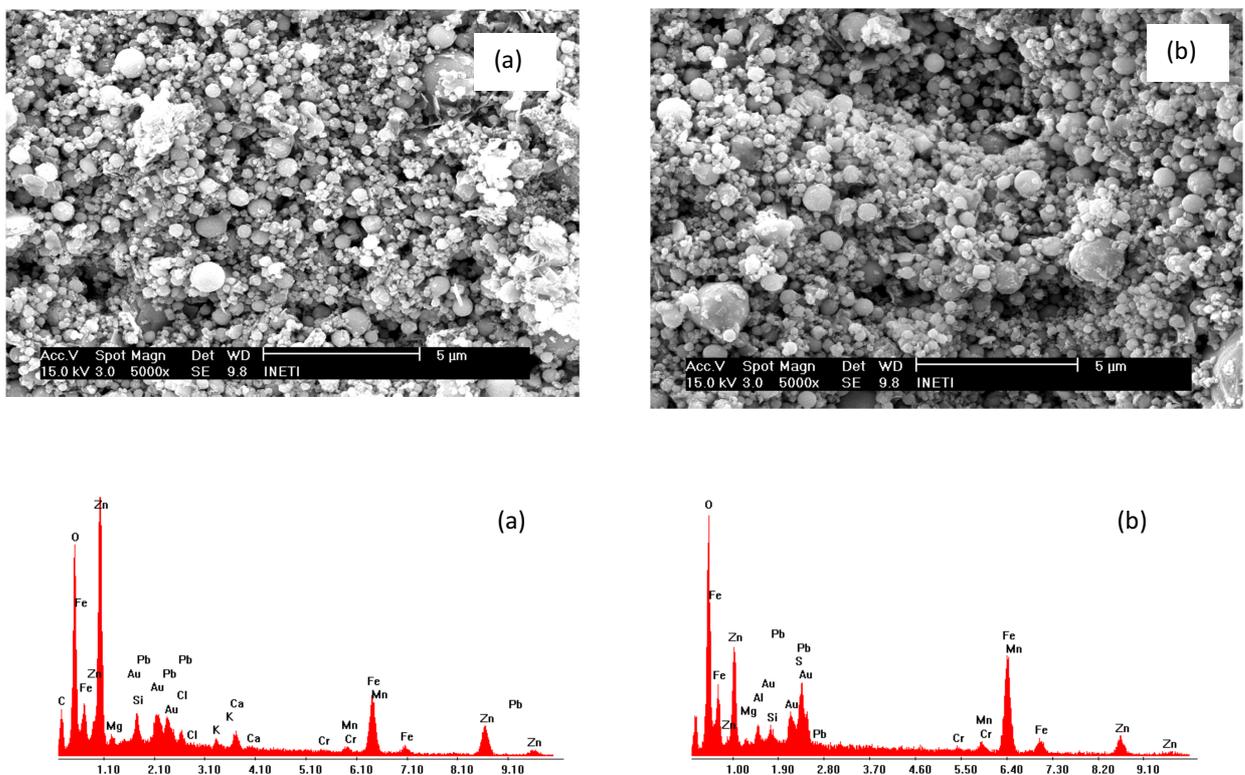


Figura 6.11 - Fotomicrografias obtidas no SEM e respectivos espectros de EDS de (a) poeiras lavadas e, (b) resíduo após lixiviação das poeiras lavadas.

Verifica-se não existirem diferenças significativas do ponto de vista morfológico, ou seja as partículas após lixiviação continuam maioritariamente a ser esféricas. Sendo o resíduo após lixiviação maioritariamente constituído por franklinite, conclui-se que as partículas dessa fase apresentam uma forma esférica, e que partículas com formas irregulares correspondem a outros óxidos e ao sulfato de chumbo formado.

Comparando os espectros de EDS das poeiras antes e após lixiviação, verifica-se um decréscimo acentuado do pico correspondente ao zinco e um aumento do pico do ferro, o que indicia que a zincite foi lixiviada, permanecendo no sólido a franklinite.

6.3. PREPARAÇÃO DA “FRANKLINITE”

Para estudar o processo de lixiviação da “Franklinite”, foi necessário preparar uma quantidade apreciável deste sólido. Para tal, foram efectuados ensaios de lixiviação das poeiras lavadas com ácido 0,4 M, e uma relação L/S de 20 L/kg à temperatura ambiente durante 4 h, condições estas consideradas apropriadas para solubilizar todo o zinco na forma de zincite. Terminado o ensaio, as amostras de lixiviado foram analisadas por EAA, e o sólido filtrado, lavado e seco até peso constante, procedendo-se posteriormente à sua amostragem para determinar o teor em metais após dissolução de amostras de sólido por fusão alcalina e análise por EAA.

Na Figura 6.12 apresentam-se os rendimentos de lixiviação dos metais nos vários ensaios de preparação da “Franklinite” ao fim de 4 h, e na Tabela 6.7 a composição elementar das respectivas amostras de “Franklinite” produzidas.

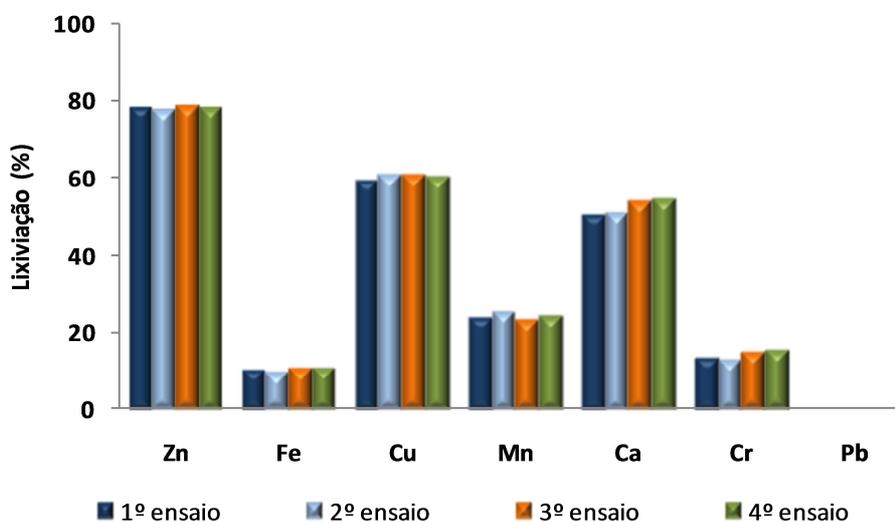


Figura 6.12 - Rendimentos de lixiviação dos metais constituintes das poeiras nos 4 ensaios de preparação da “Franklinite, com $[H_2SO_4]$ 0,4 M, L/S 20 L/kg, a 20°C e agitação com agitador de pás a 380 rpm, ao fim de 4 h de ensaio.

Os rendimentos de lixiviação obtidos nestes ensaios foram concordantes com os resultados obtidos nos vários ensaios de lixiviação apresentados na secção anterior, lixiviando-se em

média 77,8% do zinco, 10,9% do ferro, 60,4% do cobre, 24,5% do manganês, 52,4% do cálcio, 14,6% do crómio e somente 0,4% do chumbo. Note-se que estes ensaios foram realizados num reactor com agitador de pás (de maior dimensão e com agitação mais eficiente) ao contrário dos anteriores, realizados em balões com agitação orbital. Comparando com o zinco lixiviado nos ensaios anteriores, verifica-se um ligeiro decréscimo, 77,8% face aos 80-82%, obtidos com agitação orbital. Esta diferença poderá se atribuída ao efeito de escala.

Tabela 6.7 - Composição da “Franklinite” resultantes dos ensaios de lixiviação das poeiras com 0,4 M em H_2SO_4 , L/S de 20 L/kg, agitação com pás (380 rpm) durante 4 h.

Amostra	Zn (%)	Fe (%)	Pb (%)	Ca (%)	Mn (%)	Cu (%)	Cr (%)
“Frank 1”	15,8	37,6	9,1	0,52	2,37	0,25	0,47
“Frank 2”	15,7	38,0	8,9	0,59	2,20	0,27	0,45
“Frank 3”	15,7	35,8	9,0	0,66	2,25	0,28	0,48
“Frank 4”	15,3	35,6	9,1	0,52	2,23	0,28	0,48
Média	15,6	36,8	9,0	0,57	2,24	0,27	0,47
Desvio Padrão	0,2	1,2	0,1	0,07	0,03	0,01	0,02

Relativamente à variabilidade do teor em metais no sólido, estes são muito concordantes, apresentando desvios padrão baixos. O metal em que ocorre uma variação mais acentuada é o ferro com um desvio padrão de 1,2%.

Os resultados apresentados na secção seguinte (6.4) referem-se ao estudo da lixiviação deste sólido (“Franklinite”). Deste modo para o cálculo dos rendimentos de lixiviação considerar-se-à como composição média 15,6% em zinco, 36,8% em ferro, 9,0% em chumbo, 2,24% em manganês e menos de 1% nos restantes metais.

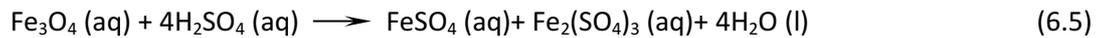
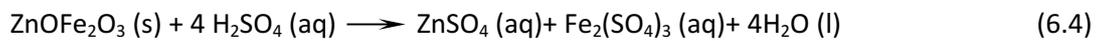
6.4. ESTUDO DA LIXIVIAÇÃO DA “FRANKLINITE”

Nesta etapa, o sólido sujeito à lixiviação é composto na sua grande maioria por franklinite, por algum sulfato de chumbo e de cálcio, e pequenas quantidades de óxidos dos restantes metais. Dos “elementos menores” presentes, particularmente o cobre e o crómio (com teores de 0,27% e 0,47%, respectivamente), admite-se que não formem fases sólidas próprias, incorporando-se na estrutura cristalina da franklinite, por substituição de átomos de zinco e ferro (consoante a sua valência; o cobre substituindo zinco, e o crómio substituindo ferro).

Tendo em conta o teor de 15,6% de zinco no sólido e, supondo que se encontra todo na forma de franklinite, o teor de ferro nessa espécie será de cerca de 26,6%. Como o teor de ferro analisado no sólido é superior (36,8%), terá de existir ferro (10,2%) noutra espécie sem ser a franklinite. Em princípio, pelo menos uma parte desse ferro estará na forma de magnetite como se detectou por difracção de raios-X.

Estas espécies por serem refractárias necessitam de condições mais drásticas para reagirem com o ácido sulfúrico, nomeadamente e na maioria dos casos, temperaturas elevadas e excesso de ácido, como se constatou nos ensaios realizados anteriormente.

As reacções que ocorrem neste meio originam a formação de sulfato de zinco e sulfato de ferro (II) e de ferro(III), de acordo com as seguintes reacções:



O estudo da optimização da lixiviação da “Franklinite” focar-se-à no efeito da concentração do meio lixiviante, do tempo de lixiviação, da relação L/S, da temperatura e da velocidade de agitação.

6.4.1. Influência da Concentração do Ácido Sulfúrico e do Tempo

No estudo da influência da concentração, efectuaram-se ensaios com ácido sulfúrico 0,3, 0,4, 0,5, 0,6 e 0,8 M, a 40°C e 90°C, mantendo uma relação L/S de 40 L/kg e agitação orbital (200 rpm). Tal como nos restantes ensaios foram retiradas amostras ao longo do tempo para acompanhar o processo de lixiviação dos vários metais.

Nas Figuras 6.13 e 6.14 encontra-se representada a evolução da lixiviação do zinco e do ferro (os 2 constituintes principais da amostra) em função do tempo, para as várias concentrações em ácido a 40°C e a 90°C.

Inicialmente os ensaios foram realizados com a duração de 5 h, no entanto como se verificou que a lixiviação era lenta à temperatura de 40°C, aumentou-se em alguns ensaios o tempo para 8 h.

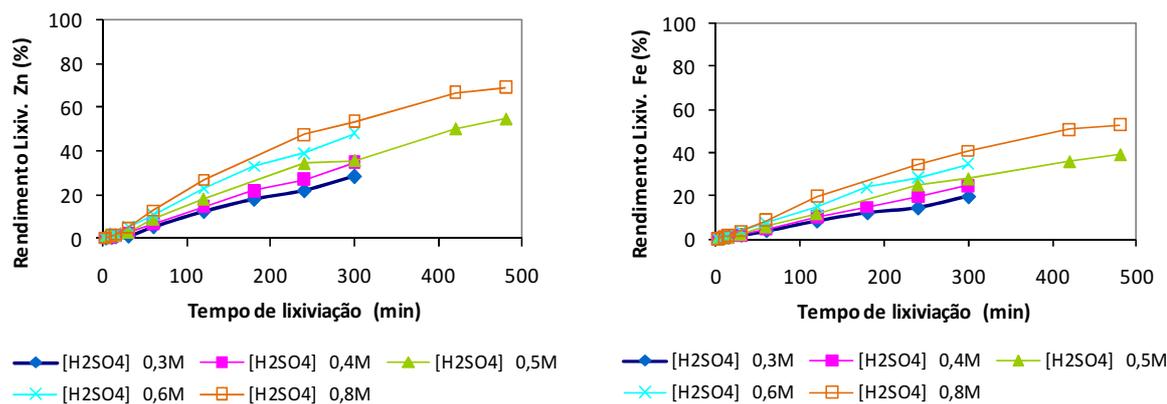


Figura 6.13 – Rendimento de lixiviação do zinco e do ferro em função do tempo para as várias [H₂SO₄] a 40°C, com L/S = 40 L/kg e agitação orbital = 200 rpm.

Por análise da Figura 6.13 verifica-se que, a 40°C, a velocidade de lixiviação do zinco e do ferro é baixa, aumentando de uma forma gradual com o tempo, para todos os valores de concentração do ácido. O tempo é assim um factor determinante nestas condições, ao contrário do que acontecia na lixiviação da zincite. Em termos de rendimentos de lixiviação verifica-se que se consegue lixiviar mais facilmente o zinco que o ferro, obtendo-se rendimentos de 69% de zinco e 53% de ferro com [H₂SO₄] 0,8 M ao fim de 8 h.

Em termos da evolução da lixiviação do zinco e do ferro com a concentração em ácido, verifica-se que o aumento da concentração favorece a lixiviação dos metais.

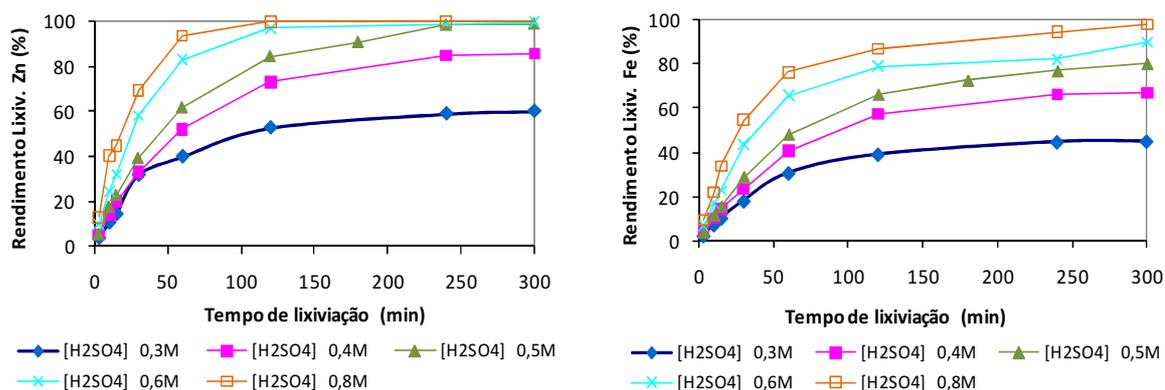


Figura 6.14 – Rendimento de lixiviação do zinco e do ferro em função do tempo para as várias [H₂SO₄] a 90°C, com L/S = 40 L/kg e agitação orbital = 200 rpm.

A 90°C (Figura 6.14), a velocidade de lixiviação dos metais aumenta significativamente para todas as concentrações testadas. Na primeira hora, verifica-se um aumento acentuado na lixiviação do zinco e do ferro, abrandando o crescimento a partir daí. Por outro lado para as concentrações mais elevadas (0,5 M-0,8 M) consegue-se lixiviar praticamente todo o zinco, ao fim de 2 h-3 h, variando a lixiviação do ferro entre os 80% e os 97%. Para a temperatura de 90°C é mais notória a influência da concentração em ácido. De modo a visualizar melhor este aspecto representa-se na Figura 6.15 a lixiviação dos vários metais em função da concentração em ácido a 40°C e a 90°C para 1 h e 5 h de ensaio.

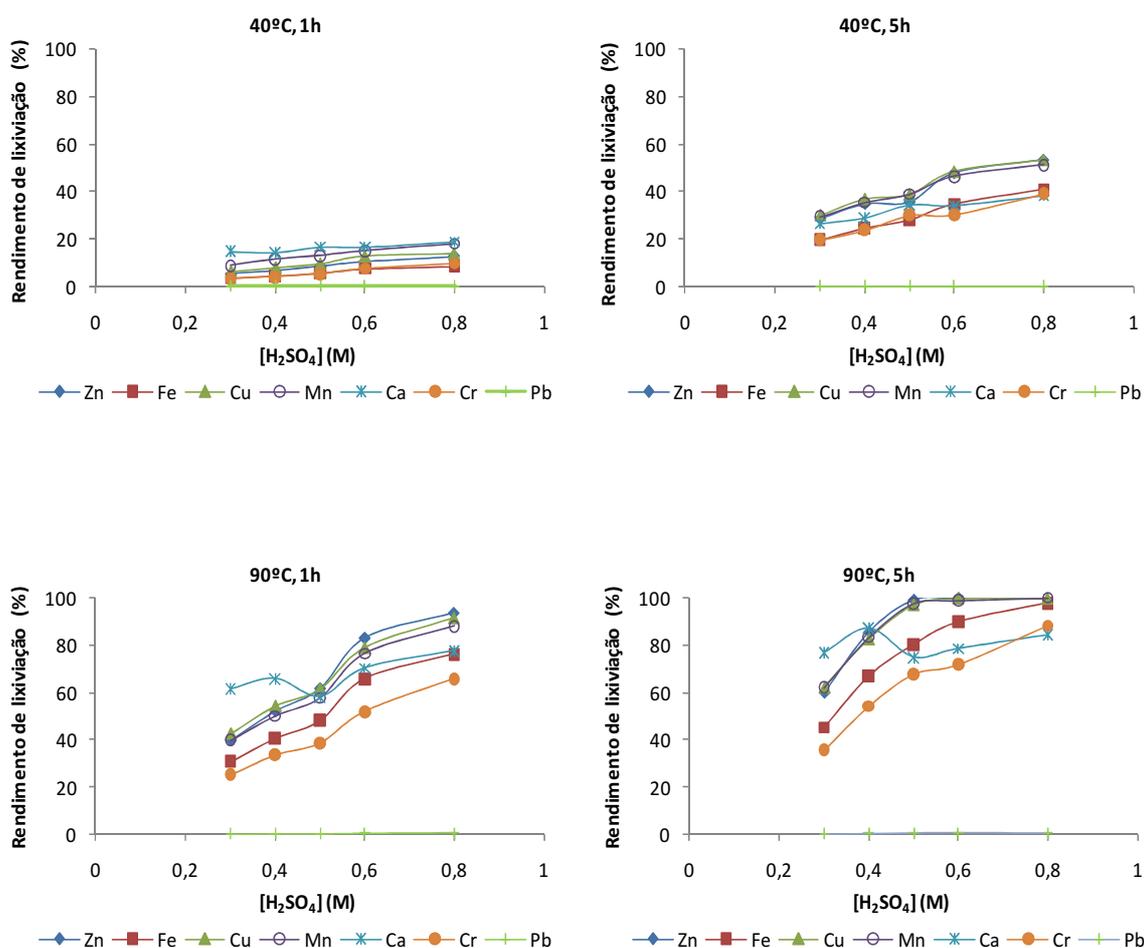


Figura 6.15 - Rendimentos de lixiviação dos vários metais em função da concentração em ácido, ao fim de 2 h e 5 h de ensaio, temperaturas de 40°C e 90°C, L/S = 40 L/kg e agitação orbital = 200 rpm.

Como já se referiu para o caso do zinco e do ferro, também para os outros metais, a evolução do rendimento de lixiviação em função do tempo, principalmente a 40°C, é mais gradual do

que o observado nos ensaios apresentados na secção anterior, em que o sólido ainda continha a zincite.

Para os ensaios a 40°C, ao fim de 1 h, além do rendimento de lixiviação ser muito baixo para todos os metais, praticamente não se verifica influência da concentração de ácido, facto este que leva a concluir que em todos os casos existe ainda muito ácido por reagir. Ao fim de 5 h, verifica-se que quanto maior é a concentração do ácido, maior a quantidade de metais lixiviados. Por exemplo o rendimento de lixiviação do zinco praticamente duplicou, passando de 28,5% com $[H_2SO_4] = 0,3$ M para 53,5%, com $[H_2SO_4] = 0,8$ M, o mesmo acontecendo com o ferro que passou de 19,8% para 40,7%.

Nos ensaios realizados a 90°C, verifica-se logo no início uma influência acentuada da concentração de ácido, o que leva a concluir que a franklinite para ser lixiviada eficientemente necessita de temperaturas elevadas. A 90°C e para 0,5 M H_2SO_4 , consegue-se lixiviar praticamente todo o zinco (98,2%) ao fim de 4 h, e ao fim de 2 h para 0,6 M H_2SO_4 lixiviam-se 97% do zinco presente.

Em relação aos outros elementos presentes em menor quantidade, constata-se que o manganês, e o cobre têm exactamente o mesmo comportamento do zinco, o que pode significar que estes metais podem estar incorporados na estrutura da fase de franklinite, como anteriormente já sugerido.

6.4.2. Influência da Temperatura

Com a finalidade de otimizar a temperatura necessária para lixiviar o zinco, com a menor concentração em ácido possível, estudou-se o efeito da temperatura para concentrações em lixiviante de 0,4 M, 0,6 M e 0,8 M, a 40°C, 60°C, 75°C e 90°C (Figura 6.16 e 6.17), mantendo uma relação L/S de 40 L/kg e agitação orbital a 200 rpm.

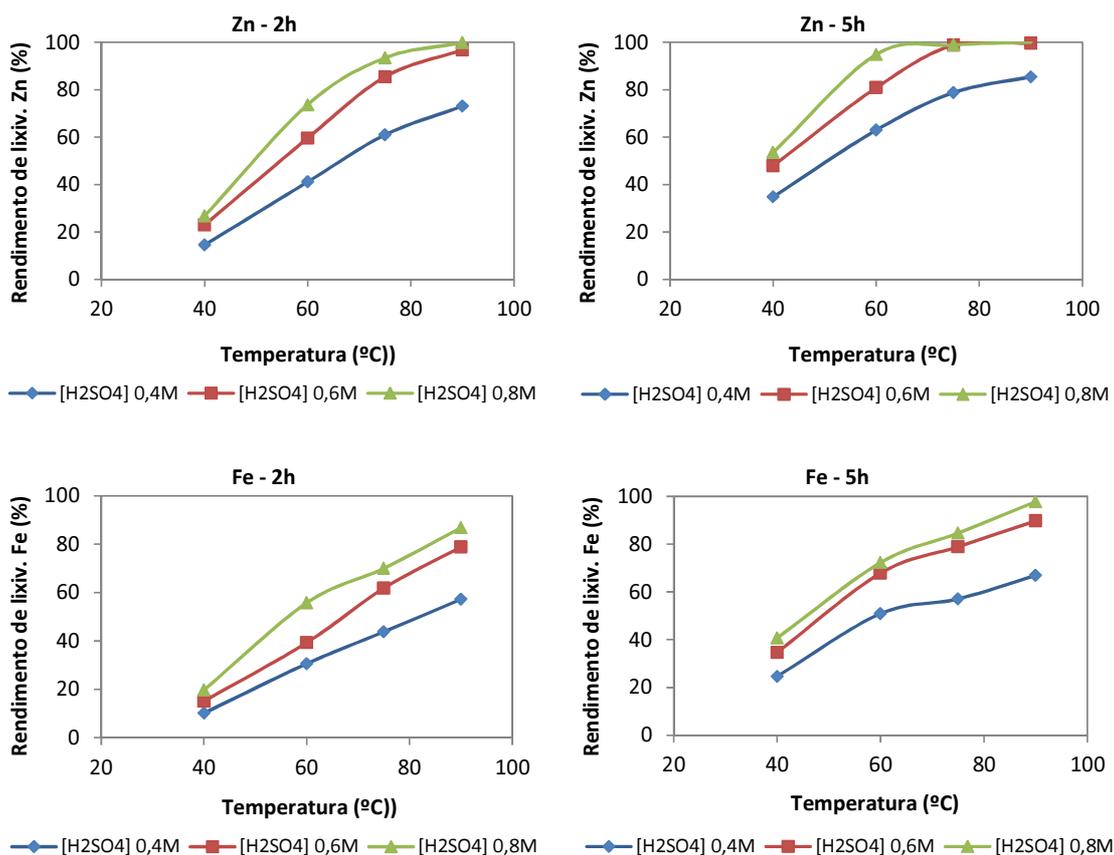


Figura 6.16 - Rendimento de lixiviação do zinco e do ferro em função da temperatura para [H₂SO₄] 0,4 M, 0,6 M e 0,8 M, com L/S = 40 L/kg, agitação orbital = 200 rpm, ao fim de 2 h e 5 h de ensaio.

Por análise da Figura 6.16, a influência da temperatura na lixiviação do zinco e do ferro presentes na franklinite é muito acentuada, para todas as concentrações estudadas, e tal como se tinha verificado anteriormente são necessárias apenas 2 h de lixiviação com ácido a 0,6 M a 90°C para lixiviar praticamente todo o zinco e cerca de 80% do ferro. Pode no entanto efectuar-se a lixiviação com a mesma concentração em ácido mas a temperatura mais baixa, desde que se prolongue o tempo de ensaio, por exemplo ao fim de 5 h a 75°C, atingindo-se nestas condições rendimentos de 98,8% do zinco e 79% do ferro.

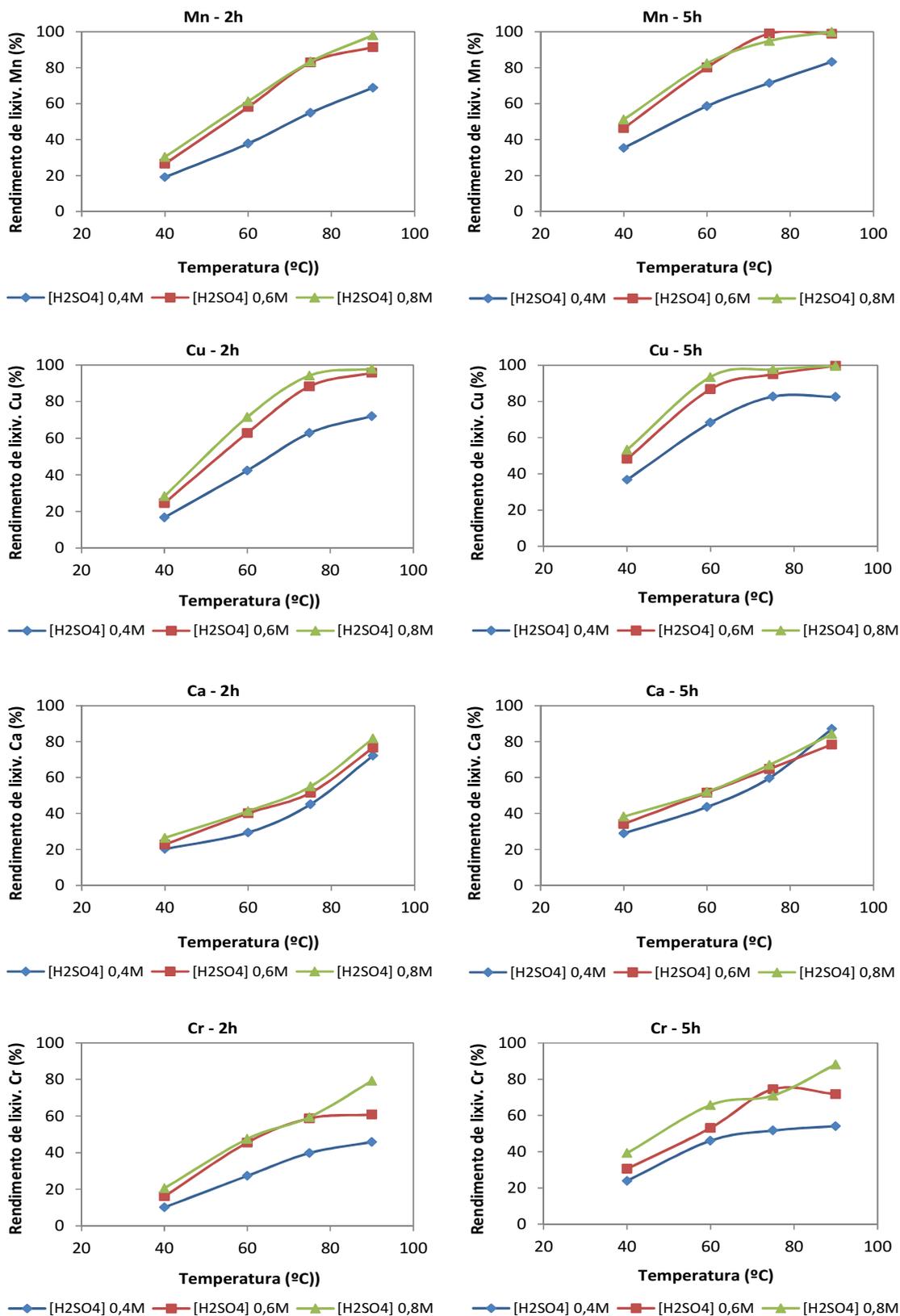


Figura 6.17 - Rendimento de lixiviação em função da temperatura para [H₂SO₄] 0,4 M, 0,6 M e 0,8 M, para L/S = 40 L/kg, agitação orbital = 200 rpm, ao fim de 2 h e 5 h.

Por análise da Figura 6.17, verifica-se uma influência significativa da temperatura na lixiviação de todos os metais.

Ao fim de 5 h de ensaio, a lixiviação do manganês e do cobre foi praticamente total, para temperaturas iguais ou superiores a 75°C e 60°C respectivamente, para concentrações em ácido de 0,6 M e 0,8 M. Ao fim de 2 h estes valores atingem-se para temperatura de 90°C no caso do manganês e 75°C no caso do cobre, para as mesmas concentrações.

O chumbo devido à baixa solubilidade do sulfato nunca ultrapassou os 0,5% de lixiviação.

6.4.3. Influência da Relação L/S

No estudo da influência da relação L/S compararam-se os resultados dos ensaios efectuados a 90°C em que se utilizou a mesma quantidade disponível de ácido, nomeadamente 12 e 16 mol H₂SO₄/kg “Franklinite”, variando proporcionalmente os valores de L/S e da concentração em ácido. Comparam-se assim ensaios realizados com valores de L/S de 20 L/kg e de 40 L/kg.

Como o zinco e o ferro são os elementos predominantes na “Franklinite”, a análise do efeito do factor L/S foi apenas realizada com base nos rendimentos destes dois elementos.

Na Figura 6.18 representa-se graficamente a influência da relação L/S para 5 h de ensaio, no rendimento de lixiviação do zinco e do ferro.

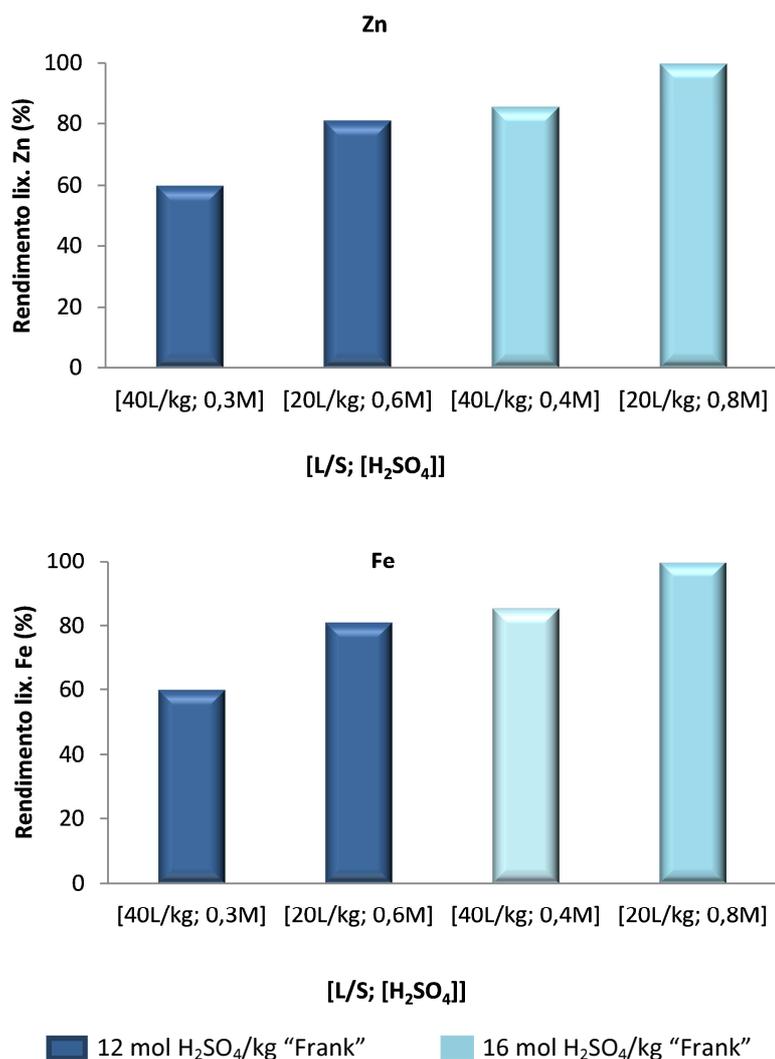


Figura 6.18 - Rendimento de lixiviação do zinco e do ferro para as duas quantidades de ácido (diferentes relações L/S e diferentes [H₂SO₄]), a 90°C, agitação orbital (200 rpm) ao fim de 5 h de ensaio.

Por análise da Figura 6.18, verifica-se que para maiores quantidades de ácido, obtêm-se melhores rendimentos de lixiviação para ambos os metais.

Por outro lado constata-se que para a mesma quantidade de ácido (12 moles/kg ou 16 moles/kg) o rendimento de lixiviação do zinco é diferente, verificando-se que para os casos em que a concentração do ácido é maior, atingem-se rendimentos de lixiviação maiores. O mesmo fenómeno acontece com o ferro.

Isso pode ser justificado pelo facto da franklinite necessitar de concentrações em ácido mais elevadas para reagir eficientemente. Este comportamento é diferente do observado na zincite, onde o factor mais importante foi a quantidade de ácido disponível, independentemente da combinação entre os factores L/S e concentração.

6.4.4. Influência do Tipo e Velocidade de Agitação na Lixiviação

A agitação é um dos factores a ter em conta em reacções do tipo sólido/líquido como a lixiviação, podendo influenciar os fenómenos de natureza difusional e também a hidrodinâmica do sistema reaccional quando se pretende fazer o *scale-up* da escala laboratorial para uma escala superior. Tanto o tipo de agitação (a forma mecânica como o equipamento transfere movimento ao fluido) como a respectiva velocidade podem ter efeito na reacção. Neste trabalho, avaliaram-se dois tipos de agitação, um utilizando um movimento orbital do vaso de reacção, e outro utilizando um agitador de haste com pá mergulhada na suspensão.

Nos ensaios em reactor, com agitador de pás, utilizaram-se duas velocidades distintas (200 rpm e 500 rpm).

Todas estas experiências foram realizadas com uma concentração em ácido de 0,6 M, L/S de 40 L/kg, a 40°C e 90°C. Tal como na secção anterior, também nesta série de ensaios só foram analisados os rendimentos do zinco e do ferro (Figura 6.19).

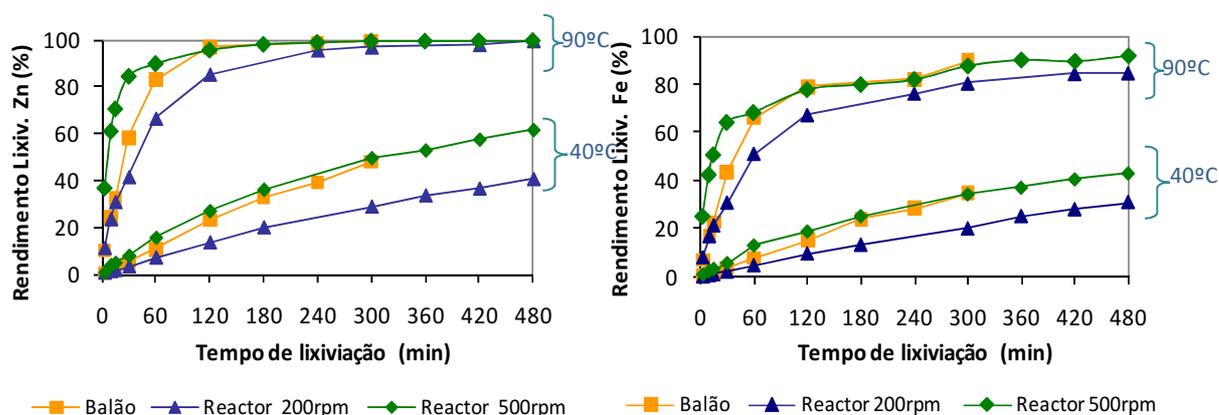


Figura 6.19 - Rendimento de lixiviação do zinco e do ferro em função do tempo, dos ensaios com agitação orbital (200 rpm) e com agitador de pás (200 rpm e 500 rpm), com $[H_2SO_4]$ 0,6 M, a 40°C e 90°C, mantendo L/S de 40 L/kg.

Observando os rendimentos de lixiviação do zinco, no caso de agitação orbital e de agitação com agitador de pás (ambas com velocidade de agitação de 200 rpm) verifica-se que no caso da agitação orbital a lixiviação é mais rápida do que com agitador de pás, conseguindo-se lixiviar a 90°C cerca de 97% do zinco em 2 h, enquanto com o agitador de pás esse valor só se atinge ao fim de 5 h. Em relação ao ferro verifica-se o mesmo, inclusive no tempo que decorreu o ensaio no reactor com agitador de pás não se conseguiu atingir os valores de lixiviação do ensaio realizado com agitação orbital.

Para as duas temperaturas estudadas e em ambos os metais, as curvas de evolução da lixiviação dos ensaios com agitação orbital (200 rpm) aproximam-se mais das curvas com agitador de pás com velocidade de 500 rpm do que de 200 rpm.

Comparando as duas velocidades de agitação (para o sistema de reactor de pás), verifica-se que para as duas temperaturas testadas a lixiviação do zinco e do ferro em função do tempo é mais lenta para a velocidade de agitação mais baixa, sendo este facto mais notório nos ensaios realizados a 40°C. Contudo, o efeito observado não é, de forma alguma, tão significativo como outros factores já estudados como a concentração e a temperatura.

O facto de se ter conseguido lixiviar praticamente todo o zinco presente na “Franklinite” no ensaio realizado com $[H_2SO_4]$ 0,6 M a 90°C, indicia que a estrutura da franklinite foi destruída. Este pressuposto foi avaliado através de uma análise comparativa dos difractogramas da “Franklinite” e do resíduo após lixiviação, bem como por observação em SEM, apresentando-se nas Figuras 6.20 e 6.21 os resultados obtidos.

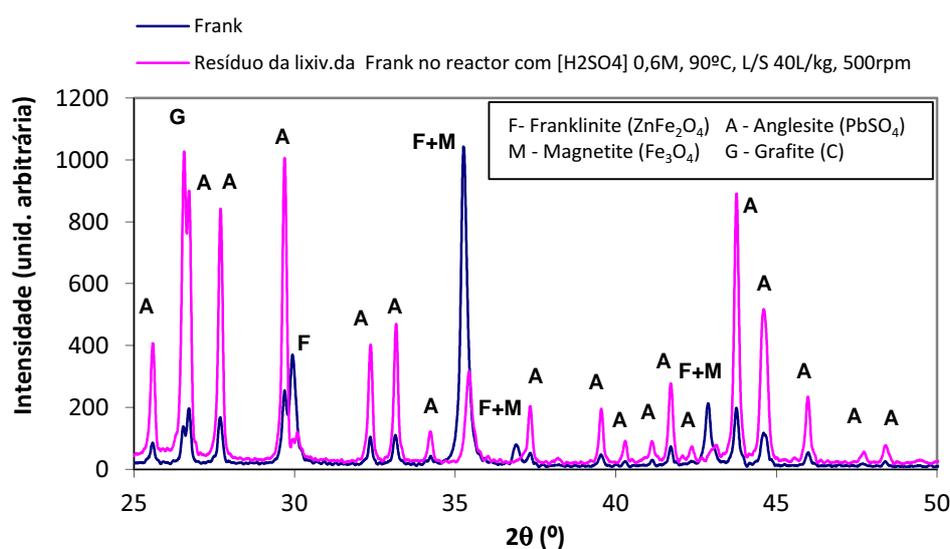


Figura 6.20 - Comparação dos difractogramas da “Franklinite” com o resíduo após a sua lixiviação com $[H_2SO_4]$ 0,6 M, L/S 40 L/kg a 90°C.

Comparando os dois difractogramas, verifica-se que os picos correspondentes à franklinite desapareceram, sendo só identificados os picos correspondentes à estrutura da anglesite (PbSO_4) e à magnetite. A existência de magnetite justifica o facto de não se ter lixiviado completamente todo o ferro presente no sólido inicial.

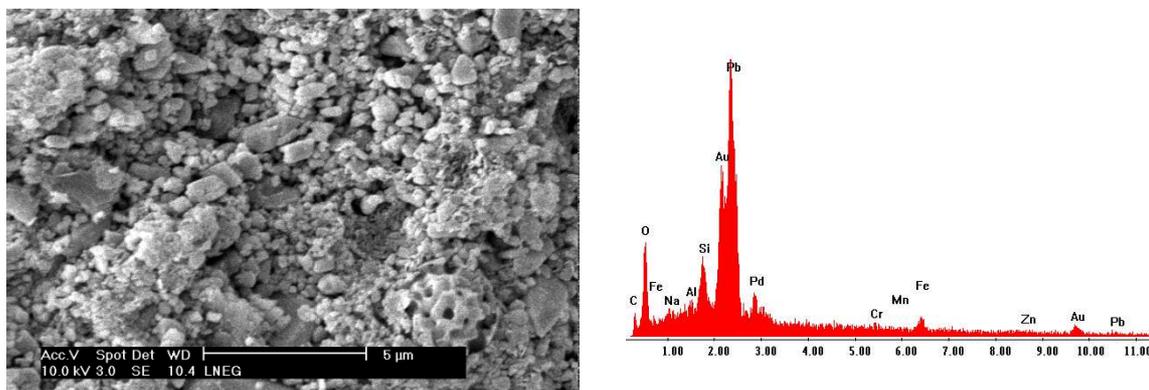


Figura 6.21 – Fotomicrografia obtida no SEM e espectro de EDS do resíduo da lixiviação da “Franklinite” com $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ 0,6 M, L/S = 40 L/kg a 90°C.

Nesta imagem pode verificar-se que a forma das partículas deixou de ser esférica (como observado antes da lixiviação), o que pode estar associado à destruição da franklinite. Estas partículas de acordo com o EDS e o difractograma correspondem à anglesite e à magnetite.

Estas observações estão de acordo com os rendimentos de lixiviação do zinco e do ferro, que comprovam que se conseguiu recuperar praticamente todo o zinco e grande parte do ferro.

Na Tabela 6.8 apresenta-se a composição final em termos de metais do lixiviado obtido no ensaio em reactor a 90°C com $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ 0,6 M com relação L/S de 40 L/kg, velocidade de agitação de 500 rpm.

Tabela 6.8 – Composição do lixiviado obtido após lixiviação da “Franklinite” com 0,6M em H_2SO_4 , a 90°C, com L/S = 40L/kg e agitação com agitador de pás a 500 rpm.

Composição do lixiviado						
Zn (mg/L)	Fe (mg/L)	Cu (mg/L)	Mn (mg/L)	Pb (mg/L)	Ca (mg/L)	Cr (mg/L)
4280	8650	73,2	583	12,2	80,9	114

6.5. PROPOSTA DE ARRANJOS PROCESSUAIS PARA A LIXIVIAÇÃO DAS POEIRAS DO FORNO ELÉCTRICO

Os estudos realizados permitiram compreender com detalhe o comportamento das várias fases sólidas presentes nas poeiras de forno eléctrico, perante um processo de tratamento por hidrometalurgia em meio de ácido sulfúrico. Pode então, nesta fase, apresentar-se algumas propostas de tratamento das poeiras, as quais se discutem de seguida.

O zinco está presente em duas fases sólidas, a zincite (ZnO) e a franklinite ($ZnOFe_2O_3$), sendo a primeira muito reactiva e a segunda bastante mais inerte ao ataque químico. Para recuperar todo o zinco das poeiras, deverá utilizar-se um excesso considerável de ácido. De facto, verificou-se que a recuperação do zinco a partir da ferrite exige uma reacção a quente e um consumo de lixiviante de 20 moles H_2SO_4/kg sólido. Se adicionarmos o ácido necessário para lixiviar a zincite (tipicamente 5-8 moles H_2SO_4/kg sólido), teremos um consumo total de 25-28 moles H_2SO_4/kg sólido. No início do processo, o ácido reage rapidamente com a zincite, dissolvendo cerca de 80% do zinco e consumindo parte do ácido, seguindo-se a reacção de lixiviação da franklinite, mais lenta. Se admitirmos utilizar uma relação de fases de $L/S=20$ L/kg, o processo decorreria como indicado na Figura 6.22a). Embora este arranjo processual seja bastante simples, não é o mais vantajoso na perspectiva da minimização do consumo dos reagentes. Efectivamente, parte importante do ácido é consumida pela fase mais reactiva, ficando menos disponível para a menos reactiva. Resulta desta proposta um consumo excessivo de ácido e um ácido residual final de cerca de 0,9 M H_2SO_4 , o qual será perdido nas etapas seguintes onde a solução terá de ser parcialmente neutralizada para as operações subsequentes (extração do zinco e sua recuperação).

Um outro arranjo, bastante mais eficiente, será a lixiviação em contracorrente usando dois andares de reacção (Figura 6.22b)). A simulação apresentada, baseada nos resultados experimentais obtidos, mostra claramente que este arranjo processual é muito mais eficiente que o anterior. No primeiro estágio a reacção principal é a solubilização da zincite e de algum ferro em formas reactivas, enquanto que no segundo o sólido não reagido (contendo a ferrite de zinco) é lixiviado com ácido fresco, sendo a solução resultante, contendo algum ácido residual, usada no primeiro estágio. A grande vantagem deste processo (b) é a utilização do ácido mais concentrado na reacção quimicamente mais exigente, permitindo assim minimizar o seu consumo. Segundo os valores apresentados, a poupança de ácido é de cerca de 62%. Outra vantagem adicional é a quantidade de ácido residual (0,1 M em vez de 0,9 M), o que implica uma etapa de neutralização menos exigente, com consumos muito inferiores de reagentes alcalinos. Quanto aos rendimentos obtidos, são idênticos nas duas opções.

Uma terceira alternativa será a apresentada na Figura 6.22c), que corresponde à hipótese de recuperar apenas cerca de 80% do zinco (na forma de zincite), desprezando o zinco presente na franklinite. A perda de receita resultante da recuperação de menores quantidades de metal poderá ser compensada pelo menor consumo de reagentes e de energia (recordar que a lixiviação da zincite pode ser feita à temperatura ambiente). Nesta opção, a solução final também estará muito menos contaminada em ferro, pelo que há ainda a acrescentar ganhos ao nível dos consumos de neutralizante/precipitante usado na remoção do ferro por precipitação. A opção por cada alternativa dependerá de uma avaliação custo/benefício, realizada pelos operadores que possam utilizar esta tecnologia.

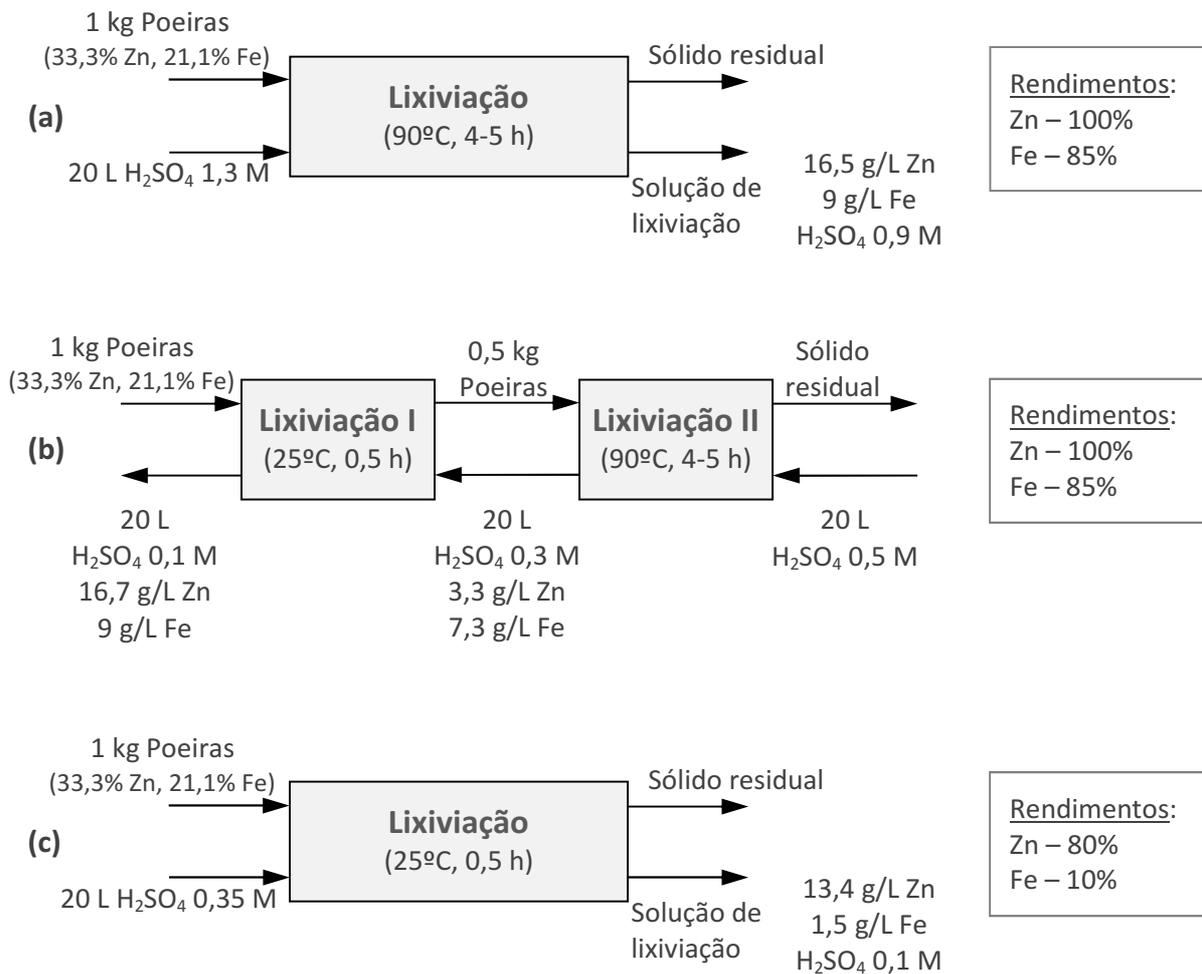


Figura 6.22 – Alternativas processuais propostas para a recuperação de zinco a partir das poeiras do forno eléctrico, por hidrometalurgia, envolvendo a operação de lixiviação com soluções de ácido sulfúrico: (a) lixiviação conjunta de todo o zinco; (b) lixiviação em contracorrente; (c) lixiviação parcial do zinco (zincite).

Capítulo 7

Lixiviação das Pilhas de Zn-MnO₂

O estudo e optimização da lixiviação das pilhas processa-se em 3 fases distintas, a primeira em que se estuda a eficiência de lixiviação do zinco e do manganês, pelos agentes lixiviantes mais comuns, a segunda fase em que se estuda e optimiza a lixiviação do zinco, e a terceira fase em que se estuda a lixiviação do manganês remanescente no resíduo gerado após a lixiviação do zinco.

7.1. ENSAIOS EXPLORATÓRIOS

Os ensaios preliminares efectuados tiveram como objectivo escolher o melhor meio lixiviante tendo em conta que se pretende lixiviar o zinco e o manganês das pilhas, evitando tanto quanto possível a solubilização do ferro. De salientar que estes ensaios foram realizados com a totalidade do material das pilhas, ou seja antes de se separar a parte magnética (ou seja, a parte da sucata ferrosa).

Testaram-se os dois agentes lixiviantes ácidos mais comuns e o cloreto de amónio aproveitando a sua característica de formar cloroaminocomplexos com o zinco, não os formando com o ferro nem com o manganês.

Todos estes ensaios foram efectuados usando uma relação L/S de 20 L/kg (7g pilhas/140 mL de lixiviante), à temperatura ambiente e a 90°C, com agitação orbital, durante 4 h.

Na Tabela 7.1, apresentam-se os rendimentos de lixiviação dos metais nas diversas condições ao fim de 1 h de ensaio.

Tabela 7.1 – Rendimentos de lixiviação dos metais constituintes das pilhas (com sucata ferrosa) para vários agentes lixiviantes, com uma relação L/S de 20 L/kg, a 20°C e 90°C e agitação orbital de 200 rpm.

Agente lixivante	Zn		Mn		Fe	
	20°C	90°C	20°C	90°C	20°C	90°C
H ₂ SO ₄ 0,5 M	98%	99%	36%	80%	17%	62%
HCl 1 M	91%	99%	44%	83%	18%	81%
NH ₄ Cl 4 M	40%	61%	≈ 0%	≈ 0%	≈ 0%	≈ 0%

Por análise dos rendimentos de lixiviação dos metais constituintes das pilhas verifica-se que o lixivante mais selectivo em relação ao zinco é o cloreto de amónio, conseguindo obter-se rendimentos de 40% e 61% a 20°C e 90°C respectivamente, sem lixiviar o ferro e o manganês. No entanto, para poder recuperar posteriormente o manganês teria de efectuar-se uma outra lixiviação ao resíduo (contendo manganês e ferro) utilizando outro tipo de lixivante, o que poderia complicar o processo. Por outro lado perdia-se 40% do zinco, nestas condições.

O ácido sulfúrico, independentemente da temperatura, consegue lixiviar praticamente todo o zinco presente nas pilhas. Relativamente ao manganês a temperatura favorece a sua lixiviação (cerca de 36% a 20°C e 80% a 90°C). Com o ácido clorídrico obtêm-se resultados idênticos, sendo a maior diferença no caso da lixiviação a 90°C, na qual se extrai muito ferro.

Com base nos resultados obtidos, optou-se pelo ácido sulfúrico, em vez do clorídrico, como agente lixivante a estudar pormenorizadamente em ensaios subsequentes, por apresentar elevados rendimentos de lixiviação do zinco, por ser um ácido muito menos corrosivo e ser ainda economicamente acessível.

7.2. ESTUDO DA LIXIVIAÇÃO DAS PILHAS

No estudo pormenorizado que é apresentado nesta secção, utilizaram-se amostras de pilhas fragmentadas e lavadas, tal como descrito nos procedimentos experimentais (secção 4.2.1), tendo-se ainda removido a sucata ferrosa por separação magnética, de forma a utilizar apenas o material dos eléctrodos das pilhas no processo reaccional. Note-se contudo que existe ainda ferro no material resultante, essencialmente presente em formas oxidadas. O meio lixivante usado foi sempre o ácido sulfúrico, escolhido na sequência dos ensaios exploratórios anteriores.

7.2.1. Quantificação dos Efeitos na Lixiviação do Manganês e Zinco por Análise Factorial

Após os estudos preliminares de lixiviação das pilhas de Zn-MnO₂, procedeu-se igualmente a uma análise factorial dos efeitos dos factores com vista à sua quantificação e classificação quanto à significância, usando uma metodologia idêntica à usada no caso das poeiras. O plano factorial desenhado envolveu também os factores temperatura, concentração, tempo e relação L/S, cada um variando entre dois níveis (baixo e alto), resultando um plano do tipo 2⁴, ou 16 ensaios experimentais.

A escolha dos níveis dos factores obedeceu a critérios semelhantes, nomeadamente razoabilidade técnica e custos mínimos. O tipo de sistema químico é semelhante, consistindo na lixiviação ácida de fases sólidas constituídas por óxidos metálicos. Os níveis seleccionados para as variáveis dependentes com vista aos ensaios de lixiviação foram os seguintes:

- Temperatura, T (°C) – 20°C e 90°C (factor codificado x₁)
- Concentração do lixiviante, C (M) – 0,4 e 0,7 M H₂SO₄ (factor codificado x₂)
- Tempo, t (h) – 0,50 e 4 h (factor codificado x₃)
- Relação Líquido/Sólido, L/S (L/kg) – 8 e 20 L/kg (factor codificado x₄)

Para a temperatura, tempo e relação L/S os critérios de escolha foram idênticos aos utilizados nas poeiras siderúrgicas. O valor menor de L/S proposto para o nível mais baixo objectivou criar condições de maior concentração de zinco na fase aquosa, dado o menor teor deste metal nas pilhas. Relativamente à concentração de H₂SO₄, os níveis usados foram os correspondentes a um valor próximo da estequiometria para o zinco total (caso de C=0,4 M com L/S mais baixo) e o valor superior (0,7 M) substancialmente maior mas não demasiado elevado para evitar consumos exagerados.

Tal como no anterior plano factorial, os restantes parâmetros processuais foram mantidos constantes, nomeadamente a agitação (200 rpm em agitador orbital) e o tipo e composição do material (o mesmo caracterizado na secção 5.3).

Como variável dependente ou “resposta”, escolheu-se o rendimento de lixiviação do zinco e do manganês. Para o ferro, não foi efectuada nenhuma análise factorial, devido ao facto deste ser considerado um contaminante do processo, cujo interesse é a sua eliminação.

Na Tabela 7.2 está sistematizada a matriz de ensaios do plano factorial, que contém a distribuição dos factores (naturais e codificados) e respectivos níveis, bem como as respostas observadas.

Tabela 7.2 – Matriz de ensaios do plano factorial do tipo 2⁴ para a lixiviação de pilhas, e respostas obtidas.

Ensaio	Factores				Factores codificados				Respostas (Rendim., %)	
	Temperat. (°C)	Concentr. (M)	Tempo (h)	L/S (L/kg)	x ₁	x ₂	x ₃	x ₄	η _{Zn}	η _{Mn}
B ₁	20	0,4	0,50	8	- 1	- 1	- 1	- 1	55,4	11,4
B ₂	90				- 1	- 1	- 1	72,3	17,5	
B ₃	20	0,7			- 1	+ 1	- 1	- 1	36,1	8,6
B ₄	90				+ 1	+ 1	- 1	- 1	85,5	25,8
B ₅	20	0,4	4,0		- 1	- 1	+ 1	- 1	76,2	18,6
B ₆	90				+ 1	- 1	+ 1	- 1	79,9	16,5
B ₇	20	0,7			- 1	+ 1	+ 1	- 1	66,3	20,5
B ₈	90				+ 1	+ 1	+ 1	- 1	94,6	31,6
B ₉	20	0,4	0,50	20	- 1	- 1	- 1	+ 1	65,0	23,7
B ₁₀	90				+ 1	- 1	- 1	+ 1	82,3	32,1
B ₁₁	20	0,7			- 1	+ 1	- 1	+ 1	77,1	21,6
B ₁₂	90				+ 1	+ 1	- 1	+ 1	86,3	33,7
B ₁₃	20	0,4	4,0		- 1	- 1	+ 1	+ 1	85,5	36,8
B ₁₄	90				+ 1	- 1	+ 1	+ 1	96,7	41,1
B ₁₅	20	0,7			- 1	+ 1	+ 1	+ 1	98,7	39,2
B ₁₆	90				+ 1	+ 1	+ 1	+ 1	99,3	45,5
B ₁₇	55	0,55	2,25	14	0	0	0	0	85,0	31,5
B ₁₈					0	0	0	0	79,9	32,0
B ₁₉					0	0	0	0	78,2	29,1
B ₂₀					0	0	0	0	82,1	28,0

Uma análise global dos rendimentos obtidos revela que as eficiências de recuperação do zinco (no intervalo 36-99%) são substancialmente superiores às do manganês (no intervalo 9-46%). A quantificação dos efeitos dos factores é apresentada nas Tabelas 7.3 e 7.4 e pode ser observada na Figura 7.1. Tal como na análise realizada para as poeiras, apresentam-se também aqui apenas os efeitos dos factores principais e as interacções entre dois factores,

desprezando-se as interações de maior grau. Também se estabelece, de novo, o limite de 95% para a significância.

Pela análise dos resultados verifica-se que a lixiviação do zinco nos eléctrodos das pilhas é significativa e positivamente influenciada pela temperatura, pelo tempo e pela relação L/S. Estes três factores são todos muito significativos, originando aumentos em cerca de 15-17% no rendimento quando se alteram estes factores do nível baixo para o alto. O efeito da concentração do lixiviante, entre os níveis analisados, não é estatisticamente relevante. Observam-se ainda algumas interações com significado estatístico, envolvendo sempre a temperatura como um dos factores dessas interações, embora sendo menos significativas que os factores principais acima referidos. A interação da temperatura com o tempo e a relação L/S é negativa, porque o efeito da temperatura é mais pronunciado quanto o tempo e a relação L/S estão ao nível mais baixo. Por outras palavras, a influência da temperatura passa a ser menos relevante com o progresso da reacção e quando há excesso elevado de lixiviante.

Tabela 7.3 – Estimação dos efeitos e análise de variância para o zinco, no plano factorial de lixiviação das pilhas.

Fonte de Variação	Efeitos	Soma de Quadrados SQ	Graus de Liberdade GL	Média Quadrática MQ	F	Valor-p	100 (1 - p)
Factores principais							
x ₁ (T)	17,08	1166,2	1	1166,2	135,1	0,00137	99,86
x ₂ (C)	3,83	58,52	1	58,52	6,78	0,0801	91,99
x ₃ (t)	17,15	1176,5	1	1176,5	136,3	0,00135	99,86
x ₄ (L/S)	15,58	970,3	1	970,3	112,4	0,00179	99,82
Interações							
x ₁ x ₂ (T C)	4,80	92,16	1	92,16	10,7	0,047	95,31
x ₁ x ₃ (T t)	-6,13	150,06	1	150,06	17,4	0,0251	97,49
x ₁ x ₄ (T L/S)	-7,50	225,0	1	225,0	26,1	0,0145	98,55
x ₂ x ₃ (C t)	1,33	7,02	1	7,02	0,81	0,434	56,64
x ₂ x ₄ (C L/S)	4,15	68,89	1	68,89	7,98	0,066	93,35
x ₃ x ₄ (t L/S)	0,23	0,203	1	0,203	0,023	0,888	11,20
Erro experimental	-	25,90	3	8,633	-	-	-
Total	-	3940,80	13	-	-	-	-

Tabela 7.4 – Estimação dos efeitos e análise de variância para o manganês, no plano factorial de lixiviação das pilhas.

Fonte de Variação	Efeitos	Soma de Quadrados SQ	Graus de Liberdade GL	Média Quadrática MQ	F	Valor-p	100 (1 - p)
Factores principais							
x ₁ (T)	7,93	251,2	1	251,2	68,7	0,0037	99,63
x ₂ (C)	3,60	51,84	1	51,84	14,2	0,0328	96,72
x ₃ (t)	9,43	355,3	1	355,3	97,2	0,0022	99,78
x ₄ (L/S)	15,40	948,6	1	948,6	259,4	0,0005	99,95
Interacções							
x ₁ x ₂ (T C)	3,75	56,25	1	56,25	15,4	0,0295	97,05
x ₁ x ₃ (T t)	-3,03	36,60	1	36,60	10,0	0,0507	94,93
x ₁ x ₄ (T L/S)	-0,15	0,090	1	0,090	0,025	0,885	11,47
x ₂ x ₃ (C t)	2,35	22,09	1	22,09	6,04	0,091	90,90
x ₂ x ₄ (C L/S)	-2,03	16,40	1	16,40	4,49	0,124	87,56
x ₃ x ₄ (t L/S)	3,45	47,61	1	47,61	13,0	0,0365	96,35
Erro experimental	-	10,97	3	3,657	-	-	-
Total	-	1797,04	13	-	-	-	-

Relativamente ao manganês, os efeitos dos factores são semelhantes, sendo a concentração o factor menos significativo (embora ainda nos limites da significância) e os restantes muito significativos. Todos apresentam efeitos positivos no rendimento, em cerca de 4% para C, de 8-9% para T e t, e de 15% para L/S. Quanto às interacções, observam-se duas com significado estatístico (T C e t L/S), embora pouco relevante, sendo ambas positivas.

Dos resultados obtidos verifica-se que os erros experimentais são mais elevados na lixiviação das pilhas (desvios padrão nos rendimentos de 2,9 e 1,9 para Zn e Mn, respectivamente) quando comparados com os obtidos com as poeiras (desvios padrão nos rendimentos de 1,6 e 1,1 para Zn e Fe, respectivamente). Tal facto é explicado pela maior heterogeneidade das pilhas fragmentadas relativamente às poeiras, devido à diversidade de materiais constituintes, à forma de agregação e à granulometria.

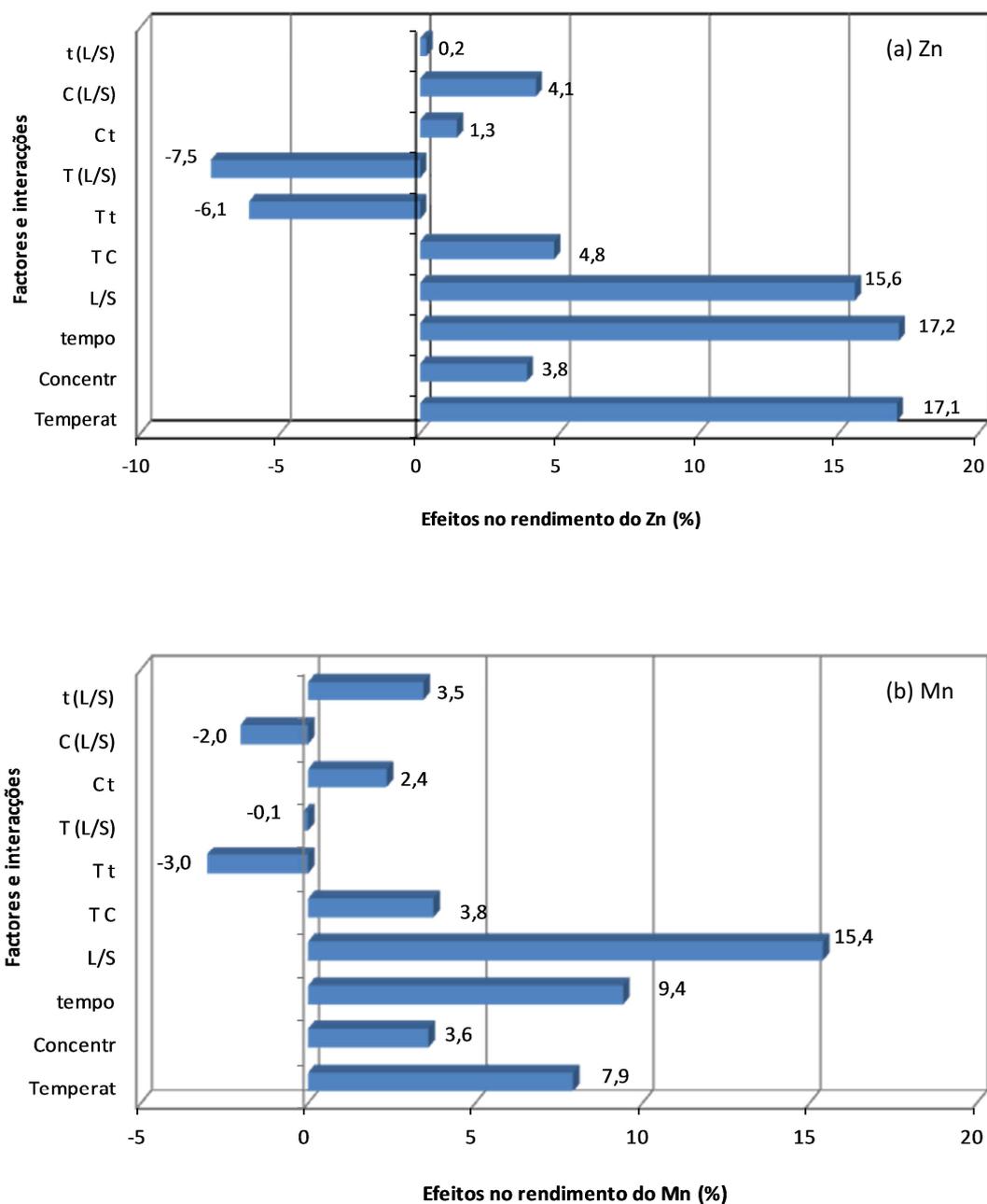


Figura 7.1 – Representação gráfica dos efeitos dos factores e das interacções nos rendimentos de lixiviação das pilhas, para os metais (a) Zinco; (b) Manganês.

APLICAÇÃO DE MODELOS POLINOMIAIS À LIXIVIAÇÃO DAS PILHAS

Foram ajustados aos dados experimentais modelos polinomiais, usando o método dos mínimos quadrados, resultando as seguintes equações,

$$\eta_{Zn} (\%) = 79,1 + 8,54 x_1 + 1,91 x_2 + 8,58 x_3 + 7,79 x_4 + 2,40 x_1x_2 - 3,06 x_1x_3 - 3,75 x_1x_4 + 0,66 x_2x_3 + 2,08 x_2x_4 + 0,11 x_3x_4 \quad (\text{coef. corr} = 0,947) \quad (7.1)$$

$$\eta_{Mn} (\%) = 27,2 + 3,96 x_1 + 1,80 x_2 + 4,71 x_3 + 7,70 x_4 + 1,88 x_1x_2 - 1,51 x_1x_3 - 0,075 x_1x_4 + 1,18 x_2x_3 - 1,01 x_2x_4 + 1,73 x_3x_4 \quad (\text{coef. corr} = 0,979) \quad (7.2)$$

Na Tabela 7.5 apresenta-se a análise da variância das regressões enquanto na Figura 7.2 se representa a correlação entre os rendimentos experimentais e os estimados pelos modelos. O modelo que descreve a lixiviação do manganês apresenta um melhor ajuste do que o correspondente para o zinco, embora ambos se possam considerar adequados, com valores-p pequenos ($0,0024$ e $5,2E^{-5}$ para Zn e Mn, respectivamente), ou seja com graus de confiança respectivos associados às regressões de 99,80 e 99,99%. As somas de quadrados (SQ) devidas aos desvios são bastante pequenas (respectivamente 449 e 78) relativamente aos valores totais de SQ. Quando comparadas com as somas de quadrados do erro experimental (26 e 11 para Zn e Mn), mais uma vez se comprova que a falta de ajuste é essencialmente originada pela aplicação deste tipo de modelo e não devida a causas experimentais.

Tabela 7.5 – Análise da variância das regressões (modelos polinomiais) ajustadas aos rendimentos de lixiviação das pilhas.

Fonte de variação	Soma de Quadrados, SQ	Graus de Liberdade	Média Quadrática, MQ	F	Valor p
<i>Zinco</i>					
Regressão	3914,89	10	391,49	7,844	0,0024
Residuais	449,20	9	49,91		
Total	4364,09	19			
<i>Manganês</i>					
Regressão	1786,07	10	178,61	20,57	5,23E-5
Residuais	78,16	9	8,68		
Total	1864,23	19			

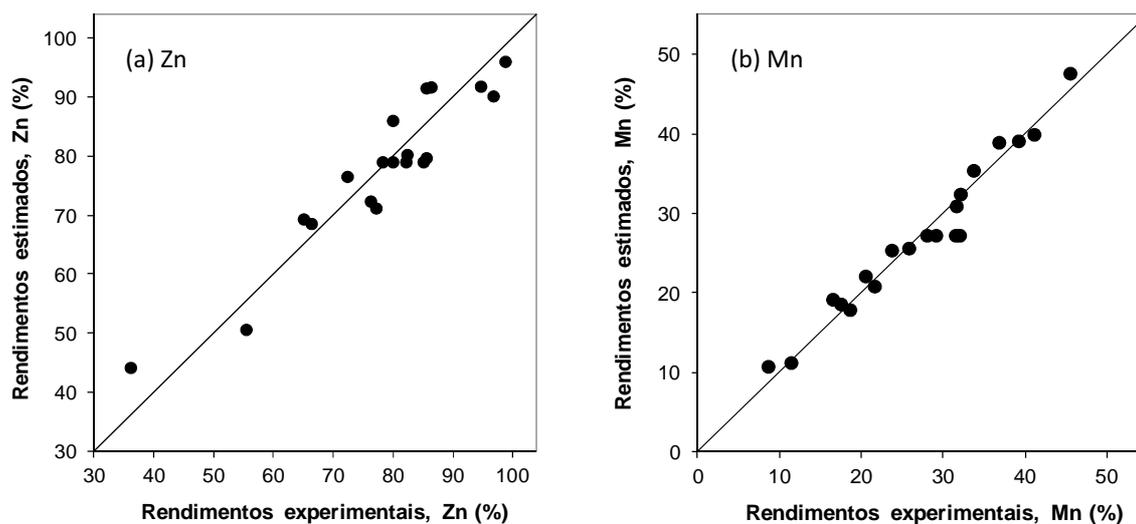


Figura 7.2 – Correlação entre os rendimentos experimentais e estimados pelos modelos polinomiais, na lixiviação das pilhas, para os metais (a) Zinco; (b) Manganês.

Tal como no caso das poeiras siderúrgicas, também para as pilhas se efectuou um estudo pormenorizado da influência das variáveis consideradas pertinentes no processo de lixiviação, não só para o zinco e manganês, mas também para o caso do ferro.

7.2.2. Influência da Concentração do Meio Lixivante e do Tempo

Nesta série de ensaios variou-se a concentração do meio lixivante (H₂SO₄), à temperatura ambiente (20°C) e a 90°C, mantendo constante a relação L/S (20 L/kg) e a agitação orbital (200 rpm) durante 4 h. As concentrações testadas foram de 0,2 M, 0,3 M, 0,4 M, 0,5 M, 0,6 M, 0,7 M e 1 M. Na Figura 7.3 apresentam-se os rendimentos de lixiviação obtidos em função do tempo com diferentes concentrações de lixivante.

Relativamente ao zinco, verifica-se um crescimento acentuado nos rendimentos na primeira hora de reacção estabilizando até ao tempo final do ensaio. Os rendimentos são sempre elevados, entre 70 e 100% ao fim das 4 horas, tanto à temperatura ambiente como a 90°C. O comportamento do manganês é semelhante (aumento inicial e estabilização), mas terminando com rendimentos claramente inferiores (20-40%).

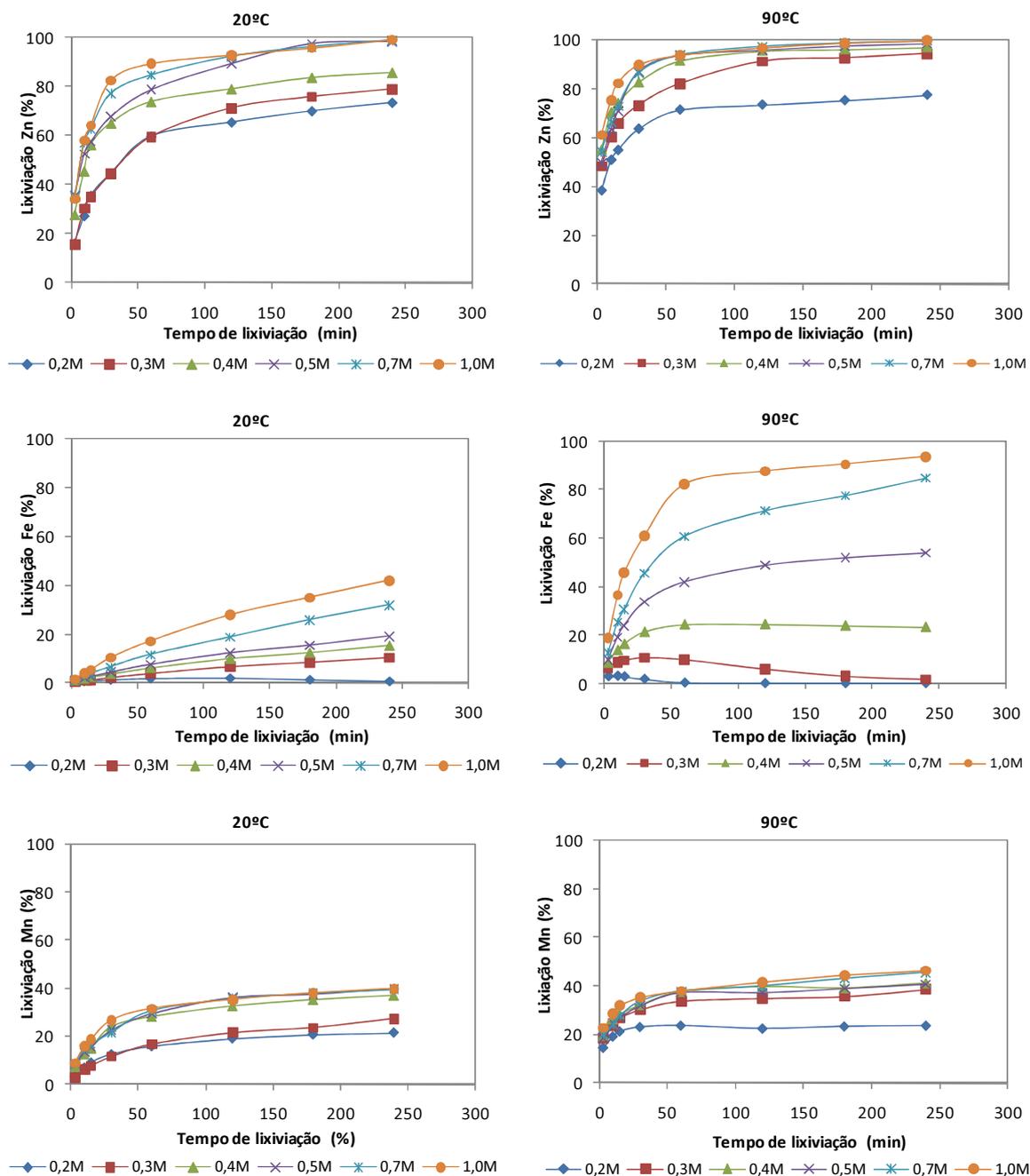


Figura 7.3 - Rendimentos de lixiviação dos metais em função do tempo para várias concentrações de H₂SO₄, a 20°C e 90°C, para uma relação L/S de 20 L/kg, e agitação orbital = 200 rpm.

No caso do ferro, para a temperatura ambiente, ocorre uma evolução gradual da lixiviação ao longo do tempo, exceptuando para a concentração mais baixa (0,2 M) em que inicialmente se verifica um aumento logo seguido de um decréscimo, chegando a lixiviar-se somente 0,3% do ferro existente. Já a 90°C para as concentrações acima de 0,3 M, ocorre um aumento

acentuado ao longo do tempo, mantendo-se praticamente constante a partir de uma hora de lixiviação. Para as duas concentrações mais baixas, verifica-se um decréscimo da lixiviação do ferro. No final do ensaio com 0,2 M H₂SO₄, o valor medido do pH foi de 3,12, valor ao qual o ferro hidrolisa precipitando na forma de hidróxido férrico. O pH final da lixiviação com 0,3 M H₂SO₄ foi de 1,88, valor ao qual o ferro não hidrolisa (geralmente ocorre a pH superiores a 2-2,5), no entanto como o ensaio se realizou a 90°C e em meio sulfato (H₂SO₄) é muito provável que tenha ocorrido a formação de jarosite.

Para melhor visualizar o efeito da concentração na lixiviação dos metais das pilhas, representa-se na Figura 7.4 o rendimento de lixiviação em função da concentração em ácido, para a temperatura ambiente e 90°C ao fim de 4 h de ensaio.

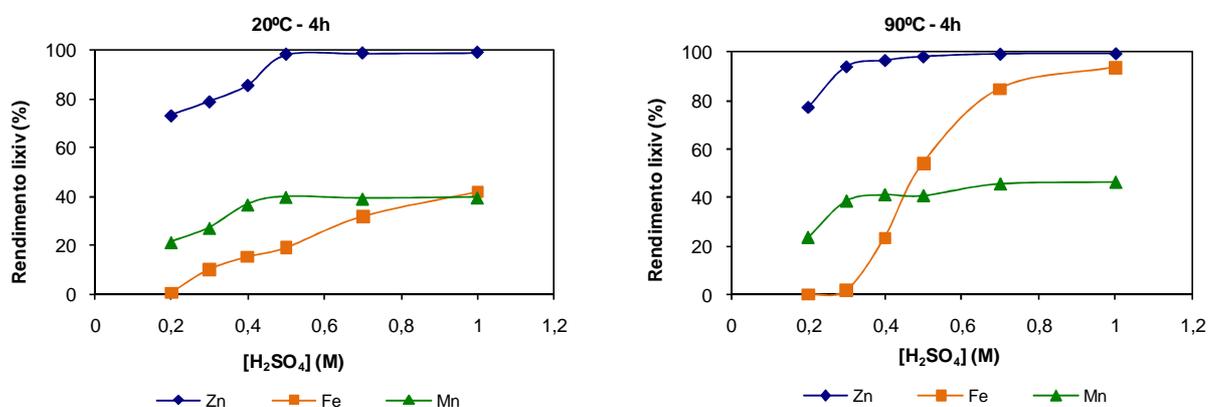


Figura 7.4 - Rendimento de lixiviação dos metais em função da concentração em H₂SO₄, a 20°C e 90°C para uma relação L/S de 20 L/kg, ao fim de 4 h de ensaio.

Analisando os rendimentos de lixiviação do zinco e do manganês para a temperatura ambiente é notório que o aumento da concentração favorece a lixiviação destes dois metais, até concentrações em ácido de 0,5 M. Para concentrações superiores não se verifica qualquer influência, porque no caso do zinco este já foi praticamente todo lixiviado (98,2% com 0,5 M H₂SO₄) e no caso do manganês atinge-se um valor perto dos 40%, correspondente ao máximo de manganês que se consegue lixiviar nas condições utilizadas.

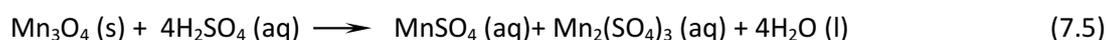
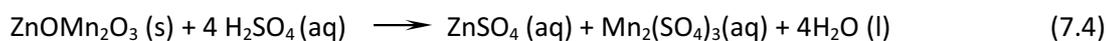
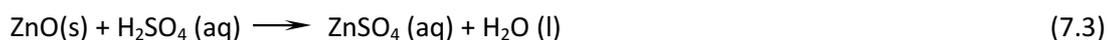
Nos ensaios realizados a 90°C (para o zinco e manganês), verifica-se o mesmo tipo de influência da concentração atingindo-se os limites máximos a concentrações em ácido inferiores a 20°C. Exemplificando, enquanto que a 20°C se lixivia praticamente todo o zinco e

39% do manganês com 0,5 M H₂SO₄, a 90°C basta utilizar uma concentração de 0,3 M-0,4 M, para atingir os mesmos rendimentos.

Dois aspectos podem desde já ser realçados: 1) embora com níveis de eficiência muito diferentes, o comportamento do zinco e do manganês face à concentração do lixiviante é semelhante, podendo corresponder à lixiviação de fases sólidas que contenham os dois metais; 2) os rendimentos de lixiviação do manganês são claramente diferentes (menores, até 40%) dos obtidos nos ensaios exploratórios (80%, a quente), sendo que a única diferença entre as duas séries de ensaios é a presença (ou não) de sucata ferrosa no material sólido inicial.

O facto dos dois metais terem o mesmo comportamento, aliado à lixiviação completa do zinco, presente nas pilhas como zincite e hetaerolite (ZnOMn₂O₃), indica que estas duas fases reagiram completamente. Se admitirmos que a fase de Mn₃O₄ também é reactiva nestas condições, dadas as semelhanças estruturais com a hetaerolite, a lixiviação de cerca de 40% de todo o manganês poderá ser atribuída a estas duas fases sólidas. O restante manganês encontra-se na forma de óxido de manganês (IV) (MnO₂), o qual é difícil de lixiviar. De facto, na pesquisa do estado da arte realizada e anteriormente apresentada encontraram-se estudos em que o MnO₂ era lixiviado em meios redutores (usando H₂O₂, SO₂, reagentes orgânicos). Os resultados obtidos no trabalho que ora se apresenta parecem demonstrar que o ferro metálico da sucata talvez possa desempenhar esse papel de agente redutor, facto esse que será validado mais adiante.

As reacções que ocorrem na lixiviação dos eléctrodos das pilhas esgotadas, em meio sulfúrico, podem assim ser explicadas pelas equações seguintes:



As espécies de Mn(III) são instáveis em meio aquoso, decompondo-se em Mn(II) e Mn(IV) (reacção de dismutação), ficando o primeiro solúvel e o segundo precipitando como óxido.

Para o caso do ferro a situação é diferente, a influência da concentração é muito pronunciada, principalmente na lixiviação a quente, podendo chegar à solubilização total para as concentrações mais elevadas. Para minimizar a solubilização do ferro dever-se-á controlar a concentração do ácido ao valor mínimo necessário para lixiviar os metais de interesse.

Em conclusão, a lixiviação da totalidade do zinco e da parte do manganês mais reactiva (cerca de 40% pode realizar-se com uma concentração de ácido de 0,5 M à temperatura ambiente (numa relação L/S de 20 L/kg), lixiviando-se no entanto cerca de 19% do ferro. Obtém-se uma solução com cerca de 9,1 g/L Zn, 5,3 g/L Mn e apenas 726 mg/L Fe. Pode ainda minimizar-se o teor de ferro no lixiviado, realizando a lixiviação a 90°C com um concentração em ácido de 0,3 M, obtendo os mesmos valores de Zn e Mn, mas apenas 65 mg/L Fe (rendimento de 1,7%), devido à precipitação deste metal provavelmente na forma de jarosite.

7.2.3. Influência da Relação de Fases Líquido/Sólido

Com o objectivo de determinar a capacidade de lixiviação do ácido sulfúrico estudou-se a influência da relação líquido/sólido (L/S), por duas vias, tal como se havia realizado nos ensaios com as poeiras siderúrgicas: (a) variando a relação L/S mantendo a concentração de ácido constante; (b) variando ao mesmo tempo a relação L/S e a concentração do ácido, de forma inversamente proporcional, de modo a ter sempre a mesma quantidade de ácido por kg de pilhas.

Mesma concentração em ácido (0,4 M ou 0,7 M) variando a relação L/S

Para as concentrações em ácido de 0,4 e 0,7 M, estudaram-se as relações L/S de 26,7; 20; 11,4 e 8 L/kg, à temperatura ambiente e a 90°C, durante 4 h, com agitação orbital de 200 rpm.

Os resultados obtidos nos ensaios realizados para a concentração em ácido 0,4 M encontram-se representados graficamente na Figura 7.5, expressos pelo rendimento em função da quantidade de ácido/kg de sólido. De salientar que como a concentração é constante, o aumento das moles de ácido disponíveis (eixo das abcissas) corresponde ao aumento do factor L/S. Cada gráfico corresponde a uma temperatura e tempo específicos (20°C e 90°C; 1 h e 4 h).

De uma maneira geral por observação da Figura 7.5, e comparando os resultados para 1 h e 4 h, verifica-se que ao fim de uma hora os rendimentos são um pouco inferiores. Contudo a 90°C as diferenças de rendimentos observadas para os dois tempos são praticamente atenuadas.

Relativamente ao efeito da quantidade de ácido (e logo da relação L/S), para 4 h, verifica-se que este factor tem influência no rendimento de lixiviação do zinco e do manganês, até um valor de 8 mol/kg (L/S=20 L/kg), atingindo-se então um valor máximo, em qualquer das temperaturas utilizadas.

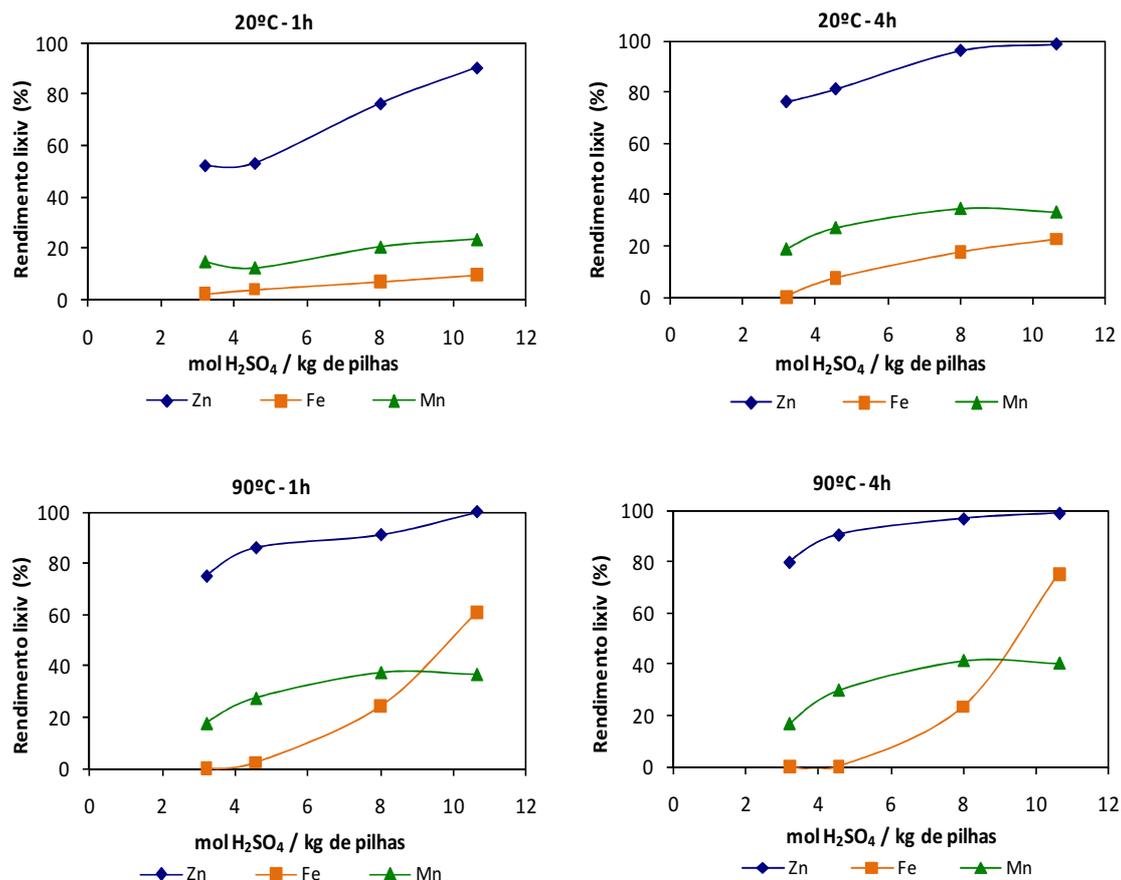


Figura 7.5 - Rendimento de lixiviação dos metais em função da quantidade de ácido, para [H₂SO₄] 0,4 M, a 20°C e 90°C com agitação orbital (200 rpm), ao fim de 1 h e 4 h de ensaio.

Para o caso do ferro a 90°C é notória a influência da relação L/S para a concentração em estudo (0,4 M), sendo o ferro lixiviado cada vez maior à medida que aumenta o volume de solução relativamente ao sólido.

O mesmo estudo para a concentração 0,7 M em H₂SO₄ (Figura 7.6), permite tirar conclusões idênticas, verificando-se rendimentos consideráveis ao fim de 1 hora e considerando também o limite de 8 mol/kg de pilhas a quantidade de ácido crítica abaixo da qual os rendimentos sofrem um decréscimo. Para a concentração em causa (0,7M) a relação correspondente é agora L/S = 11,4 L/kg sendo as recuperações de 98-99% em zinco e 38-43% em manganês. A lixiviação do ferro é de novo fortemente afectada pela relação L/S.

Destes resultados pode-se concluir que é possível combinar diferentes condições processuais para obter os mesmos rendimentos de recuperação dos metais. Como se viu, são

aproximadamente equivalentes as combinações da concentração de ácido e da relação L/S de 0,4 M - 20 L/kg e 0,7 M - 11,4 L/kg. Há contudo uma diferença substancial que é a concentração dos metais no licor de lixiviação. Na primeira opção obtém-se uma composição de 9,5 g/L Zn, 5,2 g/L Mn e 1,0 g/L Fe, enquanto na segunda 16,7 g/L Zn, 9,1 g/L Mn e 2,3 g/L Fe.

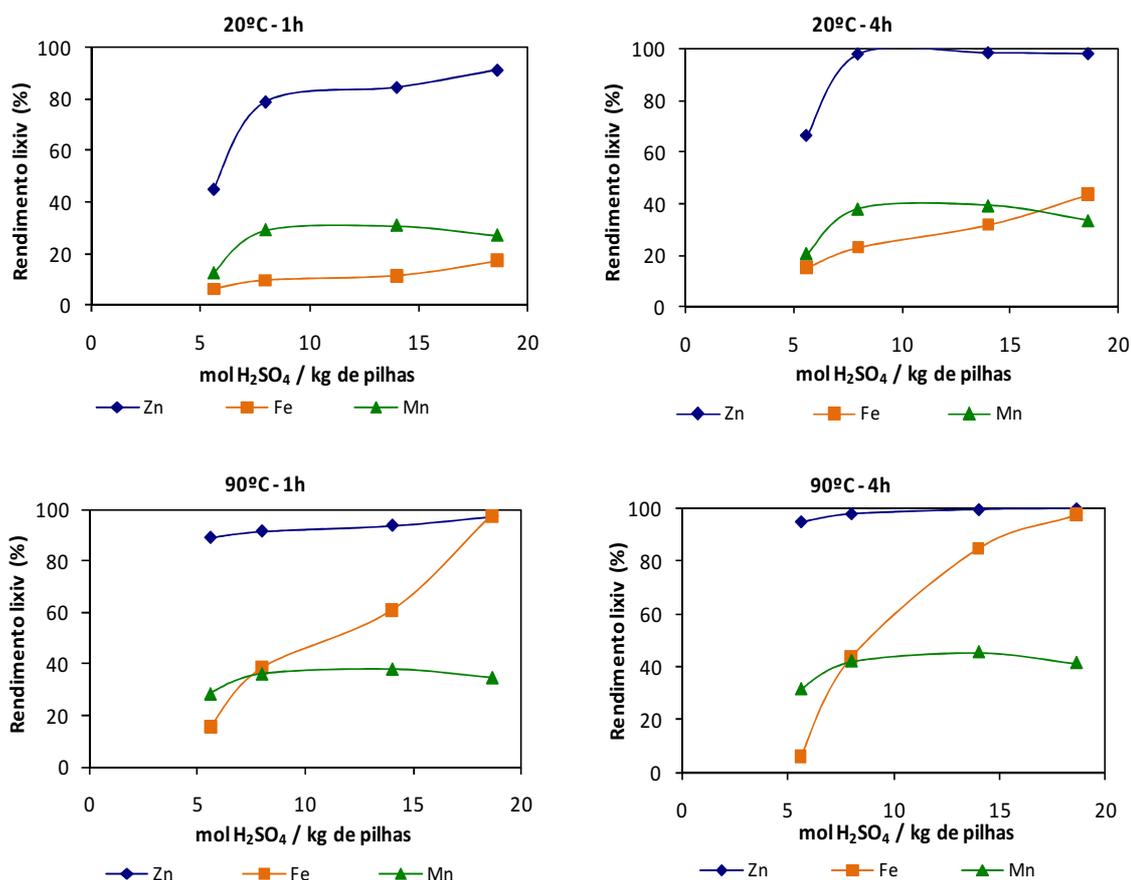


Figura 7.6 - Rendimento de lixiviação dos metais em função da quantidade de ácido, para [H₂SO₄] 0,7 M, a 20°C e 90°C com agitação orbital (200 rpm), ao fim de 1 h e 4 h de ensaio.

Diferentes concentrações e diferentes relações L/S

Na segunda série de ensaios relativos ao factor L/S, manteve-se a mesma quantidade de ácido (8 moles/kg pilhas), variando simultaneamente a concentração do ácido e a relação L/S, de forma inversa. Neste caso os pares de condições (L/S; [H₂SO₄]) testados foram [26,7 L/kg; 0,3 M], [20 L/kg; 0,4 M]; [11,4 L/kg; 0,7 M] e [8 L/kg; 1 M], à temperatura ambiente e a 90°C, com agitação orbital a 200 rpm. Nas Figuras 7.7 e 7.8, apresentam-se os rendimentos

de lixiviação dos metais para as várias condições testadas a 20°C e 90°C respectivamente, ao fim de 4 h de ensaio.

Saliente-se que a quantidade de ácido usada nestes ensaios corresponde a um excesso de 40% em relação ao total de zinco e às espécies mais solúveis de manganês.

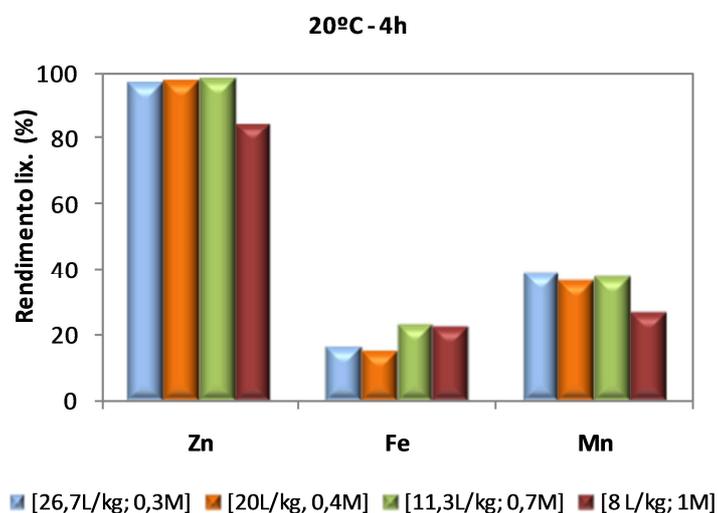


Figura 7.7 - Rendimento de lixiviação dos metais para a mesma quantidade de ácido (diferentes relações L/S e diferentes [H₂SO₄]), à temperatura ambiente, com agitação orbital (200 rpm) ao fim de 4 h de ensaio.

À temperatura ambiente (Figura 7.7), a lixiviação do zinco e do manganês é praticamente constante, excepto para as condições L/S=8 L/kg e [H₂SO₄] = 1 M onde se observa um ligeiro decréscimo, passando de 98% para 84% e de 38% para 27%, respectivamente nos casos do zinco e do manganês. A excepção observada pode dever-se à diminuição da velocidade de difusão do reagente face ao aumento da densidade de polpa (grande quantidade de sólido para um dado volume de líquido) e ao aumento da concentração de metais em solução. Note-se que, no ensaio realizado para L/S=8 L/kg, a concentração de zinco foi de 24 g/L Zn, enquanto que no ensaio com o maior valor de L/S (26,7 L/kg) esta concentração foi de apenas 7 g/L Zn, para rendimentos semelhantes.

À temperatura de 90°C (Figura 7.8) os rendimentos do zinco e do manganês são constantes para toda a gama analisada. Este comportamento mostra que, nos limites testados, é independente a utilização de diferentes valores da concentração do ácido e da relação L/S, desde que a quantidade de H₂SO₄ disponível para a reacção seja a mesma (8 mol/kg pilhas,

neste caso). Verifica-se assim que os efeitos negativos devidos à difusão observados à temperatura ambiente são atenuados com o aumento da temperatura.

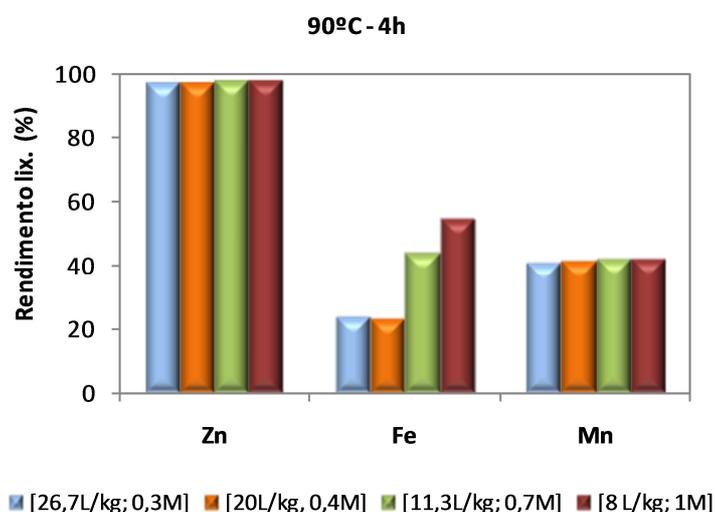


Figura 7.8 - Rendimento de lixiviação dos metais para a mesma quantidade de ácido (diferentes relações L/S e diferentes [H₂SO₄]), a 90°C, com agitação orbital (200 rpm) ao fim de 4 h de ensaio.

Em relação ao ferro, aparentemente o que influencia mais a sua lixiviação é a concentração do ácido e não propriamente a quantidade de ácido por kg de pilhas, isto porque só para os pares [L/S, Conc.] correspondentes a 0,7 M e 1 M é que a lixiviação do ferro aumenta, principalmente a 90°C. Tal facto não se poderá atribuir ao aumento da quantidade de pilhas a lixiviar (consequentemente mais ferro), porque senão o aumento do rendimento de lixiviação deveria também aumentar em todos os casos.

Com o objectivo de confirmar a lixiviação da zincite e da hetaerolite, no ensaio em que se utilizou 0,5 M H₂SO₄ e 20 L/kg à temperatura ambiente, efectuou-se uma análise por difracção de raios-X e uma observação em SEM ao resíduo da lixiviação.

Na Figura 7.9 apresentam-se o difractograma deste resíduo e o da amostra inicial das pilhas (após fragmentadas e lavadas).

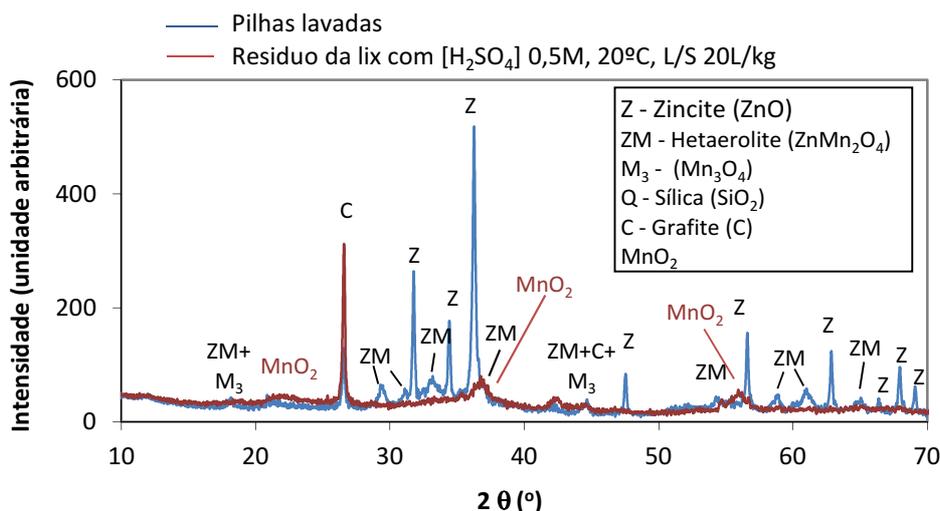


Figura 7.9 - Comparação dos difractogramas do resíduo da lixiviação com $[H_2SO_4]$ 0,5 M, relação L/S -20 L/kg a 20°C com as pilhas lavadas.

A análise dos dois difractogramas permite afirmar que as riscas correspondentes à zincite e hetaerolite desapareceram após a lixiviação, demonstrando-se assim que ocorreu a lixiviação total destas espécies. Este facto está de acordo com os rendimentos do zinco e do manganês anteriormente obtidos. Em relação ao Mn_2O_3 , os planos de difracção ocupam as mesmas posições angulares da hetaerolite, tal como se pode observar no difractograma da amostra inicial. Contudo, o facto de no resíduo após a lixiviação terem desaparecido os picos de Mn_2O_3 indica que esta espécie também foi lixiviada, juntamente com a hetaerolite.

Relativamente aos picos correspondentes ao MnO_2 , verifica-se um aumento após a lixiviação, o que nos leva a concluir que esta espécie não foi atacada nas condições testadas, tendo o seu teor aumentado no resíduo, devido à lixiviação das outras espécies e à subsequente perda de peso do sólido. Este facto é também suportado pelo aumento da intensidade relativa dos picos da grafite, uma fase inerte ao processo químico em estudo.

Apesar das pilhas apresentarem uma morfologia muito heterogénea (como se viu na secção 5.2.3), na análise morfológica do resíduo após lixiviação não se detectaram alguns tipos de formas de partículas características, nomeadamente partículas filiformes, constituídas essencialmente por zinco, o que pode indiciar mais uma vez que se conseguiu retirar praticamente todo o zinco das pilhas. Na análise dos espectros da amostra inicial e do resíduo após lixiviação, obtidos por EDS (Figura 7.10), verifica-se que o pico correspondente ao zinco

desapareceu, e que o do manganês diminuiu, o que demonstra mais uma vez que a zincite e hetaerolite foram lixiviadas durante o processo.

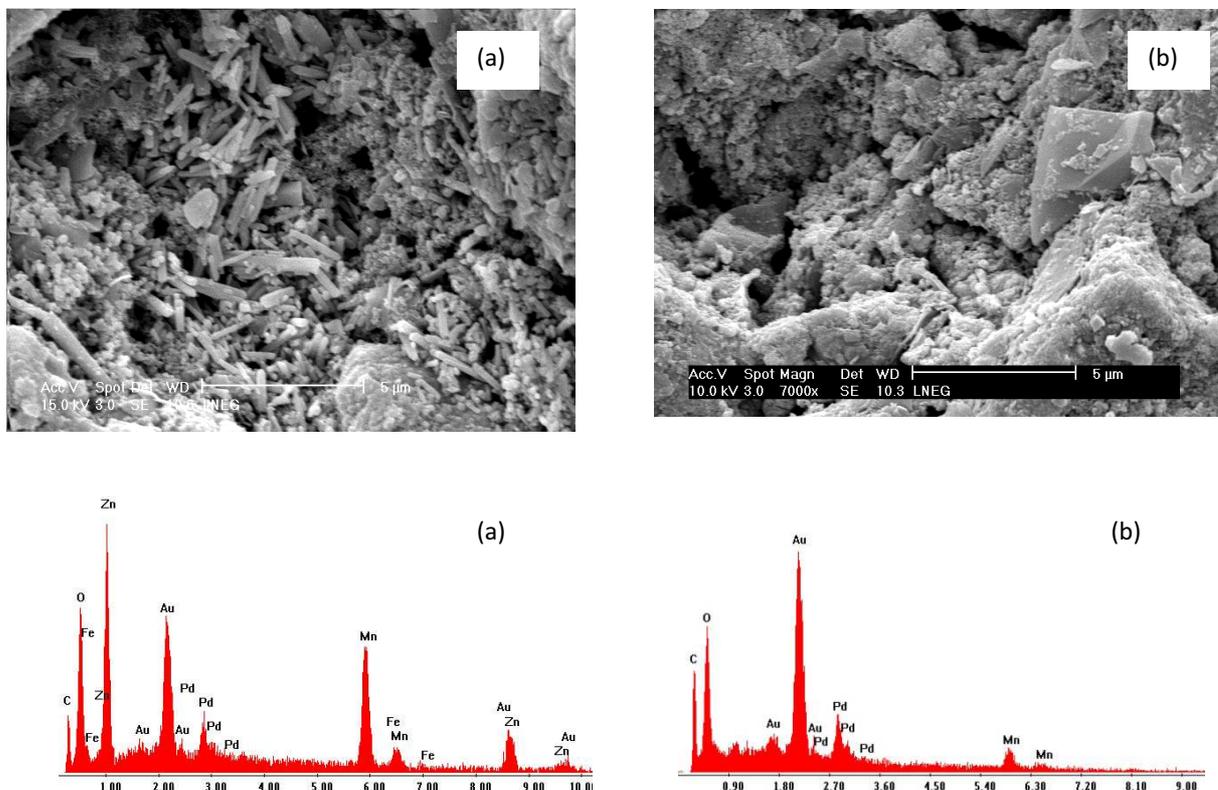


Figura 7.10 - Fotomicrografias obtidas no SEM e respectivos espectros de EDS de (a) pilhas lavadas e (b) resíduo após lixiviação das pilhas lavadas.

Em conclusão, verificou-se que se consegue lixiviar todo o zinco em condições processuais pouco agressivas (nomeadamente baixos valores de concentração e temperatura), ficando essencialmente a fase MnO₂ por reagir, para além de alguns óxidos de ferro e da grafite. Este comportamento permitirá analisar uma alternativa de processamento em duas fases, sendo na primeira dissolvido o zinco e uma pequena parte do manganês a 20°C, com ácido a 0,5 M, L/S=20 L/kg, e na segunda proporcionar condições de lixiviação do manganês menos reactivo (MnO₂). Na secção seguinte apresenta-se o estudo da reacção de lixiviação correspondente a esta segunda fase do processo.

7.3. PREPARAÇÃO DO “MnO₂”

Para estudar o processo de lixiviação do MnO₂ foi necessário preparar uma quantidade apreciável deste sólido. Para tal, foram efectuados ensaios de lixiviação em reactor com agitador de pás (380 rpm), no qual se lixiviaram 4 amostras de pilhas fragmentadas e lavadas, sem a fracção magnética, com ácido 0,5 M e uma relação L/S de 20 L/kg, à temperatura ambiente e durante 4 h. Após a lixiviação, as amostras de lixiviado retiradas ao longo dos ensaios foram analisadas por EAA, e o sólido filtrado, lavado e seco até peso constante. Após amostragem do sólido, foi determinado o seu teor em metais após dissolução de amostras de sólido por ataque ácido em microondas e análise por EAA.

Na Figura 7.11 apresentam-se os rendimentos de lixiviação dos metais nos vários ensaios de preparação do “MnO₂” ao fim de 4 h, e na Tabela 7.6 a composição elementar dos respectivos sólidos produzidos.

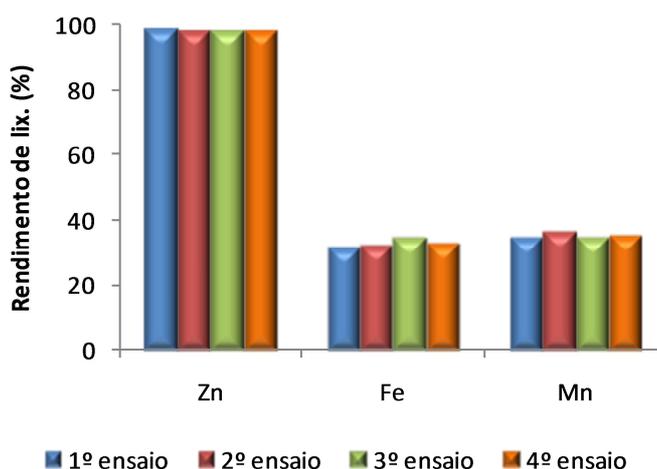


Figura 7.11 - Rendimentos de lixiviação dos metais constituintes das pilhas nos 4 ensaios de preparação do “MnO₂”, realizados em reactor com agitador de pás (a 380 rpm), com 0,5 M H₂SO₄, L/S 20 L/kg, a 20°C, ao fim de 4 h.

Os rendimentos de lixiviação dos metais, obtidos nos vários ensaios de lixiviação, são bastantes concordantes, lixiviando-se em média 98,4% do zinco, 32% do ferro, e 35% do manganês.

Tabela 7.6 - Composição dos “MnO₂” resultantes dos ensaios de lixiviação das pilhas em reactor com 0,5 M H₂SO₄, L/S de 20 L/kg, agitação com pás (380 rpm), durante 4 h.

Amostra	Zn (%)	Fe (%)	Mn (%)
Amostra 1	0,6	10,6	33,7
Amostra 2	0,7	14,1	33,9
Amostra 3	1	10,0	35,9
Amostra 4	3	11,1	34,1
Média	1,3	11,6	34,4
Desvio Padrão	1,1	1,7	1,0

Comparando estes resultados (em reactor com agitador de pás) com os efectuados no reactor com agitação orbital, não se verifica nenhuma diferença significativa no zinco e no manganês, ocorrendo contudo uma diferença no caso do ferro (de cerca de 32% para 19% respectivamente). Este facto poderá atribuir-se à maior turbulência da agitação com agitador de pás, facilitando o acesso às partículas dos óxidos de ferro.

A análise do teor das várias amostras produzidas mostra que a remoção do zinco foi muito eficiente, sendo o teor residual de apenas 1,3%. O manganês e o ferro aumentaram de teor, devido à perda de peso registada e à lixiviação do zinco. De acordo com os teores em metais obtidos nas várias fracções de “MnO₂”, considerar-se-à em cálculos de rendimento posteriores, as médias obtidas nomeadamente, 34,4% de manganês, 11,6% de ferro e 1,31% de zinco.

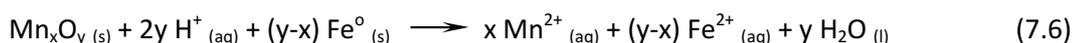
7.4. ESTUDO DA LIXIVIAÇÃO DO “MnO₂”

Após retirar praticamente todo o zinco e parte do manganês presente nas pilhas, obteve-se um sólido (resíduo) composto essencialmente por óxido de manganês (IV), óxidos de ferro e grafite.

Os resultados obtidos nos ensaios de lixiviação das pilhas com vários agentes lixiviantes (ensaios exploratórios, ponto 7.1), mostraram um rendimento de lixiviação do manganês elevado (cerca de 80%), usando amostras fragmentadas que incluíam a parte ferrosa. Este valor corresponde sensivelmente ao dobro do valor obtido em todos os ensaios subsequentes, com amostras em que se retirou a fracção ferrosa. Esta diferença poderá justificar-se se

considerar que a sucata presente nas pilhas poderá estar a funcionar como redutor do MnO_2 , passando o manganês do estado (IV) para o (II), o qual é mais facilmente lixiviável. Para confirmar este facto efectuaram-se alguns ensaios exploratórios utilizando como agente redutor parte da sucata separada inicialmente das pilhas (previamente limpa).

Se se considerar as espécies de Mn (IV) e (III) potencialmente sujeitas a redução, representadas pela fórmula genérica Mn_xO_y , a reacção de redução e lixiviação pode ser escrita genericamente como:



Ao utilizar-se um material sólido como agente redutor, passa-se a ter mais uma fase reaccional, importando esclarecer então a nomenclatura utilizada a partir deste ponto. Assim, nos ensaios com sucata apresentados de seguida, utilizou-se sempre o mesmo volume de lixiviante e a mesma quantidade de “ MnO_2 ” (0,1 L / 4 g “ MnO_2 ”), contabilizando-se no entanto no cálculo da relação L/S além do sólido a lixiviar a quantidade de sucata usada

$$\frac{L}{S} = \frac{\text{volume lixiviante}}{\text{massa "MnO}_2\text{"} + \text{massa sucata}} \quad (7.7)$$

Como se usa sempre o mesmo volume e massa de pilhas, o valor de sucata adicionado é sempre relativo a estes valores constantes. Por exemplo, ao referir o uso de 1 g ou 0,5 g de sucata, está a considerar-se o uso de 1% m/v ou 0,5% m/v relativo à solução lixiviante, ou ainda 25% m/m ou 12,5% m/m relativo ao peso de pilhas.

Importa também relembrar a definição usada neste estudo para o rendimento de lixiviação do ferro, porque este metal provém agora de duas fontes: os óxidos presentes nas pilhas e o aço dos fragmentos de sucata usados como agente redutor. Definiu-se o rendimento como a quantidade de ferro em solução relativa à soma das quantidades iniciais deste metal nos dois materiais portadores.

A sucata de aço utilizada em todos os ensaios apresentados neste capítulo foi preparada a partir da fracção ferrosa (magnética) dos fragmentos das pilhas, tal como descrito no Capítulo 4, tendo-se seleccionado por crivagem a fracção granulométrica na gama 2-2,8 mm.

7.4.1. Ensaios Exploratórios de Lixiviação Redutora do “MnO₂”

Na Tabela 7.7 apresentam-se os rendimentos de lixiviação dos metais presentes no “MnO₂” para concentrações do meio lixiviante (H₂SO₄) de 1 M e 2 M, variando a quantidade de sucata adicionada, a 90°C, com agitação orbital de 200 rpm, e L/S entre 20-25 L/kg dependendo da quantidade de sucata utilizada, para 1 h e 4 h de ensaio.

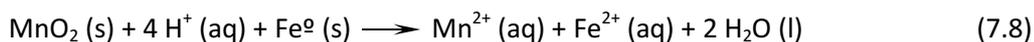
Tabela 7.7 - Rendimentos de lixiviação dos metais presentes no “MnO₂” para 1 M e 2 M de H₂SO₄ e várias quantidades de sucata, a 90°C e agitação orbital de 200 rpm, a 1 h e 4 h.

[H ₂ SO ₄] (M)	Redutor (Sucata) (g)	1 h ensaio			4 h ensaio		
		Zn (%)	Fe (%)	Mn (%)	Zn (%)	Fe (%)	Mn (%)
2	-	46,1	82,3	19,0	76,3	94,1	41,6
2	0,5	53,7	94,7	63,7	94,2	98,2	82,0
2	1	71,2	88,3	88,2	94,5	91,7	92,3
1	1	70,2	98,5	95,8	92,1	99,9	99,9

Comparando os rendimentos de lixiviação dos ensaios com e sem sucata, conclui-se que o rendimento do manganês aumenta significativamente com a presença de sucata, o que evidencia que esta estará a ser utilizada como redutor. Em relação aos outros metais a sua lixiviação também sofre um ligeiro aumento.

Em termos de tempo de lixiviação é notório que este influencia o rendimento dos metais, conseguindo-se lixiviar 63,7% do manganês ao fim de 1 h e 82% ao fim de 4 h, para uma concentração em ácido de 2 M e 0,5 g de sucata.

O facto de se obterem melhores resultados de lixiviação de manganês com concentrações de 1 M comparativamente a 2 M, deve-se ao facto do ácido também consumir a sucata, e quanto maior a sua concentração maior a quantidade de sucata consumida e menor a disponível para reduzir o manganês (IV) do MnO₂. Assim, interessa considerar a competição entre as duas reacções, maximizando a extensão da primeira e minimizando a segunda,



Podem ainda ocorrer outras reacções, na sequência das anteriores, porque o Fe^{2+} dissolvido pode também funcionar como redutor do MnO_2 , dada a diferença significativa entre os potenciais padrão dos pares $\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}$ (1,228 V) e $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ (0,771 V).

Como se obtiveram bons resultados com 1 M em ácido e 1 g de sucata, na série de ensaios seguinte decidiu-se reduzir a quantidade de ácido para verificar qual a concentração mínima do lixiviante compatível com a obtenção de elevados rendimentos de lixiviação do manganês.

7.4.2. Influência da Concentração do Meio Lixiviante e do Tempo

No estudo da influência da concentração, efectuaram-se ensaios com ácido sulfúrico 0,3; 0,4 e 0,5 M com 1g de sucata e com ácido sulfúrico 0,6; 0,8 e 1 M com 0,5 e 1 g de sucata a 20°C e a 90°C, com L/S de 20 L/kg (nos ensaios com 1 g de sucata) e com L/S de 22,2 L/kg (ensaios realizados com 0,5 g de sucata).

O facto de às mais altas concentrações se realizarem ensaios com 0,5 g e 1 g teve por objectivo verificar se a concentração mais elevada compensa a menor quantidade de redutor.

Na Figura 7.12 encontra-se representada a evolução da lixiviação dos metais em função do tempo, com diferentes concentrações em ácido com 1 g de sucata.

Os resultados obtidos para a lixiviação do MnO_2 mostram que a concentração do ácido tem um efeito positivo embora não muito pronunciado. Mesmo usando uma concentração relativamente baixa como 0,4 M, conseguem-se recuperações de Mn próximas de 90% após 4 h de reacção. Comparativamente, às maiores concentrações como 0,8M ou 1 M atingem-se rendimentos semelhantes em metade do tempo. Contudo, em termos de selectividade relativamente ao ferro, é notória a vantagem de usar concentrações de ácido mais baixas, para além dos benefícios económicos que se obtêm.

No caso do ferro, para a temperatura ambiente, a evolução do rendimento é gradual ao longo do tempo, para todas as concentrações com excepção dos 0,3 e 0,4 M, em que se verifica um aumento até às 3 h seguido de um decréscimo. Para os 90°C verifica-se um aumento acentuado do rendimento do ferro até aos 30 minutos estabilizando nos 99% de rendimento

para concentrações em ácido de 0,8 M e 1 M, enquanto que para as concentrações inferiores se verifica um decréscimo atingindo-se valores de lixiviação na ordem dos 27-30% para 0,3-0,4 M em ácido sulfúrico. Os valores do pH dos lixiviados resultantes dos ensaios com 0,3 e 0,4 M, são 1,71 e 1,33 respectivamente, podendo nestas condições ter havido precipitação de jarosite.

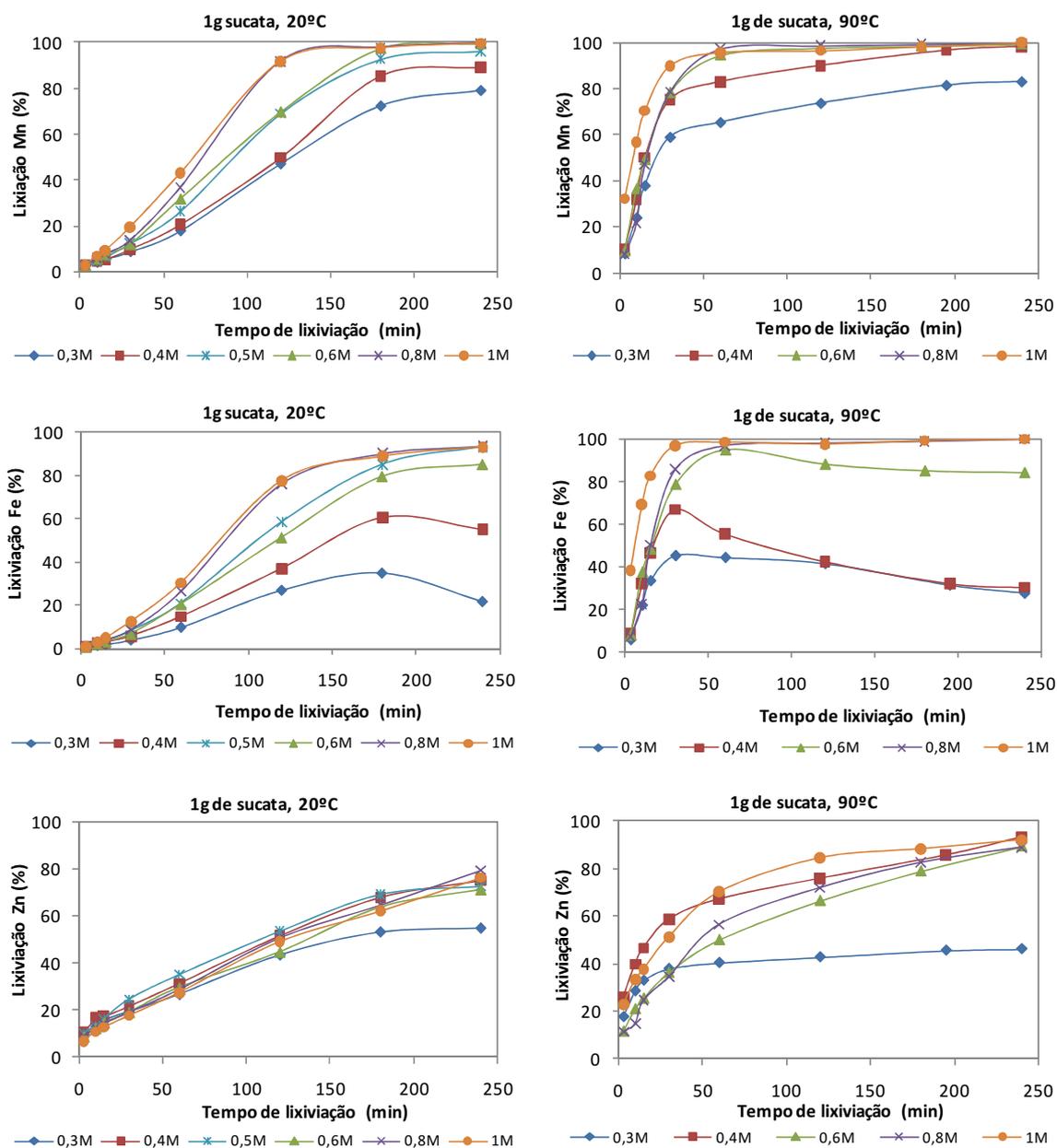


Figura 7.12 – Rendimento de lixiviação dos metais em função do tempo para várias concentrações em H₂SO₄ com 1 g de sucata a 20°C e 90°C, para uma relação L/S de ~20 L/kg e agitação orbital (200 rpm).

Relativamente ao zinco verifica-se um crescimento gradual nos rendimentos de lixiviação a 20°C e um crescimento acentuado a 90°C, principalmente durante a primeira hora. Os rendimentos finais obtidos são próximos de 70% a 20°C, e atingem os 85-90% a 90°C. A excepção é o ensaio realizado com 0,3 M H₂SO₄, onde a falta de agente lixiviante inibiu a eficiência da reacção. Deve ainda ter-se em consideração o facto do zinco presente no material destes ensaios ser residual (cerca de 1,3%) não havendo por isso muito interesse na sua recuperação.

Na Figura 7.13 encontram-se representados os rendimentos de lixiviação do manganês em função do tempo para concentrações de 0,6 M; 0,8 M e 1 M em ácido e 0,5 g e 1 g de sucata.

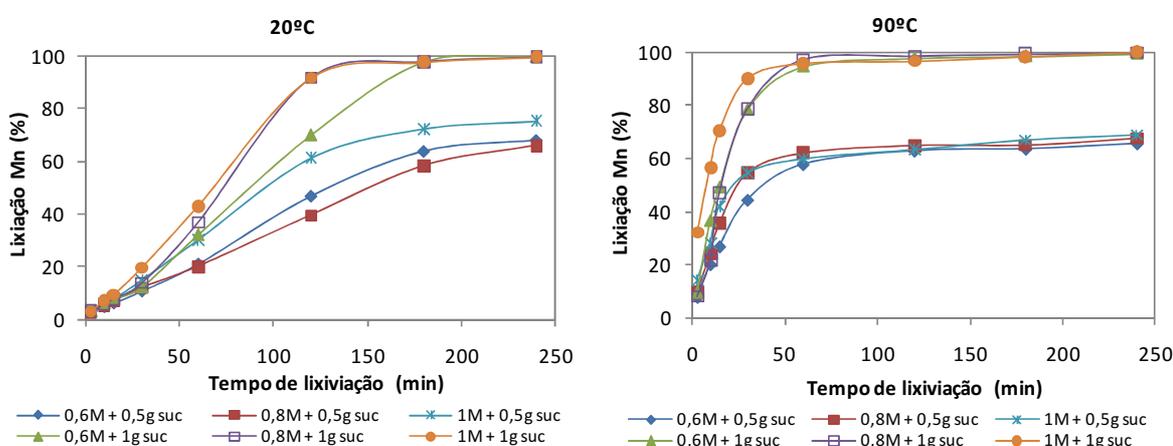


Figura 7.13 – Rendimento de lixiviação dos metais em função do tempo para várias concentrações de H₂SO₄ com 0,5 g e 1 g de sucata a 20°C e 90°C, uma relação L/S de ~20 L/kg e agitação orbital (200 rpm).

Os rendimentos de lixiviação obtidos para a mesma quantidade de sucata ferrosa são muito semelhantes independentemente da concentração do ácido, nesta gama em análise (0,6-1 M). A 90°C, este comportamento é ainda mais marcante, verificando-se que a quantidade de sucata tem, pelo contrário, um efeito muito significativo. Enquanto que com 0,5 g só se lixivia 57%-62% do manganês, para 1 g de sucata a lixiviação é praticamente completa.

Para melhor visualizar o efeito da concentração na lixiviação com 1 g de sucata, representa-se na Figura 7.14 o rendimento em função da concentração em ácido, para a temperatura ambiente e 90°C ao fim de 4 h de ensaio.

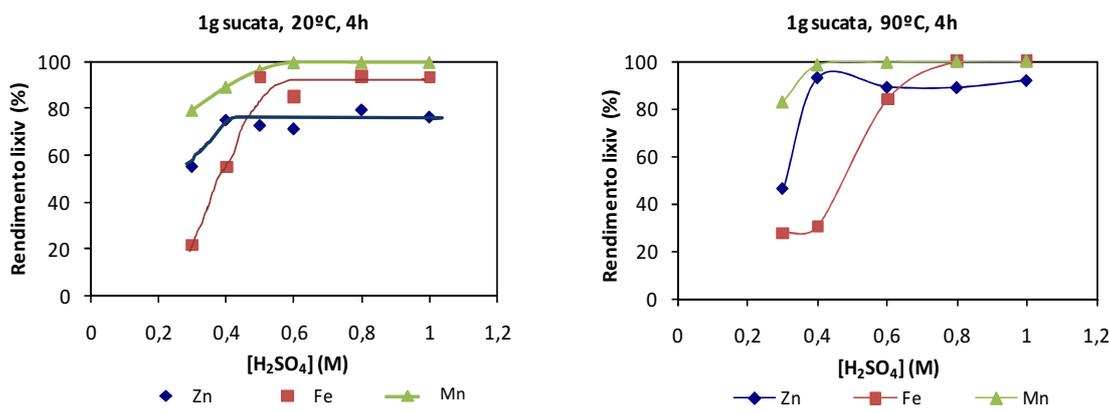


Figura 7.14 – Rendimentos de lixiviação dos metais em função da concentração em H₂SO₄, a 20°C e 90°C para uma relação L/S de 20 L/kg, ao fim de 4 h.

Comparando os rendimentos de lixiviação dos três metais para a temperatura ambiente verifica-se que o aumento da concentração só favorece a lixiviação até concentrações na ordem dos 0,5 M em ácido. Para concentrações superiores o manganês foi todo lixiviado, estabilizando os rendimentos dos outros metais. A 90°C os rendimentos máximos atingem-se para concentrações em ácido mais baixas (na ordem dos 0,4 M), excepto no caso do ferro no qual o rendimento de lixiviação só aumenta para concentrações em ácido superiores a 0,4 M.

7.4.3. Influência da Quantidade de Sucata

Tendo-se verificado que a quantidade de sucata ferrosa é um factor importante na lixiviação do MnO₂, realizou-se um estudo mais aprofundado do seu efeito.

Efectuaram-se ensaios com uma concentração em ácido de 0,4 M e 0,6 M, variando a quantidade de sucata utilizada, entre 0,25 g e 1 g, só para a temperatura ambiente. Comparou-se ainda com ensaios realizados para as mesmas condições sem adição de sucata. As relações L/S variaram entre 20 L/kg e 25 L/kg, consoante a quantidade de sucata utilizada.

Por análise da Figura 7.15, onde se representam os rendimentos de lixiviação ao fim de 4 h de reacção, verifica-se que a quantidade de sucata tem uma grande influência na lixiviação do manganês presente no MnO₂, sendo necessário 0,75 g para lixiviar cerca de 90-100% deste metal. Para valores inferiores, os rendimentos do manganês sofrem um decréscimo significativo. A lixiviação do zinco também é favorecida, embora mais ligeiramente pela

quantidade de sucata ferrosa usada. Como o zinco não necessita de agentes redutores para solubilizar, admite-se que as quantidades residuais deste metal contidas no “MnO₂” estão oclusas e só ficam acessíveis com a solubilização do manganês.

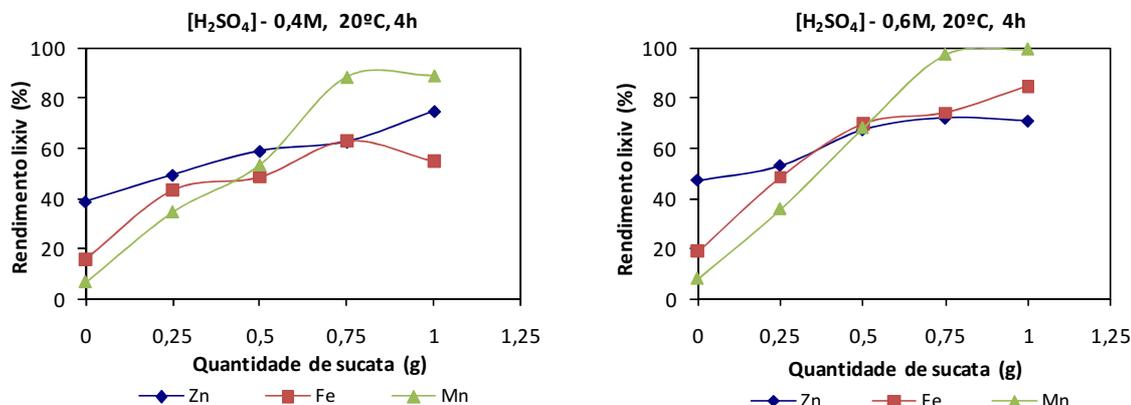


Figura 7.15 – Rendimento de lixiviação dos metais em função da quantidade de sucata utilizada para [H₂SO₄]=0,4 M e 0,6 M, a 20°C com agitação orbital (200 rpm).

Em relação ao ferro a sua solubilização também aumenta com a quantidade de sucata, sendo neste caso originado simplesmente pela própria reacção de redução, em que o ferro é oxidado às formas Fe²⁺ ou Fe³⁺, solúveis, à medida que o manganês reage. Algum ferro pode também ser solubilizado por acção do próprio ácido.

Recorde-se que as condições limite aqui propostas para a lixiviação completa do manganês (0,75 g de sucata) correspondem a 0,75% m/v relativamente ao volume de lixiviante (100 mL) ou de 19% m/m relativamente ao peso de eléctrodo das pilhas (0,75 g/4 g) ou ainda a 16% m/m relativamente ao peso total de eléctrodo e sucata (0,75 g/(0,75 g + 4 g)).

Em conclusão, considerando que a quantidade de sucata ferrosa existente nas pilhas varia tipicamente entre 15 e 20%, pelos resultados até aqui apresentados, essa quantidade seria suficiente e apropriada para lixiviar eficientemente o manganês na forma Mn(IV).

7.4.4. Influência da Granulometria da Sucata

Quando se considera a sucata como agente redutor, para além da quantidade utilizada, outro dos factores a considerar, e que pode influenciar a lixiviação do “MnO₂” é a sua granulometria. Assim, efectuaram-se ensaios com ácido sulfúrico 0,4 e 0,6 M com 1 g de sucata de várias classes granulométricas (-0,71mm+0,5 mm; -1,4 mm+1 mm; -2 mm+1,4 mm e -2,8 mm+2 mm,

a 20°C), mantendo uma relação L/S de 20 L/kg e agitação orbital de 200 rpm. Por uma questão de simplificação de escrita, o calibre da sucata vai ser representada pela granulometria da malha do crivo onde essa fração ficou retida.

Na Figura 7.16 encontra-se representada a evolução da lixiviação dos metais em função do tempo de lixiviação, para duas concentrações em ácido e com diferentes granulometrias em sucata.

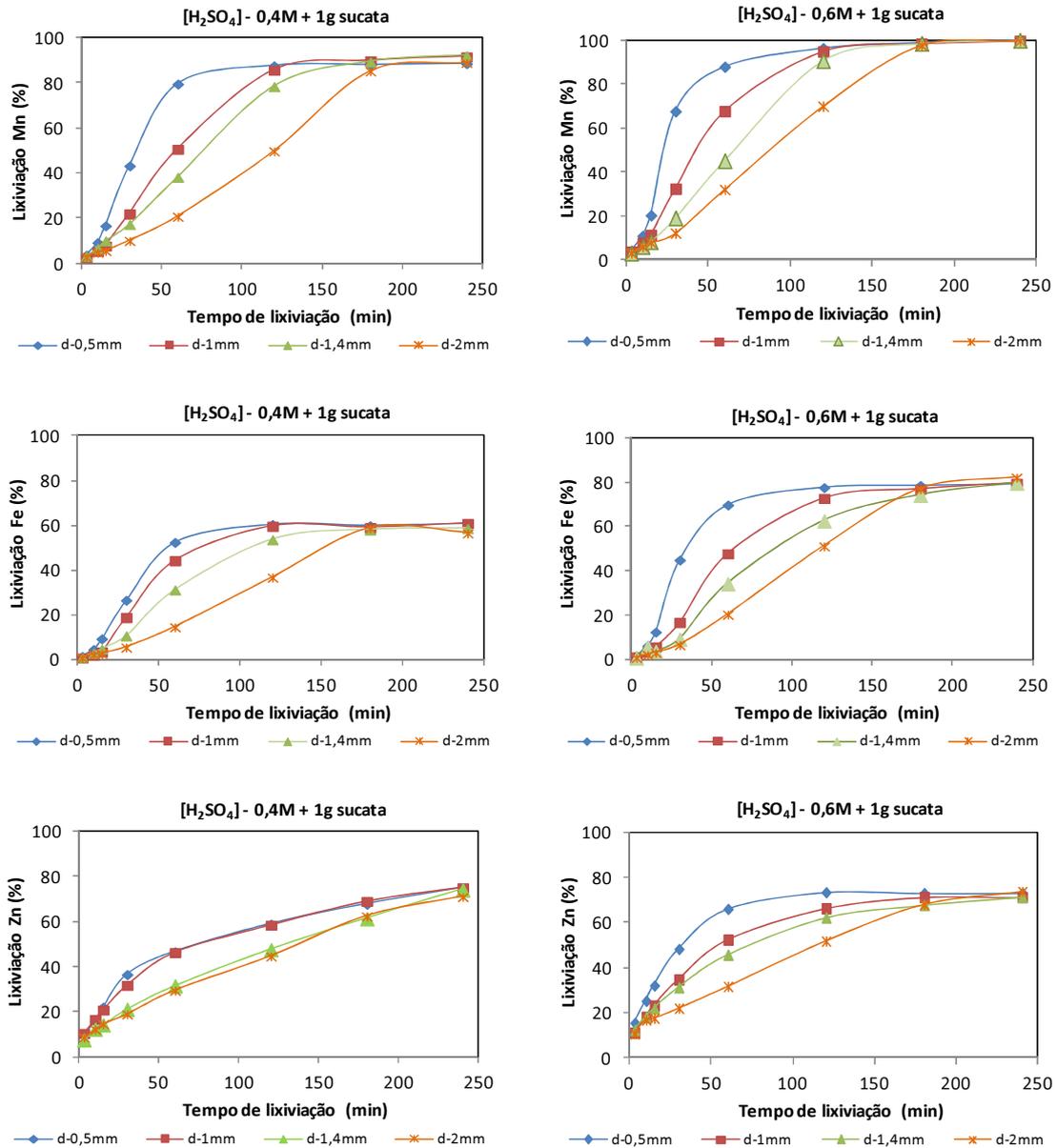
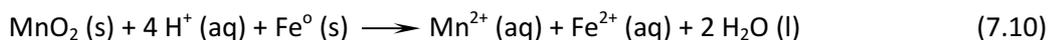


Figura 7.16 – Rendimento de lixiviação dos metais em função do tempo para as várias granulometrias da sucata, para [H₂SO₄] 0,4 M e 0,6 M a 20°C, relação L/S de 20 L/kg e agitação orbital (200 rpm).

Por análise da Figura 7.16 verifica-se que a granulometria do agente redutor (sucata), tem influência no rendimento de lixiviação dos metais no início da reacção, para as duas concentrações de meio lixiviante testados, sendo essa influência anulada para tempos de lixiviação superiores a 3h.

Os resultados obtidos para a lixiviação do manganês do MnO_2 , mostram que quanto menor é a granulometria da sucata mais rapidamente ocorre a redução do Mn (IV) a Mn (II), atingindo-se níveis de lixiviação do manganês com concentrações em ácido de 0,4 M na ordem dos 90% ao fim de 1 h de ensaio para uma granulometria de 0,5 mm, enquanto que para uma granulometria de 2 mm são necessárias 3 h para se obterem resultados idênticos. Nos ensaios realizados com ácido 0,6 M, obtêm-se o mesmo tipo de curvas, conseguindo-se nestes casos a lixiviação quase total do manganês (99,8%) ao fim de 1 h com granulometria de 0,5 mm e ao fim de 3 h com granulometria 2 mm. Este fenómeno pode ser explicado se se tiver em conta que para a mesma quantidade de sucata quanto mais baixa for a granulometria maior é a área superficial disponível, o que implica um maior contacto entre as espécies a reagir, facilitando a redução do Mn(IV) a Mn(II) de acordo com a reacção:



A influência da granulometria da sucata no comportamento à lixiviação do ferro é idêntica à do manganês, devendo-se este facto à oxidação do ferro às formas Fe^{2+} e Fe^{3+} , à medida que o manganês reage e é lixiviado. Como seria de esperar, para concentrações mais elevadas em ácido lixivia-se uma maior quantidade de ferro.

Para uma melhor visualização do efeito da granulometria da sucata representa-se na Figura 7.17 o rendimento de lixiviação dos metais para dois tempos distintos (2 h e 4 h), e duas concentrações em ácido.

A influência da granulometria deixa de ser significativa quando, nas condições de ensaio utilizadas, já se lixivaram todos os metais que dependiam das condições testadas, ou seja lixiviou-se cerca de 90% do manganês com 0,4 M em ácido e praticamente 100% com 0,6 M ao fim de 4 h. Em conclusão pode-se dizer que a granulometria da sucata influencia a velocidade de reacção de redução do MnO_2 .

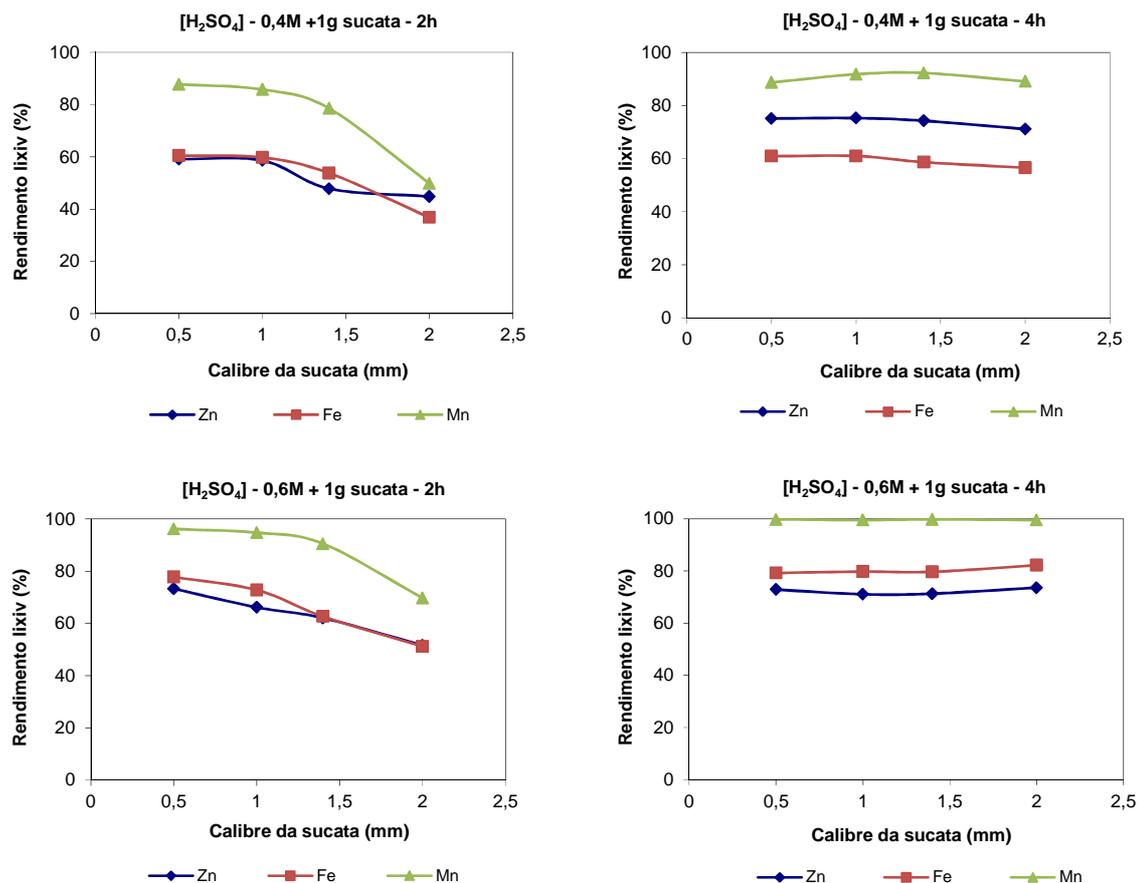


Figura 7.17 - Rendimento de lixiviação dos metais em função da granulometria da sucata para [H₂SO₄] 0,4 M e 0,6 M, a 20°C com uma relação L/S de 20 L/kg e agitação orbital (200 rpm) ao fim de 2 h e 4 h de ensaio.

7.4.5. Influência da Temperatura

Com o objectivo de otimizar a temperatura de lixiviação do manganês, estudou-se o seu efeito para concentrações em lixiviante de 0,4 M, 0,6 M, e 1 g de sucata, mantendo uma relação L/S de 20 L/kg e agitação orbital a 200 rpm. As temperaturas testadas foram 20°C, 40°C, 60°C, 75°C e 90°C, estando os resultados apresentados na Figura 7.18.

Os resultados obtidos permitem concluir que a temperatura não tem influência significativa na lixiviação do manganês, desde que o tempo de residência seja suficientemente elevado (4 h). Para tempos inferiores como 1 h, essa influência já se faz sentir, sendo o processo mais rápido a quente. O comportamento do zinco é similar. Já a lixiviação do ferro é mais dependente da temperatura, e para a menor concentração de ácido, observa-se mesmo uma diminuição da quantidade de ferro solúvel, devido à criação de condições para a sua precipitação.

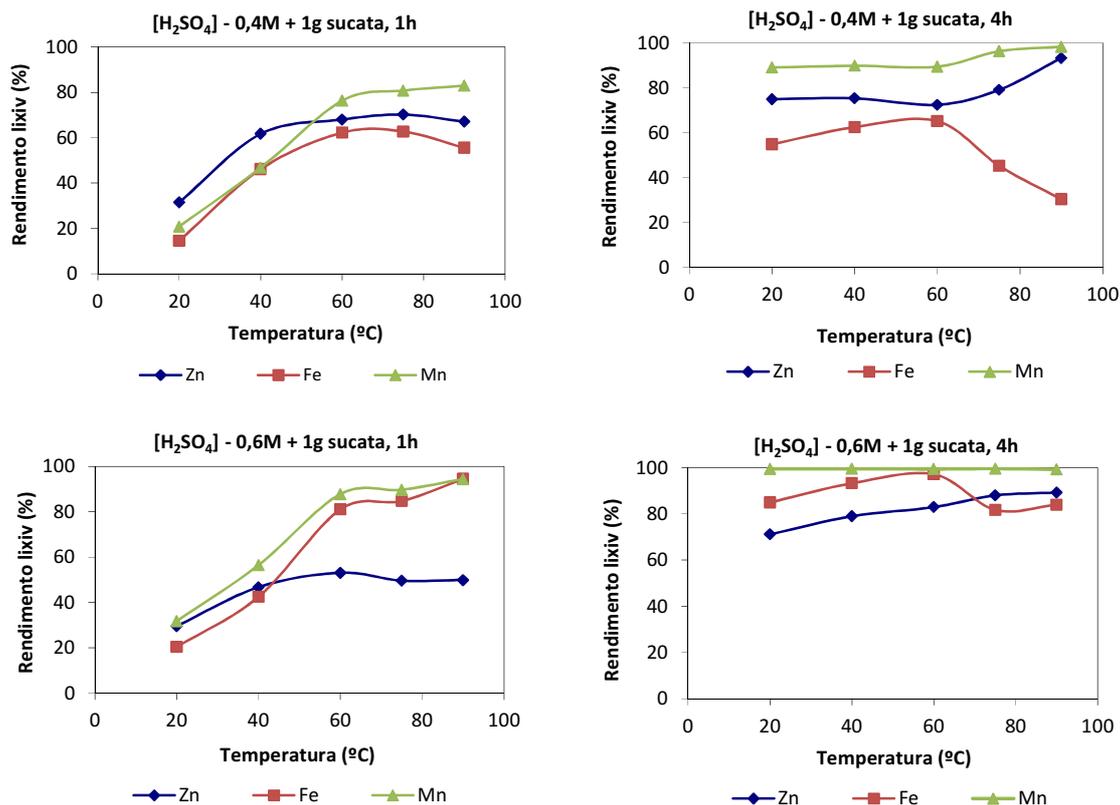


Figura 7.18 - Rendimento de lixiviação dos metais em função temperatura para [H₂SO₄] 0,4 M e 0,6 M, relação L/S de 20 L/kg e agitação orbital (200 rpm) ao fim de 1 e 4 h de ensaio.

Na Figura 7.19 apresenta-se o difractograma do resíduo da lixiviação do “MnO₂”, após reacção com 0,4 M H₂SO₄ e 1 g de sucata, a 90°C, onde se podem identificar as fases sólidas ainda presentes e confirmar a eventual formação de outras fases.

Não se identificou nenhuma fase contendo zinco ou manganês, confirmando-se a lixiviação total de todas as espécies portadoras destes metais. O ferro está precipitado na forma de goetite e de jarosite, fases que aparecem frequentemente em processos hidrometalúrgicos contendo ferro, concordando com o decréscimo verificado na lixiviação deste metal nestas condições. O principal constituinte do resíduo é agora a fase inerte, a grafite. Este facto é reforçado pela análise por EDS do resíduo (Figura 7.20) onde se observam somente os picos correspondente ao carbono e ao ferro.

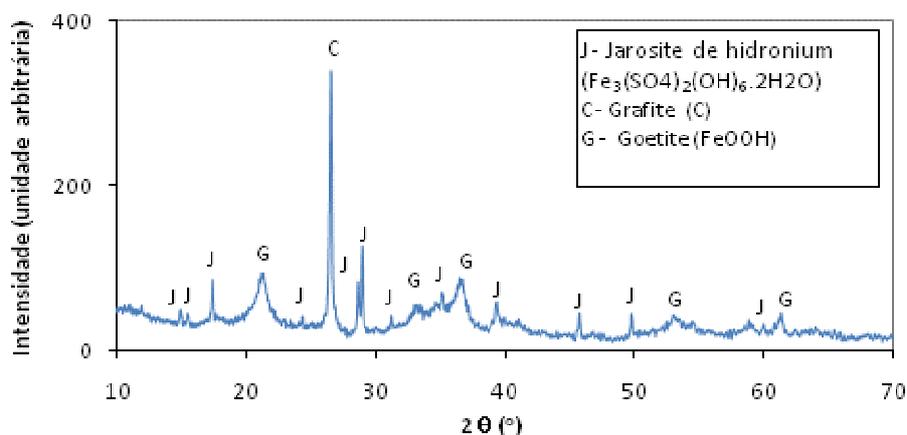


Figura 7.19 - Diffractograma do resíduo da lixiviação do “MnO₂” com 0,4 M H₂SO₄ + 1 g sucata, L/S = 20 L/kg a 90°C.

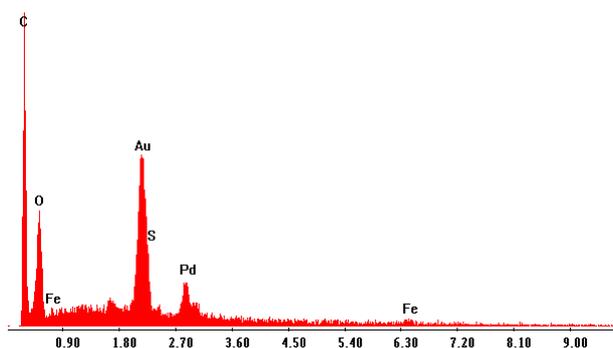


Figura 7.20 – Espectro EDS do resíduo da lixiviação do “MnO₂” com 0,4 M H₂SO₄ + 1 g sucata, L/S = 20 L/kg a 90°C.

Em conclusão a totalidade do manganês pode ser lixiviado sem necessitar de utilizar condições drásticas de concentração do agente lixiviante e de temperatura. No entanto, não se consegue evitar a lixiviação simultânea de algum ferro, mesmo nos casos em que ocorre precipitação do mesmo.

As condições para as quais se conseguiu menor lixiviação de ferro (30,4%), mantendo um rendimento de lixiviação do manganês na ordem dos 98%, foram 0,4 M em ácido sulfúrico, 1 g de sucata a 90°C, obtendo-se, um lixiviado com 13,3 g/L de manganês, 4,45 g/L em ferro e 0,38 g/L de zinco.

7.5. PROPOSTA DE ARRANJOS PROCESSUAIS PARA A LIXIVIAÇÃO DAS PILHAS Zn-MnO₂

Tal como verificado para as poeiras siderúrgicas, também nas pilhas Zn-MnO₂ o zinco está presente em formas relativamente solúveis em meio ácido, principalmente a zincite (ZnO) mas também a hetaerolite (ZnOMn₂O₃). A fase de óxido misto de Mn (II/III), MnOMn₂O₃ também provou ser bastante reactiva nas mesmas condições. O estudo do efeito dos factores na lixiviação das pilhas, permitiu identificar condições processuais em que os consumos são minimizados sem perda de eficiência: à temperatura ambiente e para 4 horas de reacção, uma relação de 8 moles de H₂SO₄ / kg pilhas mostrou ser suficiente para lixiviar todo o zinco. Esta opção está esquematizada na Figura 7.21a), em que a maior parte do manganês (65%) não é recuperada.

Uma segunda alternativa (Figura 7.21b)) a operação de lixiviação desenvolve-se em duas etapas consecutivas, na primeira dissolvendo-se o zinco e na segunda o manganês usando um processo de redução com sucata. O segundo lixiviado é bastante puro em manganês e após remoção do ferro por precipitação, pode-se recuperar um sal de manganês. Quanto à solução de lixiviação do primeiro estágio, contém todo o zinco, pouco ferro, mas manganês suficiente para necessitar de operações de separação (p.ex. extracção com solventes) antes da recuperação do zinco em formas puras com valor comercial. Tal como no caso das poeiras, a opção por cada alternativa dependerá da avaliação comparativa dos custos envolvidos, ponderados com os benefícios decorrentes da recuperação dos metais

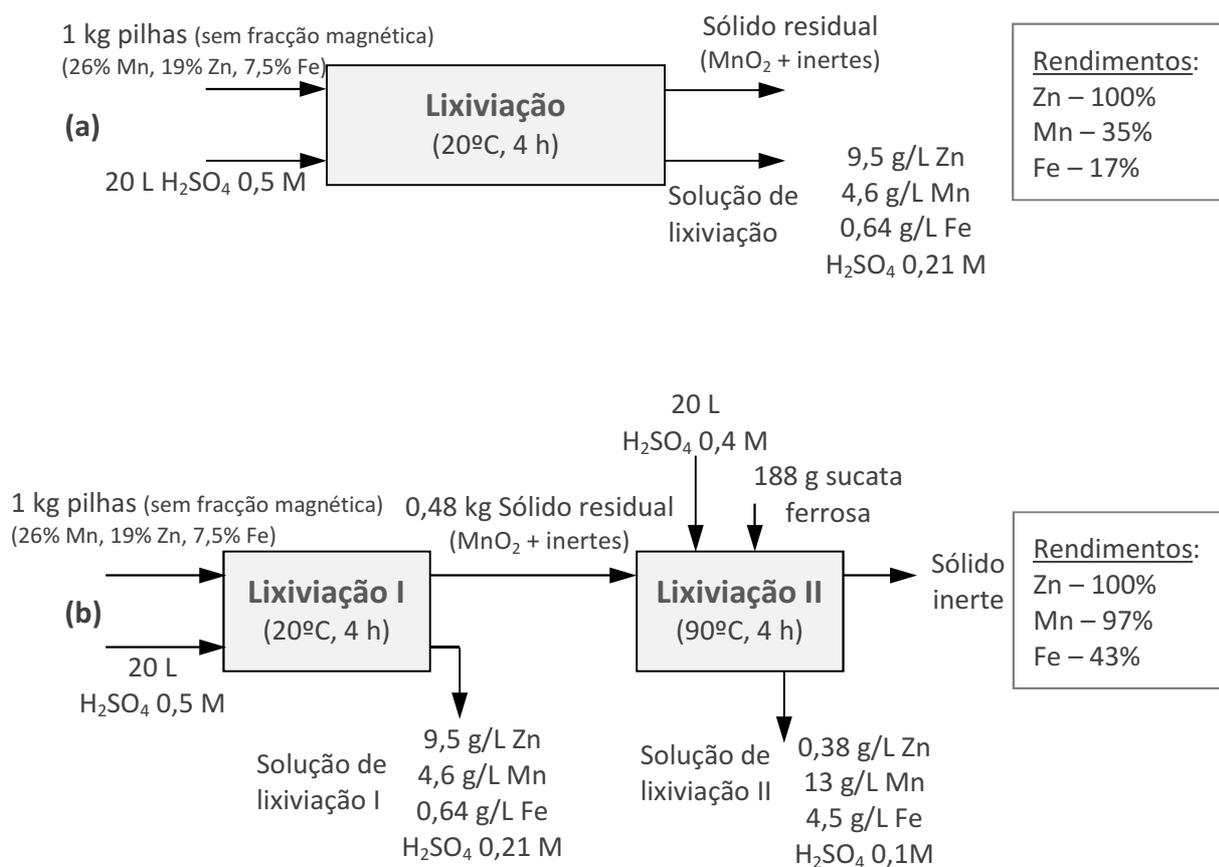


Figura 7.21 – Alternativas processuais propostas para a recuperação de zinco a partir das pilhas Zn-MnO₂ esgotadas (previamente fragmentadas e lavadas), por hidrometalurgia, envolvendo a operação de lixiviação com soluções de ácido sulfúrico: (a) lixiviação de todo o zinco, com perda de muito manganês; (b) lixiviação em dois estágios consecutivos, o segundo em meio redutor.

Capítulo 8

Estudo Cinético dos Processos de Lixiviação

O estudo de uma reacção química envolve o conhecimento rigoroso de todos os factores que afectam as transformações que ocorrem bem como a sua progressão. Esse conhecimento é imperativo para permitir operacionalizar a reacção na prática e atingir elevadas eficiências com o menor consumo de recursos, quer sejam eles de natureza material (matérias-primas, materiais auxiliares) quer de natureza energética. Assim, objectiva-se no limite, produzir mais e melhor com menos recursos, ou seja, com vantagens técnicas, económicas e ambientais. O tempo é, muito frequentemente, um factor importante a considerar, tanto mais quando muitos dos sistemas químicos podem ser lentos e demorarem a atingir o estado de equilíbrio, ou mesmo funcionar fora desse estado. Assim, os dados termodinâmicos, que permitem prever as condições de equilíbrio de um sistema reaccional, podem ser insuficientes para operacionalizar essa reacção. A evolução, no tempo, para o estado de equilíbrio pode assim ser crucial para desenhar um sistema. É destes fenómenos que trata a cinética química: a evolução da conversão dos reagentes nos produtos ao longo do tempo, bem como a forma como os factores processuais (e.g. temperatura, concentrações) influenciam essa conversão. Como objectivo final, os estudos cinéticos podem permitir propor mecanismos reaccionais e adaptar modelos matemáticos, simples e prováveis, capazes de interpretar o comportamento das reacções químicas em estudo [153].

Para estudar a velocidade de uma reacção é necessário ter um leque alargado de dados experimentais com os respectivos valores de conversão vs. tempo (portanto, de velocidade), para várias condições de factores tais como a concentração dos reagentes, a temperatura, a velocidade de agitação, a pressão, etc. Deste modo, conhecidos os parâmetros que afectam a velocidade de uma reacção é possível ajustá-los de forma a maximizá-la.

O conhecimento da cinética de um processo é de extrema importância porque daí advêm todos os parâmetros a ter em conta para a determinação dos custos associados, os quais, como já se referiu, são um factor condicionante à sua aplicação.

No entanto, a associação de uma determinada velocidade a um mecanismo reaccional não é simples, uma vez que um sistema pode ser muito complexo, sendo constituído por um conjunto de sistemas mais simples que têm associadas a si, velocidades específicas. Deste modo, a cada passo de uma reacção deve associar-se uma velocidade específica.

Uma das teorias mais frequentes que explicam a ocorrência de um processo reaccional é a teoria do Complexo Activado [153,154], espécie intermediária com elevada energia e que vai condicionar a velocidade com que os reagentes se transformam nos produtos. Esta transformação pode resumidamente representar-se por,



A determinação teórica da velocidade de uma reacção é muito complexa, implicando a teoria do estado de transição, mais concretamente o conhecimento de dados respeitantes ao complexo activado [153].

Tendo em conta o que foi referido, e para facilitar o estudo cinético de uma reacção, a velocidade pode ser avaliada através da obtenção experimental da variação da concentração das espécies envolvidas (ou seja, da conversão dos reagentes nos produtos), ao longo do tempo. A velocidade de uma reacção é a quantidade de substância transformada por unidade de tempo [154,155],

$$\text{Velocidade} = \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1} \quad (8.1)$$

em que C_2 é a concentração no tempo 2 (t_2) e C_1 é a concentração no tempo 1 (t_1).

Esta expressão dá-nos a indicação da velocidade média, sendo a velocidade instantânea dada por,

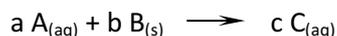
$$\text{Velocidade} = \frac{dC}{dt} \quad (8.2)$$

8.1. CINÉTICA DE REACÇÕES HETEROGÉNEAS

No caso concreto de uma reacção de lixiviação, no qual temos uma reacção heterogénea entre duas fases, um sólido e uma solução aquosa, verifica-se a transferência de espécies de uma

das fases (fase sólida) para a outra fase (líquida). Deste modo, a velocidade da reacção depende da área superficial da interface [156], sendo a superfície das partículas (constituídas por um ou mais grãos), em contacto com a solução, o centro de todo o processo reactivo [78].

Por exemplo, para o caso de uma lixiviação do sólido B com o lixiviante A, assumindo que a concentração do ácido se mantém praticamente constante ao longo do processo, tem-se [12],



$$\text{Velocidade} = -\frac{dB}{dt} = k A_g C_A \quad (8.3)$$

Na equação (8.3), B representa a quantidade de sólido que reage (em massa ou moles), t o tempo de reacção, k a constante de velocidade, A_g a área superficial do grão/partícula do sólido e C_A a concentração do lixiviante. O sinal negativo indica que a quantidade da espécie B está a diminuir.

Como se pode avaliar pela expressão (8.3), verifica-se que existe uma dependência entre a velocidade e a área superficial do sólido a lixiviar. Por isso, dependendo da área vai obter-se uma expressão para a determinação da velocidade, ou mais correctamente da constante de velocidade. Assim, no caso de partículas achatadas, considera-se que a área superficial não é alterada durante a lixiviação, ou seja a largura e o comprimento mantêm-se constantes [12]. Por integração da expressão (8.3) tem-se,

$$B_o - B = k A_g C_A t \quad (8.4)$$

em que B_o é a quantidade de sólido inicial e B é a quantidade de sólido ao fim de um determinado tempo. Representando graficamente $(B_o - B)$ em função do tempo t , obtém-se uma recta cujo declive é a constante de velocidade k .

O caso mais comum é considerar que as partículas apresentam uma forma aproximadamente esférica, ocorrendo neste caso uma diminuição da área.

Para uma partícula com esta forma ter-se-á,

$$A_g = 4 \pi r^2 \quad (8.5)$$

$$B = V \rho = \frac{4}{3} \pi r^3 \rho \quad (8.6)$$

em que r é o raio da esfera e ρ a densidade. Eliminando r entre (8.5) e (8.6), e substituindo o valor de A_g na expressão geral da velocidade (8.3), obtém-se,

$$Velocidade = -\frac{dB}{dt} = k A_g C_A = k 4\pi \left(\frac{3}{4\pi\rho}\right)^{2/3} B^{2/3} C_A = k' B^{2/3} \quad (8.7)$$

onde $k' = k 4\pi (3/4\pi\rho)^{2/3} C_A$ e representa uma constante de velocidade aparente.

Integrando esta expressão obtém-se,

$$3 (B_o^{1/3} - B^{1/3}) = k' t \quad (8.8)$$

No entanto o facto de se considerar as partículas esféricas é uma abordagem um tanto redutora, uma vez que na maioria dos casos isso não corresponde à realidade. Deste modo neste trabalho, utilizar-se-à uma abordagem onde se considera a forma livre, expressa por factores de forma das partículas, F_g [78,157,158,159].

Este factor de forma é expresso pela relação entre a área (A_g) e o volume (V_g) das partículas ou grãos, multiplicado pela coordenada da reacção (R), que representa o eixo principal em que ocorre a diminuição do tamanho da partícula durante o processo (e.g., o raio numa partícula esférica).

$$F_g = R A_g / V_g \quad (8.9)$$

O factor de forma é uma grandeza adimensional, uma vez que a coordenada de reacção é definida como a direcção do centro de massa das partículas para a periferia, na direcção de maior área reaccional das mesmas [78].

Para as partículas tridimensionais, que apresentam uma distribuição idêntica ao longo dos três eixos, o factor de forma é igual a 3. Nesta categoria podem incluir se as formas esféricas, cúbicas e cilíndricas cujo diâmetro seja igual à altura. No caso das esferas, a área dessas partículas é de $4\pi r^2$ e o volume de $4/3\pi r^3$, logo pela expressão (8.9) o valor de F_g é 3.

De igual modo, substituindo em (8.9) as expressões da área e do volume para as partículas alongadas obtém-se um factor de forma 2, e para as achatadas um factor de forma igual a 1.

Deste modo a área e o volume das partículas podem ser definidas em função do factor de forma de acordo com as expressões seguintes,

$$A_g = f_s R^{Fg-1} \quad (8.10)$$

$$V_g = f_v R^{Fg} \quad (8.11)$$

onde f_s é o factor de superfície e f_v o factor de volume, os quais incluem as constantes que dependem da forma da partícula e das dimensões que permanecem constantes. No caso das partículas esféricas $f_s=4\pi$ e $f_v = 4/3\pi$, para um cubo achatado $f_s=f_v=2a^2$ (a = lado do cubo) e para um cilindro alongado $f_s=2\pi h$ e $f_v=\pi h$ (h = altura do cilindro).

Para determinar a velocidade de reacção, de acordo com as equações (8.3) ou (8.7), interessa exprimir a quantidade de material reagido em termos da geometria das partículas que o constituem, pelo que é relevante relacionar a massa ou moles do material, B , com os factores de forma, ou seja,

$$B = \rho V_g = \rho f_v R^{Fg} \quad (8.12)$$

8.2. PASSOS DO MECANISMO REACCIONAL

Como foi referido anteriormente, na maioria dos casos, um sistema reaccional é muito complexo sendo a velocidade da reacção condicionada pelo passo do processo mais lento. Um processo de lixiviação envolve os seguintes passos [156,160,161]:

- (1) Transporte por difusão dos reagentes da solução até à superfície do sólido;
- (2) Difusão dos reagentes em camadas porosas, caso existam, até ao interior;
- (3) Adsorção dos reagentes pelo sólido;
- (4) Reacção química à superfície do sólido;
- (5) Desadsorção dos produtos da reacção que são solúveis;
- (6) Difusão dos produtos solúveis em camadas porosas, caso existam, até ao exterior;
- (7) Transporte por difusão dos produtos solúveis para a solução.

Os passos (1), (2), (6) e (7) são dependentes da taxa de difusão das espécies solúveis, seja esta na camada limite da solução aquosa ou nos canais dos poros, enquanto os passos (3), (4) e (5) podem ser considerados como parte integrante do processo químico que ocorre na superfície.

Cada um dos passos referidos constitui uma resistência ao avanço da reacção química. A resistência global corresponderá à soma das várias resistências. Os passos que oferecem maior

resistência (mais lentos) são os que determinam a velocidade de reacção e denominam-se passos limitantes ou controladores. Quando a resistência de um dos passos é claramente dominante sobre os outros, o processo global pode ser explicado por esse único passo, o que pode simplificar a modelação da cinética de reacção [78].

8.2.1. Controlo por Reacção Química

A velocidade de uma reacção é controlada pela reacção química quando a difusão dos reagentes e dos produtos de reacção é extremamente rápida, não condicionando a velocidade do processo de lixiviação.

Como já foi referido anteriormente, quando ocorre uma reacção, antes da formação dos produtos da reacção, pode formar-se um complexo activado. O passo da formação do complexo activado vai condicionar a velocidade da reacção, no caso desta ser controlada pela reacção química.

De um modo simplificado, e devido ao facto de não ser fácil obter dados termodinâmicos relativamente ao complexo activado, pode-se dizer que num processo puramente químico (controlo por reacção química), a velocidade da reacção é proporcional à concentração dos reagentes, para uma reacção irreversível, de acordo com a expressão (8.13),

$$\text{Velocidade} = kC_A^n \quad (8.13)$$

em que C_A é a concentração da solução lixiviante e k é a constante de velocidade, unicamente dependente da temperatura, de acordo com a equação de Arrhenius, e n a ordem da reacção. No caso da lixiviação como o material a lixiviar é um sólido, uma fase diferente da solução aquosa, não é comum exprimir a concentração do sólido na equação da velocidade (8.13), porque este não está dissolvido e tal não faria muito sentido. Contudo, o componente sólido entrará na modelação da velocidade por via indirecta, através da geometria do sólido reagido.

Convertendo a expressão (8.13) à forma logarítmica obtém-se a expressão,

$$\log v = \log k + n \log C_A \quad (8.14)$$

que é a forma diferencial que permite determinar os parâmetros cinéticos (constante de velocidade (k) e ordem da reacção (n)), através da representação gráfica do logaritmo da velocidade em função do logaritmo da concentração, para uma determinada temperatura.

No entanto, experimentalmente não se conseguem obter dados referentes à velocidade, mas sim rendimentos ou valores de conversão (X) ao longo do tempo de reacção. Assim, considerando que a velocidade é a taxa de conversão em função do tempo (dX/dt), pode-se reescrever a expressão (8.14) como,

$$\log \left(\frac{dX}{dt} \right) = \log k + n \log C_A \quad (8.15)$$

sendo o termo dX/dt obtido a partir do declive da curva de conversão em função do tempo. Quando o declive é calculado no início do tempo de reacção, obtém-se a equação da velocidade inicial, em que o índice 0 representa as condições iniciais, sendo dada por;

$$\log \left(\frac{dX}{dt} \right)_0 = \log k_0 + n \log C_{A_0} \quad (8.16)$$

obtendo-se o método da velocidade inicial que permite obter uma estimativa dos parâmetros cinéticos de uma determinada reacção nessas condições.

Para determinar a energia de activação (E_A) de um processo reaccional, recorre-se à equação de Arrhenius, dada pela expressão (8.17),

$$k = \nu e^{-E_A/RT} \quad (8.17)$$

em que k é a constante de velocidade, ν é um factor de frequência, E_A é a energia de activação, R a constante dos gases perfeitos e T a temperatura (absoluta).

Integrando a expressão anterior, obtém-se uma linearidade entre o $\ln k$ e o inverso da temperatura, a qual pode ser aplicada aos dados experimentais, efectuando-se uma estimativa da energia de activação a partir do declive da recta obtida.

$$\ln k = \ln \nu - E_A/RT \quad (8.18)$$

8.2.2. Controlo por Difusão

Num processo controlado por difusão a velocidade do passo correspondente à reacção química é muito mais rápido do que a velocidade dos passos correspondentes ao transporte.

No caso da dissolução de um sólido numa solução lixiviante, forma-se na superfície do sólido um filme líquido através do qual o lixiviante tem de se difundir antes de atingir a interface onde se dará a reacção química [139]. Por outro lado, após a reacção, os produtos da reacção têm de se difundir da interface até ao seio da solução, criando-se um gradiente de concentração.

A Lei de Fick expressa bem os processos controlados por difusão [159,162],

$$\frac{dN}{dt} = -DA \frac{dC}{dx} \quad (8.19)$$

em que N é o número de moléculas de soluto que se difundem na solução no tempo t , D é o coeficiente de difusão, A é a área (do sólido, no caso da lixiviação) e dC/dx é o gradiente de concentração segundo a coordenada x .

Considerando que, segundo Nernst, o gradiente de concentração é expresso como,

$$\frac{dC}{dx} = \frac{(c - c_1)}{\delta} \quad (8.20)$$

em que c e c_1 são a concentração de soluto no seio da solução e na interface, respectivamente, e δ a espessura da interface (camada limite de Nernst). Deste modo, pode dizer-se que a quantidade de moléculas que se difundem no tempo t (ou velocidade) varia directamente com a área superficial do sólido, com o coeficiente de difusão e inversamente com a espessura da camada limite de Nernst. Assim, no caso da reacção na interface e da difusão dos produtos da reacção ser rápida ($c_1=0$), o processo só é controlado pela difusão dos reagentes.

No caso de haver camadas porosas em que possa ocorrer difusão dos reagentes, pode aplicar-se o mesmo tipo de abordagem (uma expressão semelhante à expressão 8.19), mas os coeficientes de difusão poderão ser substancialmente diferentes e não seguem a mesma formulação aplicável à difusão em camadas limite.

8.3. FACTORES QUE INFLUENCIAM A VELOCIDADE DA LIXIVIAÇÃO

Por tudo o que foi descrito anteriormente, pode-se dizer que consoante for o passo limitante da velocidade assim serão os factores que a favorecem.

Seguidamente, apresentam-se alguns dos factores que podem influenciar a velocidade da lixiviação, de acordo com o passo limitante do processo.

CALIBRE DAS PARTÍCULAS

É conveniente que a granulometria das partículas seja uniforme, de modo a que elas necessitem todas do mesmo tempo para a lixiviação. Quanto menor for o calibre das partículas, para a mesma massa ou volume total, maior será a área interfacial entre o sólido e o líquido e, conseqüentemente, maior será a velocidade da reacção, tanto na perspectiva da transformação química como na difusão do soluto.

No entanto, nos casos de lixiviação estática, a existência de partículas muito pequenas dificulta a transferência de massa porque tendem a alojar-se nos interstícios das maiores, reduzindo a porosidade do meio. Esta situação não se aplica neste trabalho.

CONCENTRAÇÃO DOS REAGENTES

Ao ser aumentada a concentração de um reagente na fase líquida é possível transformar um mecanismo controlado por difusão num outro com controlo químico [139]. Com efeito, para altas concentrações do reagente, a proporção de moléculas que estão em condições de ultrapassar a barreira da energia de activação por unidade de tempo é maior do que no caso de concentrações baixas.

Por outro lado, para baixas concentrações do reagente a sua difusão é lenta, podendo eventualmente controlar todo o processo.

TEMPERATURA

De um modo geral, a solubilidade de uma substância aumenta com a temperatura, aumentando, deste modo, a velocidade da sua lixiviação. Além disso, sabe-se que o coeficiente de difusão depende linearmente da temperatura, aumentando com esta de acordo com a equação de Stokes-Einstein. Por outro lado, a velocidade da reacção química depende exponencialmente da temperatura segundo a equação de Arrhenius (8.17). Assim, qualquer que seja o passo limitativo na lixiviação, a temperatura aumenta a sua velocidade, sendo este aumento mais acentuado no caso de o processo ser controlado pela reacção química.

A energia de activação de processos controlados por difusão é baixa (geralmente entre 1 e 3 kcal mol⁻¹, podendo mesmo observar-se valores substancialmente mais pequenos) enquanto que processos controlados pela reacção química têm habitualmente valores de energia de

activação superiores a 10 kcal mol^{-1} [161,163], o que indicia que os processos difusionais são menos dependentes da temperatura [78].

AGITAÇÃO

A agitação da solução é importante, uma vez que aumenta a transferência de massa, por diminuição da espessura da camada limite de Nernst, aumentando assim a velocidade da lixiviação se esta for controlada por difusão.

Em resumo, se um processo de lixiviação for controlado pelos passos difusionais, a velocidade de agitação e a concentração dos reagentes são os factores com maior peso na velocidade de lixiviação. Caso o passo controlador seja a reacção química, a temperatura é o factor determinante.

8.4. MODELOS CINÉTICOS

O desenvolvimento de modelos cinéticos permite que, de uma maneira simplificada, se possa exprimir um determinado processo ou reacção através de uma expressão matemática e calcular os parâmetros cinéticos mais relevantes a partir desse modelo. Se, para uma reacção, existir uma boa correlação entre o comportamento experimental e o previsto por um dado modelo, podem tirar-se conclusões importantes sobre os fenómenos e mecanismos que ocorrem, ou pelo menos, admitir como provável a sua ocorrência.

Nos modelos desenvolvidos para as reacções sólido-fluido a velocidade de reacção é abordada em termos da dimensão e da forma da partícula (ou grão) estando deste modo a cinética do processo reaccional intrinsecamente relacionada com as características do sólido a reagir e com o seu comportamento durante o processo.

Os modelos mais conhecidos são [78]:

- ✓ Modelo do Núcleo por Reagir (Shrinking Core Model – SCM) – em que a partícula vai reagindo, diminuindo de raio ao longo do tempo de reacção [159,164], ficando no entanto na zona reagida uma película que pode ser de um produto da reacção ou de uma substância inerte que faça parte da constituição inicial da partícula.

- ✓ Modelo da Partícula de Tamanho Decrescente (Shrinking Particle model – SPM) – em que a partícula ao longo da reacção vai diminuindo de tamanho, sem ocorrer interferência dos produtos de reacção formados
- ✓ Modelo de Grãos (Grain Model – GM) – em que a partícula a reagir pode ser porosa, encontra-se na forma de pelete ou como um agregado. Neste caso o fluido tem de penetrar na estrutura, onde vai ocorrer a reacção e os produtos difundirem-se para o exterior.
- ✓ Modelo de Fissuração e Redução dos Grãos Formados (Cracking Shrinking Model – CSM) – em que a partícula sofre fissuras, aumentando essas fissuras e diminuindo de tamanho à medida que reage.

Destes modelos os mais representativos dos processos reaccionais que envolvem duas fases distintas são o modelo do núcleo por reagir e o modelo da partícula de tamanho decrescente. Do conhecimento adquirido até aqui em relação aos materiais estudados neste trabalho (poeiras siderúrgicas e pilhas), parecem ser estes os modelos que poderão descrever os fenómenos químicos que se passam nos processos de lixiviação destes materiais. Por este facto, só se abordarão os fenómenos cinéticos, e as expressões matemáticas que regem estes 2 modelos, considerando os passos de reacção química e os passos de difusão.

8.4.1. Modelo do Núcleo por Reagir

Este modelo foi desenvolvido para reacções sólido-gás, onde o produto da reacção formado durante o processo pirometalúrgico, denominado na gíria como cinza (óxido do metal) envolvia o material ainda por reagir. No entanto o seu campo de aplicação tem sido alargado para os outros tipos de reacções heterogéneas, como as ocorridas em hidrometalurgia.

Na Figura 8.1 apresenta-se uma representação esquemática deste modelo.

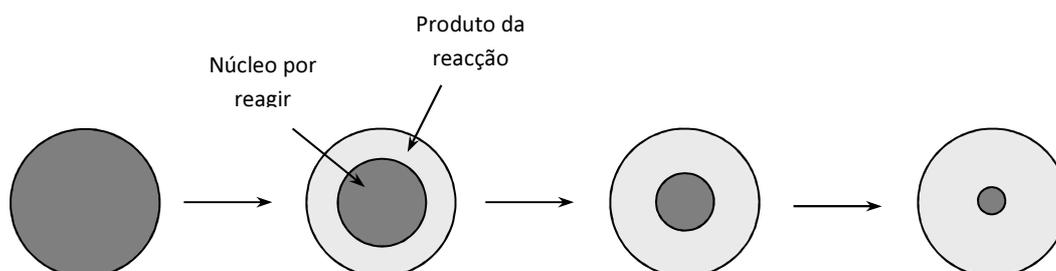


Figura 8.1 – Representação do modelo da Núcleo por Reagir.

CONTROLO POR REACÇÃO QUÍMICA SUPERFICIAL

Quando a velocidade é controlada pela reacção química à superfície da partícula, considera-se que a difusão através da camada limite e da camada porosa é suficientemente rápida para se poder negligenciar o gradiente de concentração, considerando-se assim não ocorrer diferença da concentração do reagente entre o seio da solução e a superfície da partícula (concentração esta designada por C_{Ag}).

Exprimindo a velocidade em termos das moles das espécies A (lixiviante) e B (sólido), respectivamente N_A e N_B , por unidade de área do sólido, a velocidade de reacção é dada por,

$$-\frac{1}{4\pi r_c^2} \frac{dN_B}{dt} = -\frac{b}{4\pi r_c^2} \frac{dN_A}{dt} = bk C_{Ag} \quad (8.21)$$

considerando que r_c corresponde ao raio da partícula ainda por reagir, e k a constante de velocidade para a reacção na superfície.

Expressando N_B em função do raio ($-dN_B = -4\pi\rho_B r_c^2 dr_c$) e substituindo na expressão (8.21) obtém-se,

$$-\frac{1}{4\pi r_c^2} \rho_B 4\pi r_c^2 \frac{dr_c}{dt} = -\rho_B \frac{dr_c}{dt} = bk C_{Ag} \quad (8.22)$$

Integrando a equação (8.22), entre o raio inicial (R) e do núcleo por reagir (r_c), obtém-se,

$$-\rho_B \int_R^{r_c} dr_c = bk C_{Ag} \int_0^t dt \quad (8.23)$$

ou seja,

$$t = \frac{\rho_B}{bk C_{Ag}} (R - r_c) \quad (8.24)$$

O tempo τ_1 necessário para a conversão completa é dado para $r_c = 0$, obtendo-se,

$$\tau_1 = \frac{\rho_B R}{bk C_{Ag}} \quad (8.25)$$

A redução do raio ou o aumento na conversão fraccional da partícula relativamente a τ_1 , obtém-se combinando as equações (8.24) e (8.25),

$$\frac{t}{\tau_1} = 1 - \frac{r_c}{R} = 1 - (1 - X)^{1/3} \quad (8.26)$$

Se efectuarmos o mesmo tipo de raciocínio não considerando a partícula esférica mas sim entrando em conta com o factor de forma (Fg) obtém-se a forma geral do controlo por reacção química,

$$t = 1 - \frac{r_c}{R} = \tau_1 (1 - (1 - X)^{1/Fg}) \quad (8.27)$$

Agrupando o termo que contém o rendimento numa função designada por $g_{Fg}(X)$, a equação anterior pode representar-se por,

$$t = \tau_1 g_{Fg}(X) \quad (8.28)$$

CONTROLO POR DIFUSÃO NA CAMADA POROSA

Quando a velocidade é controlada pela difusão na camada porosa indicia que a reacção química que ocorre na interface é muito rápida, o que leva a considerar nula a concentração do reagente na interface. Por outro lado, tal como no caso anterior pode-se desprezar o gradiente de concentração no caso da difusão na camada limite.

Na Figura 8.2 ilustra-se a reacção da partícula quando o passo controlador é a difusão através da camada porosa.

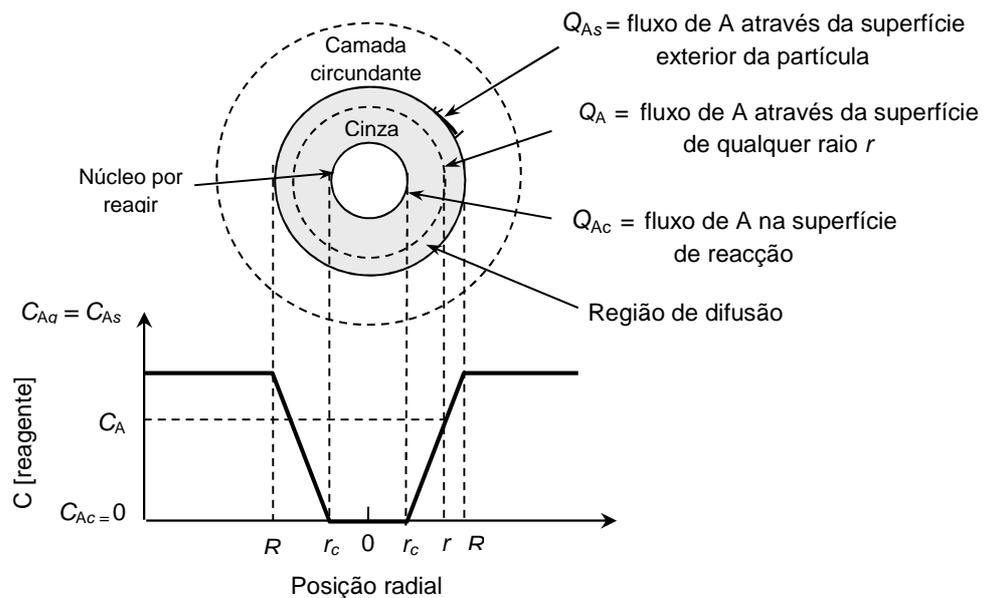


Figura 8.2 – Representação da conversão de uma partícula quando o passo controlador é a difusão na camada porosa (difusão interna) [159].

A velocidade da reacção de A, é dada pela velocidade de difusão na camada porosa,

$$-\frac{dN_A}{dt} = 4\pi r^2 Q_A = 4\pi R^2 Q_{A_s} = 4\pi r_c^2 Q_{A_c} = \text{Constante} \quad (8.29)$$

onde Q_A representa o fluxo material de A (massa ou moles por unidade de tempo e de superfície) através da camada porosa.

Se o fluxo de A no interior da camada porosa for expresso pela lei de Fick e considerando que Q_A e dC_A/dr são positivos, tem-se,

$$Q_A = D \frac{dC_A}{dr} \quad (8.30)$$

sendo D o coeficiente efectivo de difusão do reagente na camada porosa. Combinando as equações (8.29) e (8.30), obtém-se para qualquer r ,

$$-\frac{dN_A}{dt} = 4\pi r^2 D \frac{dC_A}{dr} = \text{Constante} \quad (8.31)$$

Integrando através da camada porosa desde R até r_c , vem,

$$-\frac{dN_A}{dt} \int_R^{r_c} \frac{dr}{r^2} = 4\pi D \int_{C_{A_g}=C_{A_s}}^{C_{A_c}=0} dC_A \quad (8.32)$$

E resolvendo a expressão vem,

$$-\frac{dN_A}{dt} \left(\frac{1}{r_c} - \frac{1}{R} \right) = 4\pi D C_{A_g} \quad (8.33)$$

Neste modelo dN_A/dt é constante, e à medida que o núcleo por reagir vai diminuindo, aumenta a camada porosa, dificultando a difusão. Assim integrando a expressão (8.33) em relação ao tempo, e considerando que ela contém três variáveis (t , N_A e r_c) é necessário eliminar uma delas. Deste modo tem de se expressar a variável N_A em função de r_c , substitui-la em (8.33) e integrando obtém-se,

$$-\rho_B \int_{r_c=R}^{r_c} \left(\frac{1}{r_c} - \frac{1}{R} \right) r_c^2 dr_c = b D C_{A_g} \int_0^t dt \quad (8.34)$$

resolvendo em ordem a t vem,

$$t = \frac{\rho_B R^2}{6bDC_{Ag}} \left[1 - 3 \left(\frac{r_c}{R} \right)^2 + 2 \left(\frac{r_c}{R} \right)^3 \right] \quad (8.35)$$

Para a conversão completa da partícula, $r_c = 0$, obtém-se o tempo τ_2 ,

$$\tau_2 = \frac{\rho_B R^2}{6bDC_{Ag}} \quad (8.36)$$

A progressão da reacção relativamente ao tempo necessário para a conversão completa é obtida dividindo a expressão (8.35) pela expressão (8.36), obtendo-se,

$$\frac{t}{\tau_2} = 1 - 3 \left(\frac{r_c}{R} \right)^2 + 2 \left(\frac{r_c}{R} \right)^3 \quad (8.37)$$

Em termos de conversão fraccional a expressão é dada por,

$$\frac{t}{\tau_2} = 1 - 3(1 - X)^{2/3} + 2(1 - X) \quad (8.38)$$

Esta expressão aplica-se às partículas esféricas ($Fg=3$), obtendo-se para os outros factores de forma [78],

$$\frac{t}{\tau_2} = X + (1 - X) \ln(1 - X) \quad \text{para } Fg = 2 \quad (8.39)$$

$$\frac{t}{\tau_2} = (X)^2 \quad \text{para } Fg = 1 \quad (8.40)$$

Tal como anteriormente, podem representar-se os termos das equações anteriores que contêm o rendimento por uma função designada por $p_{Fg}(X)$, pelo que a expressão geral que representa as expressões (8.38), (8.39) e (8.40) pode resumir-se a,

$$t = \tau_2 p_{Fg}(X) \quad (8.41)$$

em que a função $p_{Fg}(X)$ é dada pelas diferentes expressões consoante o factor de forma.

CONTROLO POR DIFUSÃO EXTERNA NA CAMADA LIMITE

No caso em que o processo é controlado pela difusão externa, considera-se que os outros passos (reação química e difusão na camada porosa) são tão rápidos que a concentração do reagente A é considerada próximo de zero nos poros e à superfície da partícula.

Neste caso é necessário entrar em conta com a superfície exterior da partícula (S_{ex}), uma vez que é necessário derivar a equação cinética tendo por base a superfície disponível. Considerando a partir da estequiometria da reação que $dN_b = b dN_A$, vem,

$$-\frac{1}{S_{ex}} \frac{dN_B}{dt} = -\frac{1}{4\pi R^2} \frac{dN_B}{dt} = -\frac{b}{4\pi R^2} \frac{dN_A}{dt} = b k_g (C_{Ag} - C_{As}) = b k_g C_{Ag} = \text{const.} \quad (8.42)$$

sendo ρ_B a densidade molar de B no sólido, e V o volume da partícula, a quantidade de B presente na partícula é dado por,

$$N_B = \rho_B V \quad (8.43)$$

A diminuição do volume ou do raio do núcleo por reagir, que acompanha o desaparecimento de dN_B moles do sólido é,

$$-dN_B = -b dN_A = -\rho_B dV = -\rho_B d\left(\frac{4}{3} \pi r_c^3\right) = -4 \pi \rho_B r_c^2 dr_c \quad (8.44)$$

Substituindo a expressão (8.44) na expressão (8.42), obtém-se a velocidade da reação em termos do raio do núcleo por reagir,

$$-\frac{1}{S_{ex}} \frac{dN_B}{dt} = -\frac{\rho_B r_c^2}{R^2} \frac{dr_c}{dt} = b k_g C_{Ag} \quad (8.45)$$

em que k_g é o coeficiente de transferência de massa entre o fluido e a partícula. Rearranjando e integrando, obtém-se a evolução do núcleo da partícula com o tempo,

$$-\frac{\rho_B}{R^2} \int_R^{r_c} r_c^2 dr_c = b k_g C_{Ag} \int_0^t dt \quad (8.46)$$

sendo

$$t = \frac{\rho_B R}{3 b k_g C_{Ag}} \left[1 - \left(\frac{r_c}{R} \right)^3 \right] \quad (8.47)$$

Se o tempo necessário para a reação completa da partícula ($r_c = 0$) for τ_3 , vem,

$$\tau_3 = \frac{\rho_B R}{3 b k_g C_{Ag}} \quad (8.48)$$

O raio do núcleo por reagir para a conversão completa relativamente ao tempo, é obtido combinando a expressão (8.47) com a expressão (8.48), originando

$$\frac{t}{\tau_3} = 1 - \left(\frac{r_c}{R}\right)^3 \quad (8.49)$$

Que pode ser escrito em termos de conversão fraccional tendo em conta que,

$$1 - X = \frac{\text{volume do núcleo por reagir}}{\text{volume total da partícula}} = \frac{\frac{4}{3} \pi r_c^3}{\frac{4}{3} \pi R^3} = \left(\frac{r_c}{R}\right)^3 \quad (8.50)$$

Obtendo-se,

$$\frac{t}{\tau_3} = 1 - \left(\frac{r_c}{R}\right)^3 = X \quad (8.51)$$

Desta forma consegue-se obter uma relação linear entre o tempo e a conversão.

Tal como nos processos anteriores pode representar-se esta equação na forma,

$$t = \tau_3 d_{Fg}(X) \quad (8.52)$$

onde a função $d_{Fg}(X)$ representa o termo que contém o rendimento, e é independente do factor de forma.

CONTROLO MISTO

Quando não se verifica uma predominância de um dos passos (químicos, difusão externa ou difusão na camada porosa), é necessário ter em conta que todos eles interferem na velocidade de reacção, e que as suas contribuições têm de ser somadas.

$$t = t_{\text{reacção química}} + t_{\text{difusão camada porosa}} + t_{\text{difusão camada externa}} \quad (8.53)$$

Tendo em conta as expressões dos tempos de cada passo reaccional (8.28), (8.41) e (8.52) pode-se re-escrever esta expressão como,

$$t = \tau_1 g_{Fg}(X) + \tau_2 p_{Fg}(X) + \tau_3 d_{Fg}(X) \quad (8.54)$$

em que as funções $g_{Fg}(X)$ e $p_{Fg}(X)$, como se viu anteriormente assumem valores diferentes de acordo com o factor de forma.

8.4.2. Modelo da Partícula de Tamanho Decrescente

A diferença essencial entre este modelo e o do núcleo por reagir, é que neste caso não existe nenhuma camada em torno da partícula, e durante a reacção existe uma diminuição efectiva da dimensão da partícula no seu conjunto. Neste processo só poderemos ter dois passos limitantes, a reacção química ou a difusão externa, uma vez que não existe camada porosa.

Deste modo até se pode considerar o modelo da partícula decrescente como uma derivação do modelo do núcleo por reagir.

Na Figura 8.3 esquematiza-se a evolução da partícula ao longo do tempo de reacção.

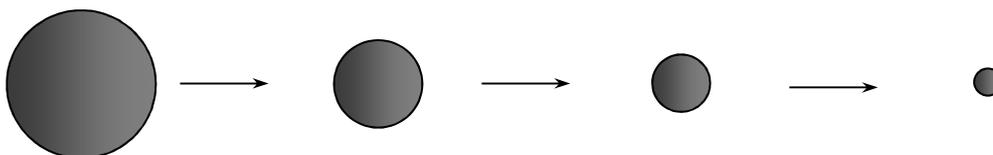


Figura 8.3 – Representação do modelo da Partícula de Tamanho Decrescente.

CONTROLO POR REACÇÃO QUÍMICA

Quando o passo limitante é o passo da reacção à superfície da partícula, o sistema comporta-se exactamente da mesma forma como no caso do modelo do núcleo por reagir [78]. Deste modo aplica-se a expressão (8.27).

CONTROLO POR DIFUSÃO EXTERNA NA CAMADA LIMITE

Na difusão externa a diferença essencial entre os dois modelos estudados é que no modelo da partícula de tamanho decrescente existe uma deslocação da camada limite à medida que o tamanho da partícula diminui, enquanto que no caso do modelo SCM essa camada permanecia estacionária.

Neste caso a expressão aplicável ao caso da difusão externa é dada por [78],

$$\frac{t}{\tau} = \left(1 - (1 - X)^{\frac{3}{2Fg}} \right) \quad (8.55)$$

8.5. APLICAÇÃO DO ESTUDO CINÉTICO À “FRANKLINITE” E AO “MnO₂”

O estudo cinético foi apenas aplicado aos dados experimentais referentes à lixiviação da “Franklinite” e do “MnO₂”, porque a outra fase presente nos materiais, a zincite, reage muito rapidamente não se justificando realizar esse estudo. Para além desse hipotético estudo não ter interesse prático, também a execução experimental seria inexecutável, usando os procedimentos usuais de amostragem e análise química do lixiviado, porque os tempos de amostragem teriam de ser muito curtos e portanto difíceis de realizar.

Pelos factos apresentados optou-se por efectuar o estudo cinético da:

- ✓ reacção da franklinite com ácido sulfúrico, uma vez que é a reacção mais lenta do processo global da lixiviação das poeiras, focalizando a análise não só no zinco mas também no ferro;
- ✓ reacção do MnO₂, uma vez que representa a reacção mais lenta no processo de lixiviação das pilhas, estudando-se neste caso a velocidade de conversão do manganês.

Os métodos adoptados no estudo apresentado neste capítulo, serão o método da velocidade inicial e a aplicação de modelos cinéticos, que vão permitir a análise dos passos controladores das reacções envolvidas e a determinação dos parâmetros cinéticos da lixiviação das fases sólidas “Franklinite” e “MnO₂”.

8.5.1. Estudo Cinético da Lixiviação da “Franklinite”

Os dados experimentais utilizados no estudo cinético foram obtidos em ensaios de lixiviação semelhantes aos efectuados no estudo da influência dos vários factores de acordo com a metodologia descrita no Capítulo 4. Em cada ensaio foram retiradas amostras periódicas do lixiviado para análise do zinco e do ferro por EAA, e verificado o nível de conversão (igual ao rendimento, porque se trata de uma só fase) dos metais em função do tempo. Para garantir a mínima variação da concentração do lixiviante ao longo do ensaio, nos ensaios específicos para

o estudo cinético utilizou-se uma relação líquido/sólido de 150 L/kg (0,12 L de lixiviante para 0,8 g de sólido).

Neste estudo as lixiviações foram efectuadas sob a “Franklinite” com 0,4; 0,6 e 0,8 M em ácido a 40, 60, 75 e 90°C.

Para analisar a influência da concentração do lixiviante e da temperatura na velocidade de reacção representa-se nas Figuras 8.4 e 8.5 a evolução da conversão do zinco e do ferro em função do tempo nas diversas condições experimentais.

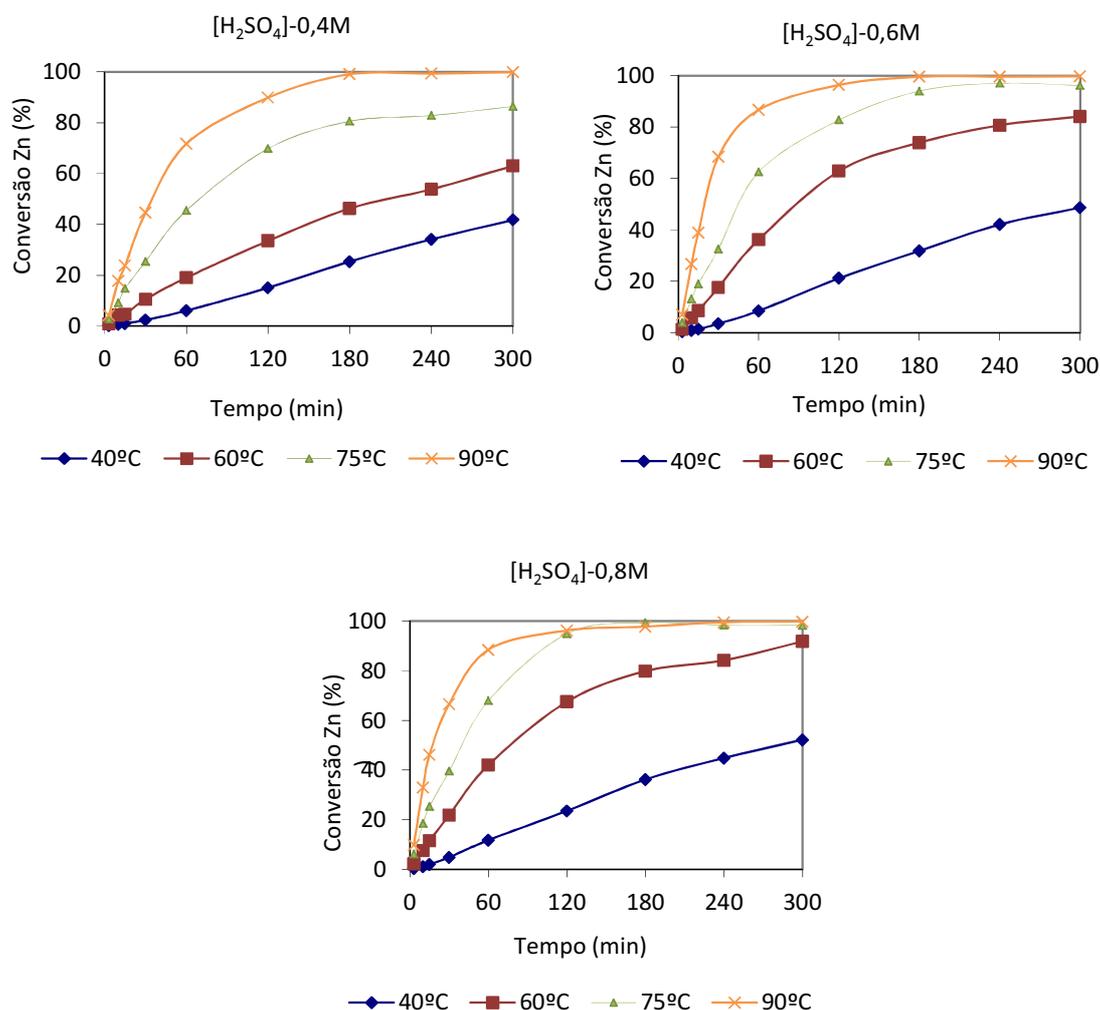


Figura 8.4 - Conversão do zinco a várias temperaturas e várias concentrações em ácido para uma relação L/S = 150 L/Kg.

Da análise da Figura 8.4, verifica-se que, a 40°C, a conversão do zinco vai aumentando gradualmente ao longo do tempo de reacção, para todas as concentrações. Para as

temperaturas mais elevadas a conversão do zinco aumenta significativamente logo no início do ensaio, chegando-se rapidamente a um patamar.

Constata-se que a temperatura favorece a velocidade da reacção, uma vez que se atinge a zona de patamar muito mais rapidamente à medida que a temperatura aumenta, verificando-se um aumento do declive da curva com a temperatura. A influência da temperatura na velocidade da reacção é mais notória nos tempos iniciais.

Por outro lado como já se tinha observado, a concentração é outro dos factores que influencia positivamente a velocidade de reacção, sendo esta na generalidade dos casos maior para as concentrações de lixiviante mais elevadas.

Para as temperaturas mais baixas a influência da concentração do lixiviante é muito mais significativa do que para as temperaturas mais elevadas.

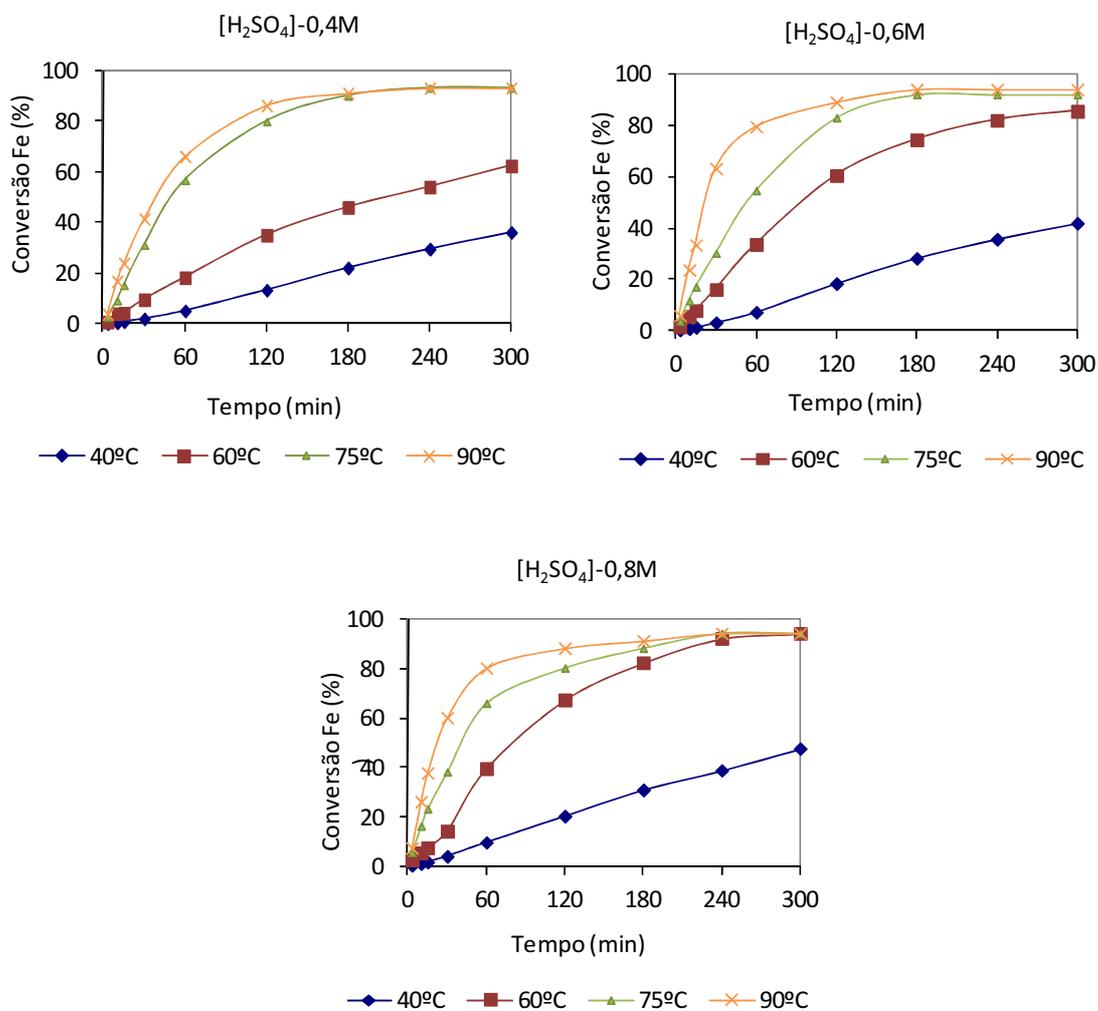


Figura 8.5 – Conversão do ferro a várias temperaturas para várias concentrações em ácido, para uma relação L/S = 150 L/Kg.

O efeito da temperatura e da concentração na velocidade de reacção do ferro é muito semelhante ao do zinco, o que de certa maneira era previsível dado que o ferro que está a reagir encontra-se predominantemente na mesma estrutura do zinco (a franklinite). A única diferença é que no caso do ferro não se consegue lixiviar a totalidade, dado haver uma parte que se encontra como magnetite (embora muito menor).

8.5.1.1. Aplicação do Método da Velocidade Inicial

Um dos métodos mais clássicos usados na determinação dos parâmetros cinéticos é o método da velocidade inicial.

É um método diferencial de tratamento de resultados experimentais que se aplica somente à parte linear da curva de conversão do metal em função do tempo, ou seja só é aplicado para os tempos iniciais da reacção. Ao ser aplicado a diferentes concentrações do lixiviante e de temperatura conseguem-se obter estimativas iniciais de parâmetros cinéticos relevantes.

8.5.1.1.1 Determinação da Velocidade Inicial

Para a determinação da velocidade inicial da reacção partiu-se das curvas de conversão do metal (nesta metodologia, expressas em percentagem) em função do tempo, tendo-se ajustado rectas aos pontos iniciais, e determinado o seu declive. Os pontos considerados foram aqueles que permitiam ter uma boa correlação entre os valores experimentais e a recta ajustada.

Na Figura 8.6 apresentam-se os valores de conversão do zinco, nos minutos iniciais da reacção, para as 3 concentrações utilizadas e para as várias temperaturas, bem como as respectivas rectas ajustadas.

Em quase todas as condições obteve-se um bom ajuste das rectas à curva de conversão até 1 hora de ensaio, tendo-se utilizado os valores de conversão dos 3 min, 10 min, 15 min, 30 min e 1 h. As excepções verificam-se para as temperaturas e concentrações mais elevadas, nomeadamente 60°C e 75°C com 0,8 M em ácido, e para todas as concentrações a 90°C. Nestes casos, como as reacções são mais rápidas, teve-se de utilizar um menor número de pontos desprezando aqueles que se afastam da linearidade observada no início da reacção.

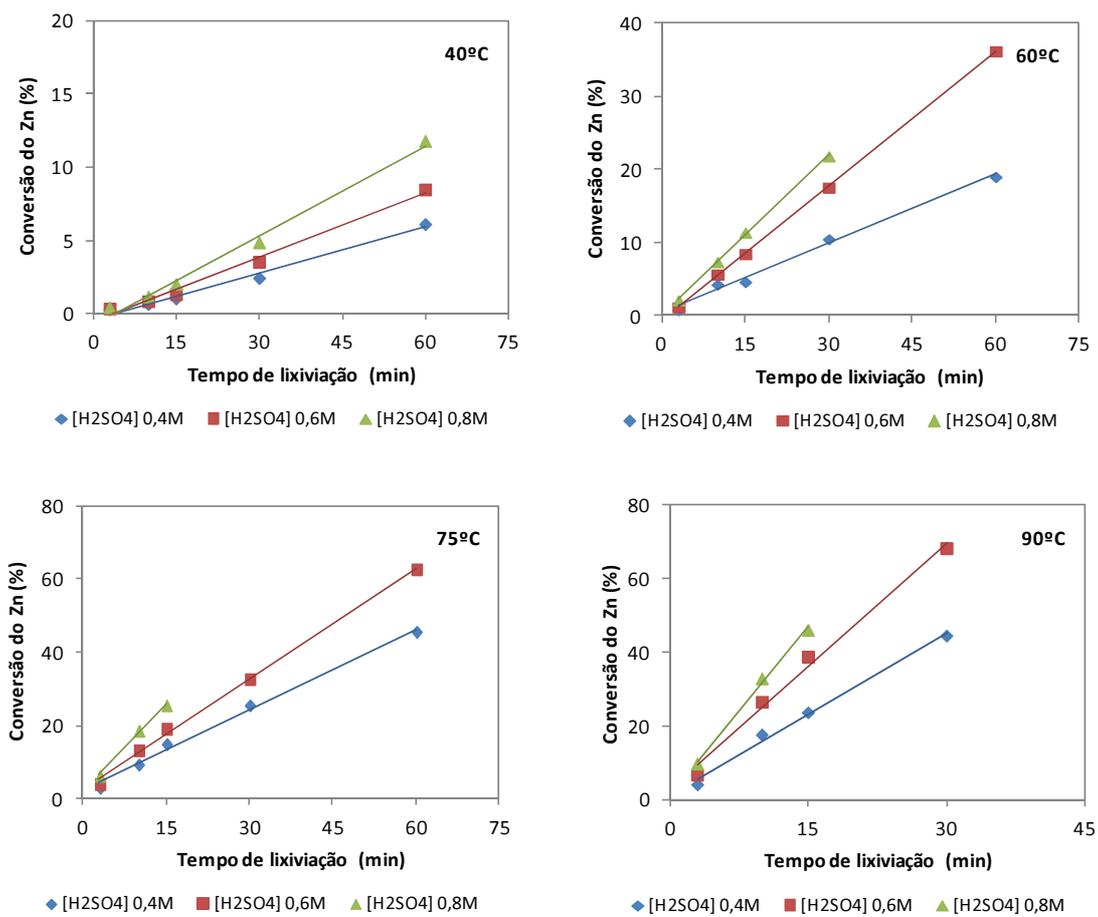


Figura 8.6 - Conversão do zinco nos tempos iniciais da reacção, para as várias temperaturas e concentrações do lixiviante.

Em relação ao ferro efectuou-se o mesmo tipo de tratamento das curvas de conversão em função do tempo (Figura 8.7), verificando-se que se conseguiu igualmente bons ajustes considerando o mesmo número de pontos utilizados no caso do zinco.

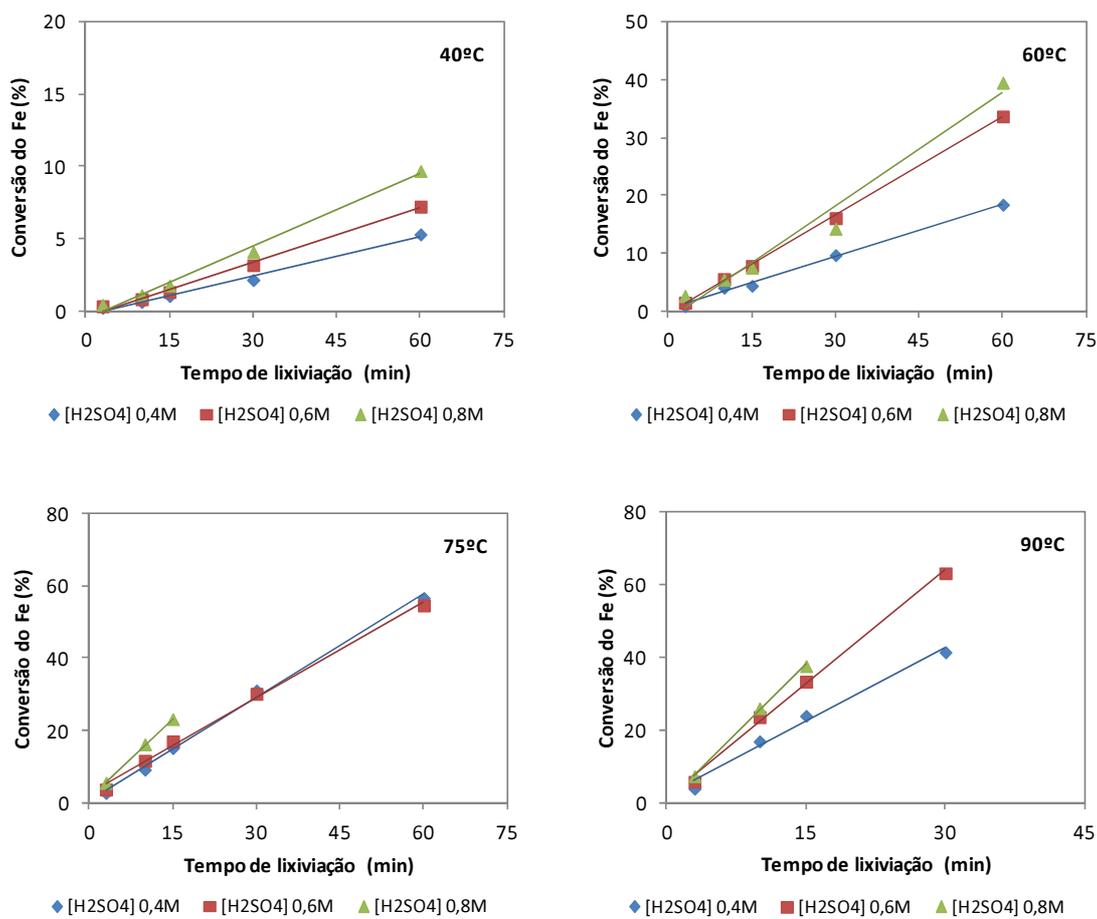


Figura 8.7 - Conversão do ferro nos tempos iniciais da reacção, para as várias temperaturas e concentrações do lixiviante.

Os declives das rectas obtidas, que correspondem aos valores das velocidades iniciais, e os respectivos coeficientes de correlação estão apresentados na Tabela 8.1.

Para ambos os metais, verifica-se que a velocidade inicial da reacção aumenta com a temperatura e com a concentração, o que está de acordo com o observado no estudo da influência desses parâmetros apresentado no Capítulo 6, em que tanto a concentração do lixiviante como a temperatura favoreciam a lixiviação destes metais. Comparando as velocidades iniciais para os dois metais, verifica-se que para as temperaturas mais baixas (40°C e 60°C) a velocidade de lixiviação do zinco é sempre ligeiramente superior à do ferro para todas as concentrações, o mesmo não acontecendo nas temperaturas mais elevadas, onde se notam por vezes inversões neste comportamento. Contudo, os valores das velocidades observadas para os dois metais são da mesma ordem de grandeza, o que se justifica pelo facto de resultarem prevalentemente da reacção de lixiviação da mesma fase sólida.

Tabela 8.1 – Velocidade inicial do processo de lixiviação do zinco e do ferro na “Franklinite” para as várias condições experimentais.

[H ₂ SO ₄] (M)	Temp. (°C)	Zn		Fe	
		(dX/dt) ₀ (min ⁻¹)	Coef. correlação	(dX/dt) ₀ (min ⁻¹)	Coef. correlação
0,4	40	0,105	0,987	0,090	0,991
0,6		0,147	0,989	0,124	0,994
0,8		0,204	0,991	0,165	0,992
0,4	60	0,314	0,992	0,303	0,995
0,6		0,611	1,000	0,562	0,999
0,8		0,727	0,999	0,651	0,974
0,4	75	0,735	0,994	1,058	0,999
0,6		1,006	0,998	0,968	0,995
0,8		1,607	0,996	1,470	0,999
0,4	90	1,464	0,993	1,676	0,995
0,6		2,240	0,991	2,091	0,996
0,8		3,047	0,996	2,527	0,999

Em termos de coeficiente de correlação, obtiveram-se sempre valores iguais ou superiores a 0,99, o que indicia um bom ajuste entre os valores experimentais e a recta traçada.

8.5.1.1.2. Determinação da Ordem de Reacção e da Energia de Activação

A ordem da reacção (n) pode ser obtida através da determinação do declive da representação gráfica da velocidade inicial da reacção em função da concentração do lixiviante, em escala logarítmica de acordo com a seguinte equação,

$$\log \left(\frac{dX}{dt} \right)_0 = \log k_0 + n \log C_{(H_2SO_4)_0} \quad (8.56)$$

em que k_0 é uma constante aparente de velocidade, que pode ser determinada através da ordenada na origem da mesma representação gráfica.

Nas Figuras 8.8 e 8.9 apresentam-se graficamente os resultados da velocidade em função da concentração do lixiviante em escala logarítmica, com base nas conversões calculadas para o zinco e ferro, respectivamente. Na Tabela 8.2 apresentam-se a ordem de reacção e as constantes aparentes obtidas para os dois metais as várias temperaturas testadas.

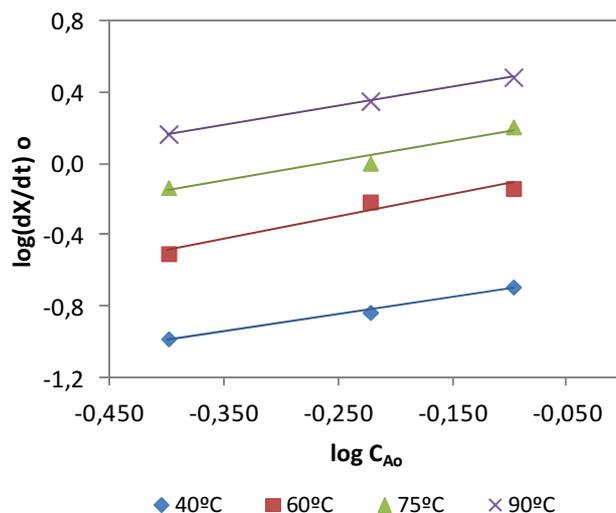


Figura 8.8- Representação logarítmica da velocidade inicial (em min^{-1}) em função da concentração do lixiviante, para determinar a ordem de reacção, a várias temperaturas, com base no zinco.

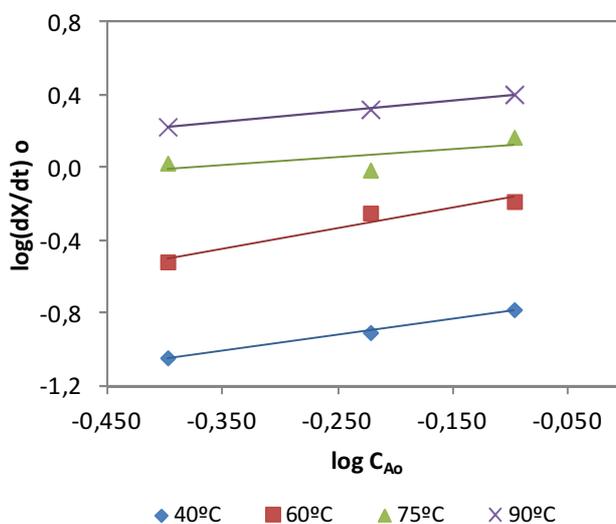


Figura 8.9- Representação logarítmica da velocidade inicial (em min^{-1}) em função da concentração do lixiviante, para determinar a ordem de reacção, a várias temperaturas, com base no ferro.

Tabela 8.2 – Constantes aparentes de velocidade e ordens de reacção, determinadas com base no zinco e no ferro, pelo método das velocidades iniciais.

Temp. (°C)	Zn		Fe	
	Constante aparente k_0 ($\text{mol}^{-n} \text{min}^{-1} \text{dm}^{3n}$)	Ordem de reacção, n	Constante aparente k_0 ($\text{mol}^{-n} \text{min}^{-1} \text{dm}^{3n}$)	Ordem de reacção, n
40	0,248	$0,96 \pm 0,08$	0,198	$0,87 \pm 0,06$
60	1,025	$1,2 \pm 0,3$	0,896	$1,1 \pm 0,3$
75	1,946	$1,1 \pm 0,2$	1,451	$0,4 \pm 0,4$
90	3,852	$1,057 \pm 0,006$	2,861	$0,59 \pm 0,03$

As constantes aparentes da velocidade aumentam em função da temperatura, o que revela que a temperatura favorece a reacção de lixiviação. Comparando as constantes obtidas para os dois metais verifica-se que estas são ligeiramente superiores no caso do zinco, para todas as temperaturas testadas.

Em termos das ordens de reacção, determinadas com base nos rendimentos do zinco, estas variam entre $0,96 \pm 0,08$ e $1,2 \pm 0,3$, o que tendo em conta o erro associado, significa que a ordem do processo de lixiviação do zinco da franklinite não varia com a temperatura, situando-se próxima da unidade. Em relação ao ferro, a ordem parece ser influenciada pela temperatura, sendo próxima de 1 às temperaturas mais baixas e próximo de 0,5 às temperaturas mais altas.

Por aplicação da equação de Arrhenius (expressão 8.18) e após a determinação da constante aparente da reacção para as várias temperaturas é possível determinar a energia de activação e verificar qual o passo controlador do processo de lixiviação do zinco e do ferro presentes na "Franklinite". Nas Figuras 8.10 e 8.11, apresentam-se graficamente o logaritmo da constante aparente em função de $1/T$, e a energia de activação resultante da conversão do zinco e do ferro respectivamente.

Por análise da Figura 8.10, verifica-se uma boa linearidade dos pontos na gama de temperaturas testadas (40°C-90°C), havendo somente um ligeiro desvio a 60°C. Pelo declive da recta ajustada estimou-se que a energia de activação para o zinco é de $12,3 \pm 0,8 \text{ kcalmol}^{-1}$, o que indicia que o controle da reacção de lixiviação do zinco da franklinite é predominantemente de natureza química.

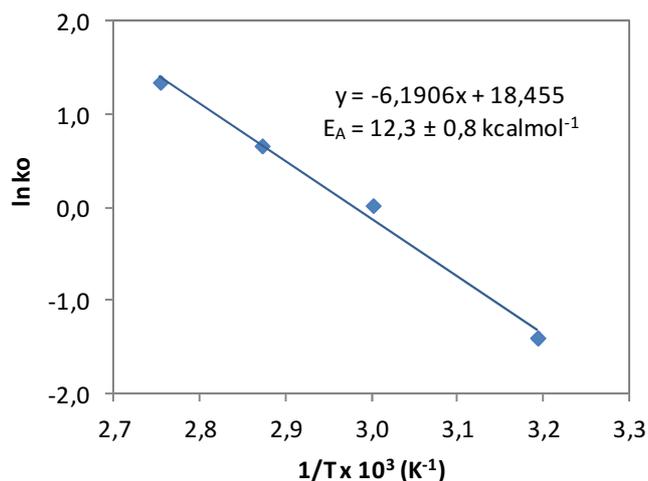


Figura 8.10 - Logaritmo da constante aparente em função de $1/T$, para determinar a energia de activação com base na lixiviação do zinco, pelo método da velocidade inicial.

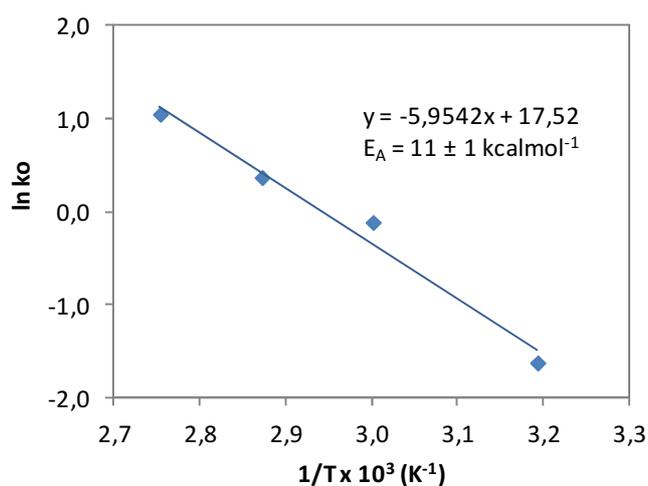


Figura 8.11 - Logaritmo da constante aparente em função de $1/T$, para determinar a energia de activação com base na lixiviação do ferro pelo método da velocidade inicial.

Em relação ao ferro (Figura 8.11), verifica-se uma linearidade semelhante à observada no caso do zinco, existindo igualmente um pequeno desvio a 60°C . A energia de activação é bastante semelhante (à do zinco) situando-se nos $11 \pm 1 \text{ kcalmol}^{-1}$, indicando de novo o passo químico como controlador. Acresce ainda a influência marcante da temperatura e da concentração, factores indicativos de que o passo mais lento seja de facto a reacção química superficial.

Apesar dos valores das energias de activação se situarem na gama de valores correspondente ao controle químico ($E_A > 10 \text{ kcal mol}^{-1}$) em que o passo químico é mais lento que o difusional, não se pode negligenciar uma pequena contribuição do passo difusional uma vez que se verificou no ponto 6.4.4 uma pequena influência da agitação na lixiviação dos metais em causa.

O facto das velocidades iniciais e das energias de activação não serem muito diferentes para o zinco e para o ferro, aliados ao facto dos dois elementos fazerem parte da estrutura da franklinite, indicia que o processo de dissolução dos dois metais é muito semelhante e ocorre praticamente ao mesmo tempo.

8.5.1.2. Aplicação do Modelo Cinético

Nos modelos cinéticos a velocidade de reacção é abordada em termos da dimensão e forma dos grãos das espécies. Por este facto um prévio conhecimento morfológico e estrutural do material antes e após reacção é uma ferramenta importante tanto para definir qual o modelo cinético a aplicar como para confirmar os resultados obtidos no ajuste dos valores experimentais aos modelos testados. Este tipo de modelos são por isso denominados de “geométricos” e são muito aplicados nas reacções metalúrgicas heterogéneas.

No caso concreto da “Franklinite”, durante o seu processo de lixiviação com ácido sulfúrico, ocorre além da dissolução dos metais (nomeadamente do zinco e do ferro), a formação de um produto de reacção sólido (PbSO_4), que pode envolver as partículas de franklinite que estão a ser lixiviadas. Um outro facto relevante foi a observação microscópica de que existem aglomerados de grãos que se mantêm agregados, constituindo esses conjuntos “partículas de maior dimensão”, pelo que se podem admitir fenómenos de difusão interna do lixiviante pelos canais entre os grãos. Deste modo, o modelo aplicado pode ser o da partícula de tamanho decrescente (Shrinking Particle Model – SPM) no caso de grãos soltos, ou o modelo do núcleo por reagir (Shrinking Core Model – SCM) no caso de aglomerados que se mantêm solidários mesmo após terminar a lixiviação, como se pode ver nas imagens da Figura 8.12.

No entanto em termos práticos a escolha entre um destes modelos não se coloca, porque ambos os modelos apresentam os mesmos pressupostos e são regidos pelas mesmas equações de velocidade integradas, para o passo químico.

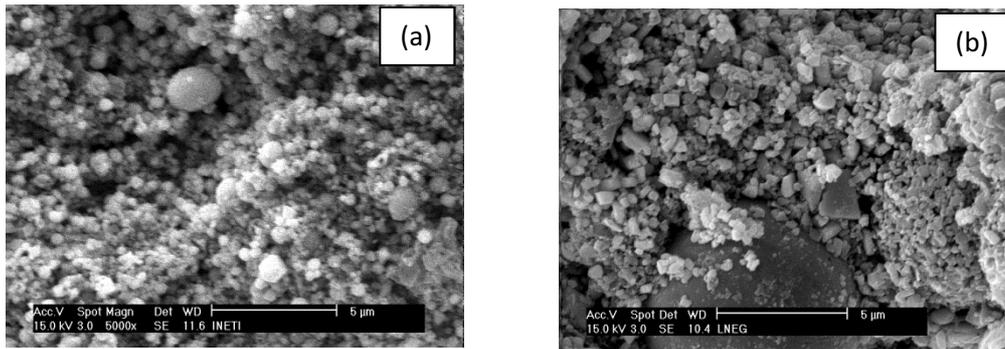


Figura 8.12 – Fotomicrografias obtidas no SEM de alta resolução, com uma ampliação de 5000x do material (a) “Franklinite” (b) resíduo da lixiviação da “Franklinite com menos de 1% em zinco.

Apesar do estudo da cinética pelo método da velocidade inicial indicar que a reacção de lixiviação do zinco e do ferro é controlada pelo passo químico, e da análise morfológica da “Franklinite” indicar que as partículas são maioritariamente tridimensionais e esféricas, aplicar-se-ão as equações de velocidade integradas do modelo para o controlo de natureza química e para o difusional (em camadas porosas). Assim, através da análise dos coeficientes de correlação dos ajustes aos dados experimentais pode determinar-se a importância relativa de cada passo reaccional e comparar os resultados com os obtidos no método anterior (método da velocidade inicial).

Assim tem-se:

- ✓ No caso do processo ser controlado por reacção química, haverá uma relação linear entre o tempo e a função $g_{Fg}(X)$, de acordo com,

$$t = \tau_1 g_{Fg}(X) \quad \text{em que } g_{Fg}(X) = 1 - (1 - X)^{1/Fg} \quad (8.57)$$

em que X é o grau de conversão e Fg pode assumir o valor 1, 2 ou 3.

- ✓ No caso do processo ser controlado por difusão na camada porosa haverá uma relação linear entre o tempo e a função $p_{Fp}(X)$, de acordo com,

$$t = \tau_2 p_{Fp}(X) \quad \text{em que: } p_{Fp}(X) = X^2 \quad \text{para } Fp = 1 \quad (\text{formas achatadas}) \quad (8.58)$$

$$P_{Fp}(X) = X + (1-X)\ln(1-X) \quad \text{para } Fp = 2 \quad (\text{formas alongadas}) \quad (8.59)$$

$$P_{Fp}(X) = (1-3(1-X)^{2/3} + 2(1-X)) \quad \text{para } Fp = 3 \quad (\text{formas tridimensionais}) \quad (8.60)$$

onde o factor de forma F_p é referente à partícula ou pelete, ou seja um agregado de grãos, caso exista, e onde podem eventualmente ocorrer fenómenos de difusão em poros. A utilização das funções g_{Fg} e p_{Fp} é uma forma simplificada de representar as expressões matemáticas que envolvem as conversões X (estas últimas aqui sempre expressas em fracção, ou seja, no intervalo 0-1).

APLICAÇÃO DO MODELO CINÉTICO À LIXIVIAÇÃO DO ZINCO

Na Figura 8.13 apresentam-se graficamente os resultados obtidos com a equação válida para controlo químico, para as três concentrações e quatro temperaturas estudadas, e considerando vários factores de forma.

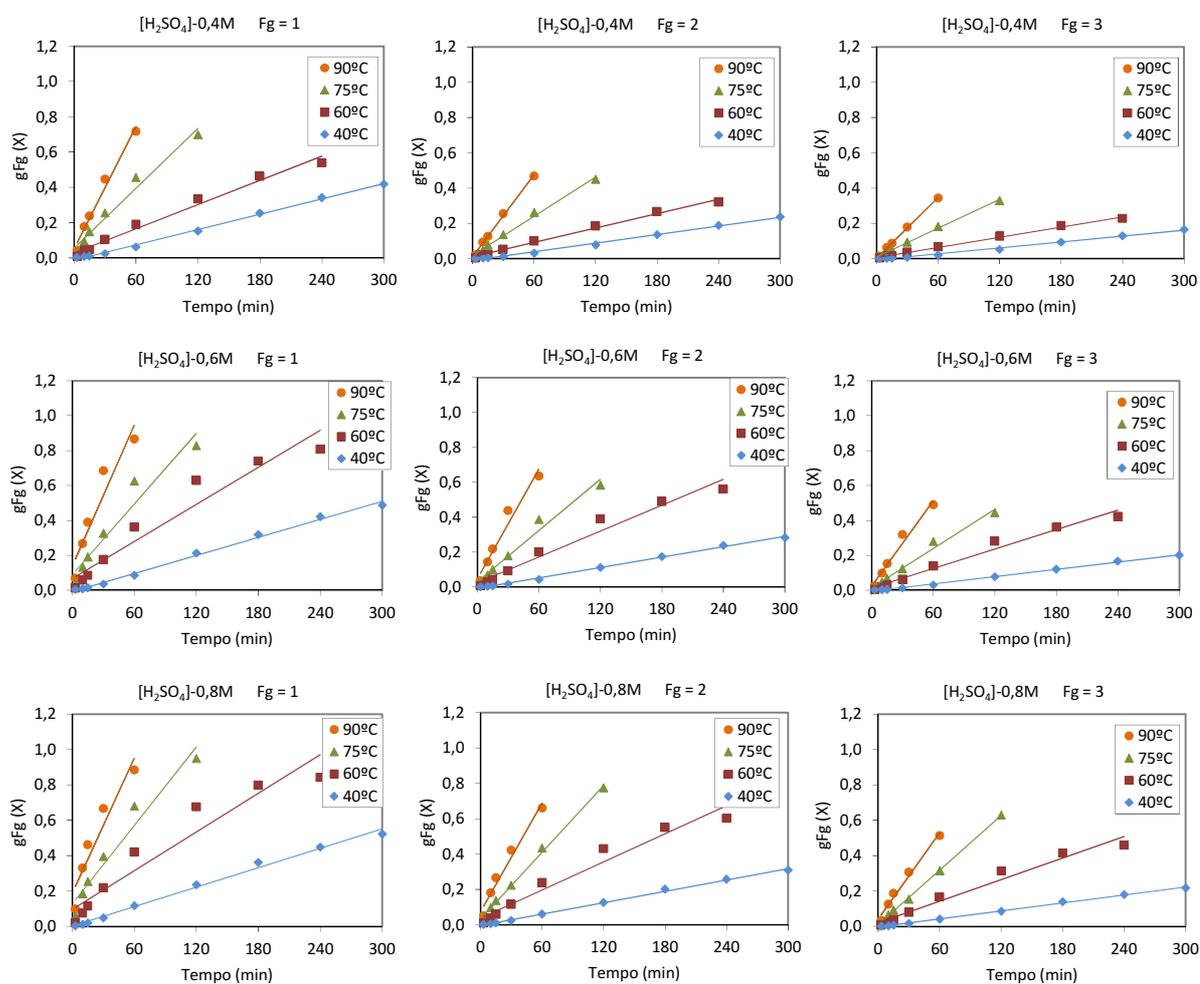


Figura 8.13 - Aplicação do modelo cinético à lixiviação do zinco considerando o controlo químico, para os vários factores de forma.

Na representação gráfica omitem-se os pontos para os tempos mais elevados no caso das temperaturas mais altas, uma vez que nestas condições se atinge mais rapidamente o patamar observado nas curvas de conversão do metal em função do tempo (Figura 8.4), ou seja o processo reaccional deixa de evoluir, e portanto o modelo deixa de ser válido.

Para se poder comparar o grau de linearidade dos vários factores de forma, manteve-se constante o número de pontos considerados para cada temperatura, independentemente da concentração em ácido, ou seja a 40°C aplicou-se a equação da velocidade até aos 300 min, a 60°C aplicou-se até aos 240 min, a 75°C aplicou-se até aos 120 min e a 90°C até aos 60 min.

Por análise das representações gráficas apresentadas na Figura 8.13, verifica-se, de uma maneira geral, uma linearidade dos resultados bastante razoável, comprovando que o passo de natureza química deve ser bastante relevante para este caso.

Para os factores de forma 1 e 2, verifica-se que o ajuste piora à medida que a concentração do lixiviante aumenta, sendo os desvios mais notórios no caso das temperaturas mais altas. Pelo contrário para o factor de forma 3 o ajuste obtido é sempre bom independentemente das condições testadas, o que revela que as partículas apresentam uma forma tridimensional esférica, facto que foi confirmado na análise morfológica.

A aplicação do modelo difusional em camadas porosas, para os três factores de forma em todas as condições de concentração de lixiviante e temperatura testadas, apresenta-se na Figura 8.14.

De uma maneira geral verifica-se que o ajuste da função aos valores experimentais é inferior ao obtido no caso do controlo por reacção química, verificando-se mesmo situações em que os valores se ajustariam melhor a uma curva ligeiramente sigmoideal (tendo na parte inicial a concavidade virada para cima) do que a uma recta. Este facto verifica-se principalmente para os primeiros tempos (até 30 min) e para as concentrações mais baixas.

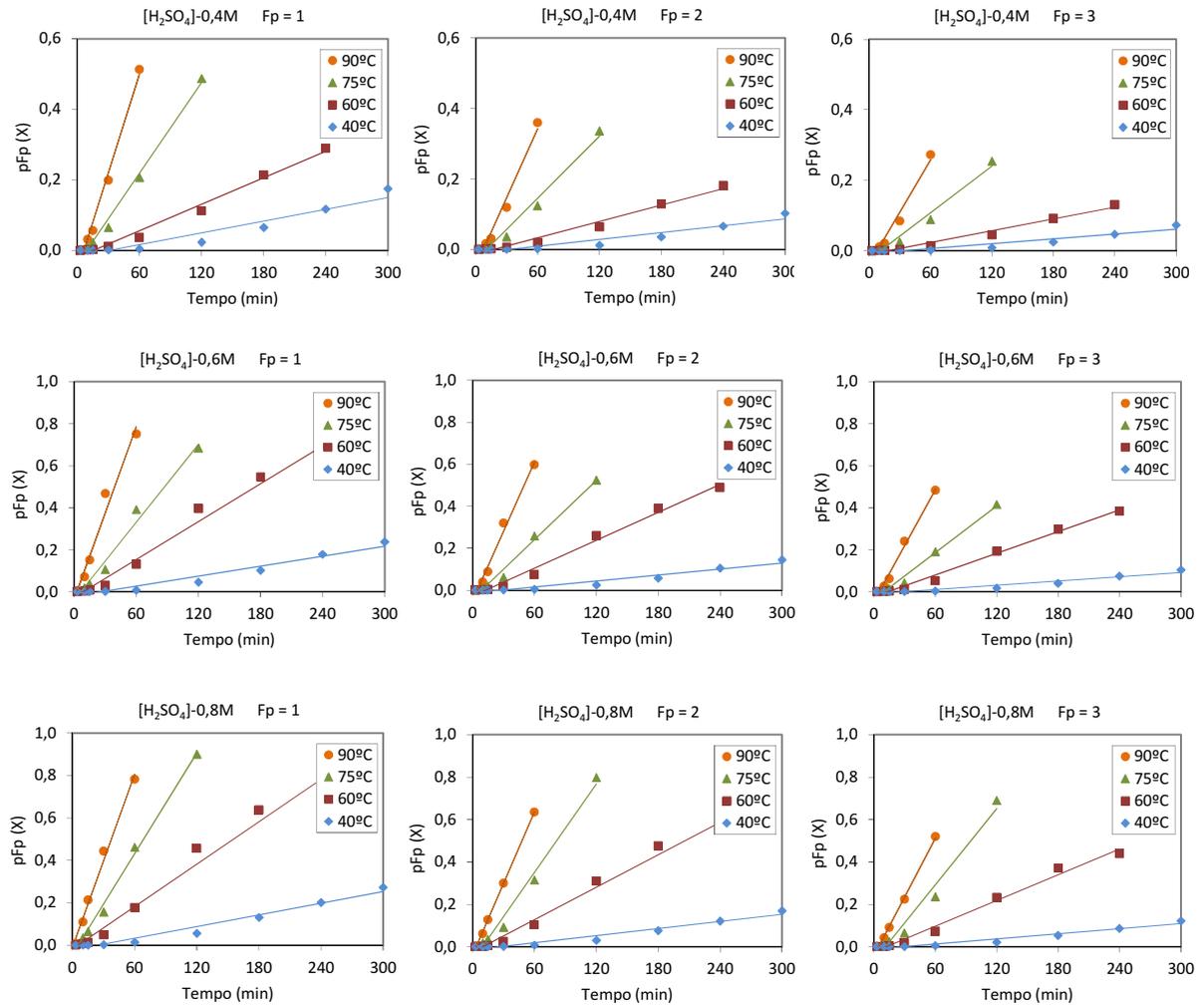


Figura 8.14- Aplicação do modelo cinético à lixiviação do zinco referente ao controlo difusional para os vários factores de forma.

Na Tabela 8.3 são apresentados os coeficientes de correlação das regressões lineares ajustadas aos dados experimentais, nos casos de controlo químico e por difusão na camada porosa.

A análise dos valores obtidos confirma que praticamente em todos os casos os coeficientes de correlação referentes ao controlo químico são superiores aos obtidos para o controlo difusional, comprovando quantitativamente a análise já efectuada visualmente nos gráficos.

Em termos do factor de forma o que apresenta melhores coeficientes de correlação é o factor de forma 3, apresentando para a maioria dos casos valores superiores a 0,99.

Tabela 8.3 – Coeficientes de correlação dos ajustes das regressões lineares aplicadas aos resultados experimentais do zinco, das funções $g_{Fg}(X)$ e $p_{Fp}(X)$, em função do tempo.

[H ₂ SO ₄] (M)	Temp. (°C)	Coeficientes de correlação					
		$g_{Fg}(X)$ vs. t			$p_{Fp}(X)$ vs. t		
		$F_g = 1$	$F_g = 2$	$F_g = 3$	$F_p = 1$	$F_p = 2$	$F_p = 3$
0,4	40	0,9973	0,9957	0,9947	0,9297	0,9179	0,9134
	60	0,9836	0,9926	0,9948	0,9859	0,9789	0,9758
	75	0,9937	0,9981	0,9988	0,9908	0,9803	0,975
	90	0,9808	0,9967	0,9989	0,9871	0,9742	0,9681
0,6	40	0,9952	0,9972	0,9973	0,9572	0,9464	0,9421
	60	0,9373	0,9692	0,9778	0,9029	0,9893	0,99
	75	0,9389	0,9754	0,9841	0,9835	0,9874	0,9851
	90	0,9006	0,9585	0,9729	0,972	0,9869	0,9894
0,8	40	0,993	0,9976	0,9983	0,9693	0,9588	0,9967
	60	0,9043	0,9607	0,9709	0,9751	0,9849	0,9726
	75	0,9217	0,9605	0,9993	0,9951	0,9849	0,987
	90	0,8986	0,9689	0,9836	0,9903	0,9991	0,9545

APLICAÇÃO DO MODELO CINÉTICO À LIXIVIAÇÃO DO FERRO

O mesmo estudo efectuado para o caso da lixiviação do zinco foi realizado para o ferro, apresentando-se na Figura 8.15 os resultados da aplicação do modelo ao controlo por reacção química.

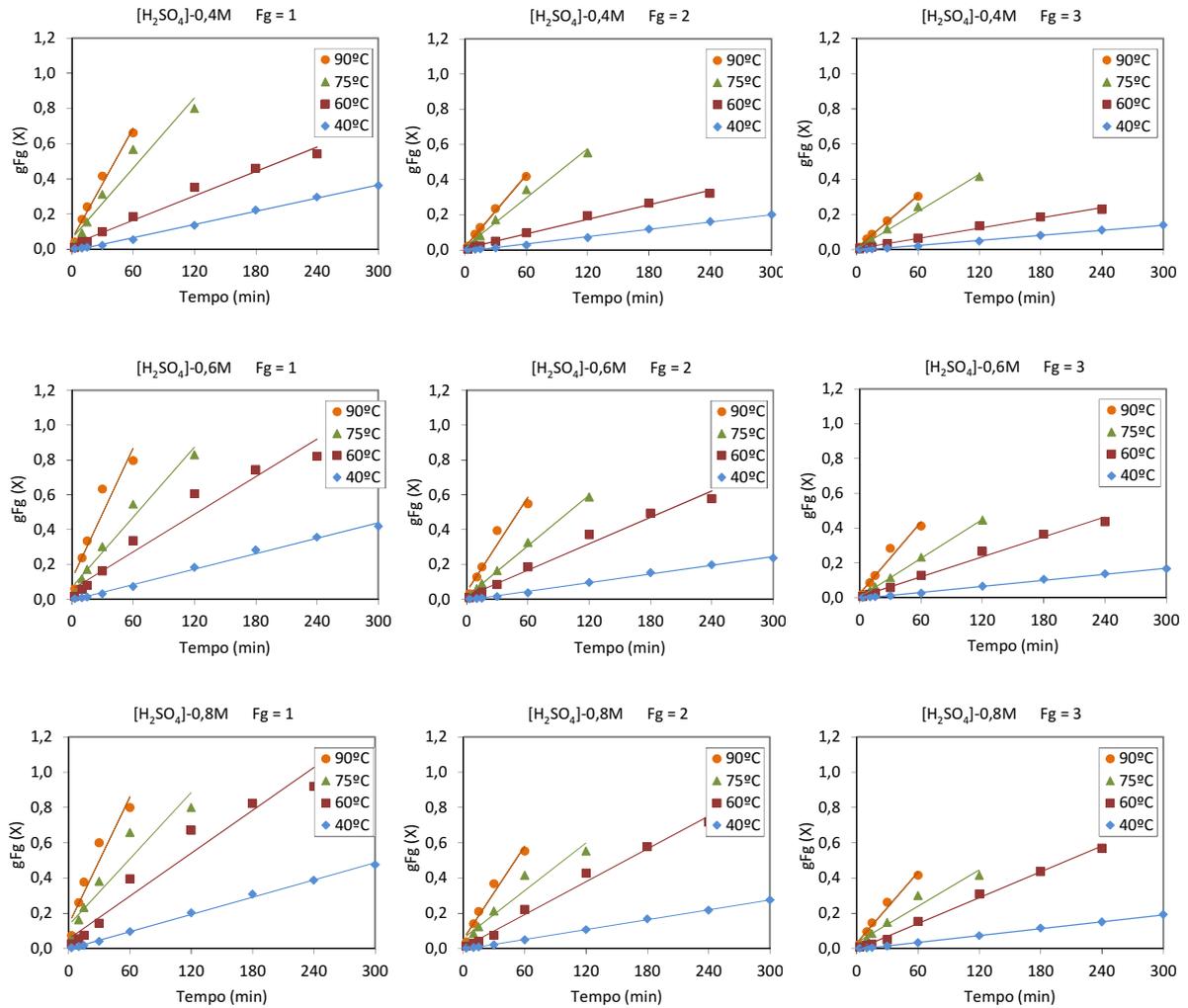


Figura 8.15 - Aplicação do modelo cinético à lixiviação do ferro referente ao controlo químico para os vários factores de forma.

Tal como aconteceu no caso do zinco também para o ferro se verifica que os ajustes aos valores experimentais são consideravelmente melhores para o factor de forma 3. Neste caso verifica-se uma boa linearidade da função $g_{Fg}(X)$ em função do tempo para praticamente todas as condições experimentais testadas.

O factor de forma que apresenta um pior ajuste é o correspondente às formas achatadas (*Fg* 1).

Em termos do controlo por difusão, a aplicação do modelo para a lixiviação do ferro encontra-se representada na Figura 8.16.

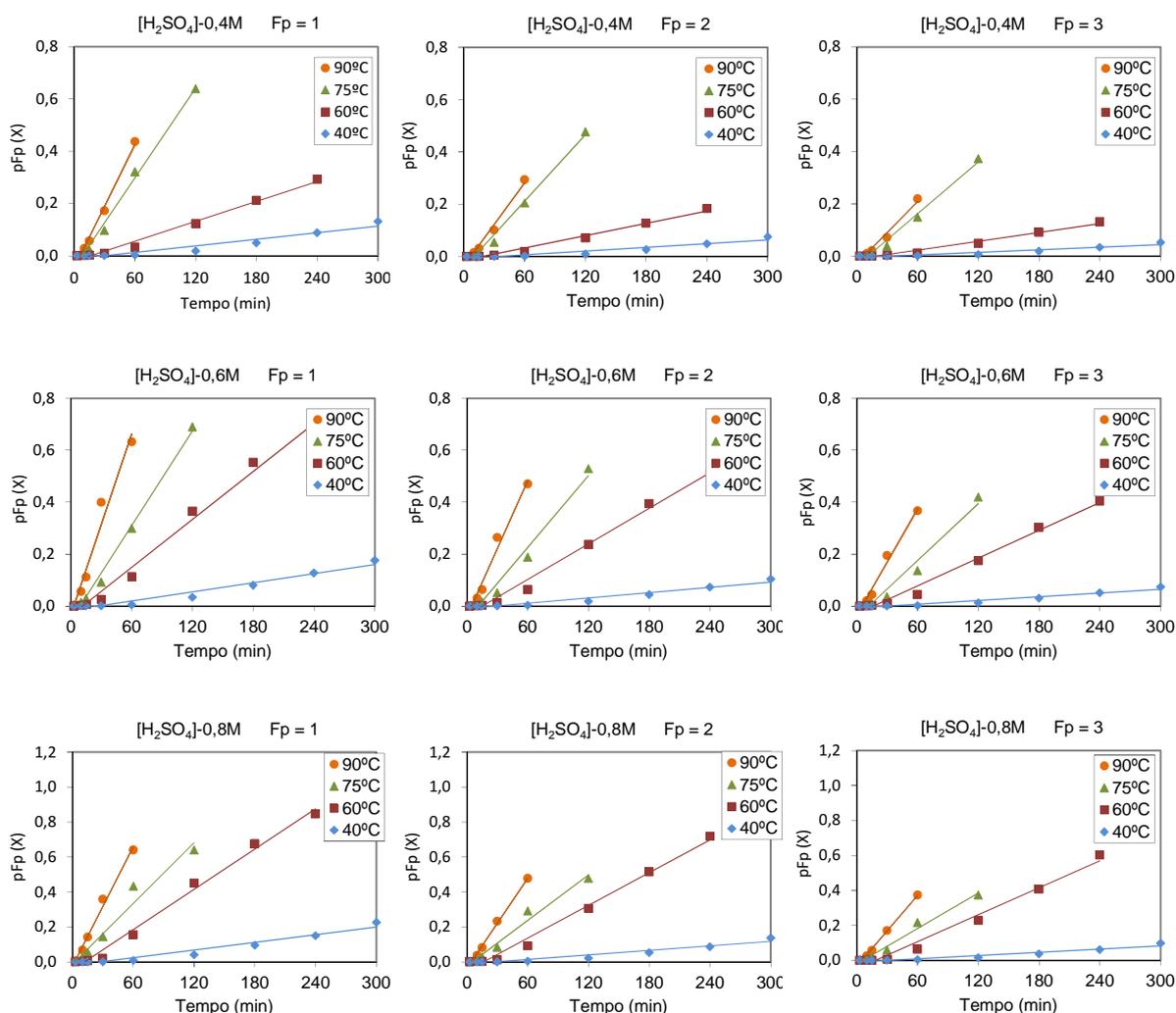


Figura 8.16 - Aplicação do modelo cinético à lixiviação do ferro referente ao controlo difusional para os vários factores de forma.

No caso da aplicação do modelo referente ao controlo por difusão na camada porosa, não se obtêm bons ajustes para os tempos iniciais, sendo este fenómeno mais significativo para a concentração mais baixa, em que a evolução da conversão do ferro em função do tempo é mais lenta do que para as concentrações mais elevadas.

Todas estas observações são confirmadas pelos coeficientes de correlação das rectas ajustadas aos valores experimentais (Tabela 8.4), em que se verifica que os valores correspondentes ao controlo químico são mais elevados do que os obtidos no caso do controlo por difusão.

O factor de forma 3 é aquele que apresenta melhores coeficientes de correlação, todos eles superiores a 0,99.

Deste modo, tal como observado para o caso do zinco, os modelos aplicados ao ferro confirmam que a lixiviação da franklinite é controlada pela reacção química e que factor de forma 3, correspondente a formas esféricas, é o que melhor representa a geometria da reacção.

Tabela 8.4 – Coeficientes de correlação dos ajustes das regressões lineares aplicadas aos resultados experimentais do ferro, das funções $g_{Fg}(X)$ e $p_{Fp}(X)$, em função do tempo.

[H ₂ SO ₄] (M)	Temp. (°C)	Coeficientes de correlação					
		$g_{Fg}(X)$ vs. t			$p_{Fp}(X)$ vs. t		
		$F_g = 1$	$F_g = 2$	$F_g = 3$	$F_p = 1$	$F_p = 2$	$F_p = 3$
0,4	40	0,9974	0,9965	0,9959	0,9336	0,924	0,9204
	60	0,9816	0,9910	0,9934	0,9881	0,9823	0,9789
	75	0,9524	0,9843	0,9912	0,9921	0,9883	0,9940
	90	0,976	0,9934	0,9967	0,9803	0,9795	0,9870
0,6	40	0,9943	0,9966	0,9970	0,9618	0,9534	0,9502
	60	0,9543	0,9823	0,9890	0,9883	0,9891	0,987
	75	0,9746	0,9972	0,9970	0,9912	0,9764	0,8427
	90	0,9025	0,9469	0,9590	0,9662	0,9795	0,9829
0,8	40	0,9977	0,9993	0,9992	0,9542	0,9411	0,9359
	60	0,9523	0,9898	0,9963	0,9906	0,9889	0,9816
	75	0,9719	0,9975	0,9842	0,9936	0,9636	0,9392
	90	0,9415	0,9862	0,9943	0,9978	0,9929	0,9870

ENERGIA DE ACTIVAÇÃO E ORDEM DE REACÇÃO PARA O PASSO QUÍMICO

Tendo verificado que o processo de lixiviação do zinco e do ferro na franklinite é controlado pela reacção química, é possível estimar a energia de activação, através da determinação das constantes aparentes de velocidade a várias temperaturas, pelos declives lineares entre a função $g_{Fg}(X)$ e o tempo e pela aplicação da equação de Arrhenius, para o factor de forma 3. Para estimar as constantes aparentes, K_R , utiliza-se a expressão,

$$t/\tau = g_{Fg}(X) \quad \text{ou seja,} \quad g_{Fg}(X) = 1 - (1-X)^{1/Fg} = k_R t \quad (8.61)$$

onde K_R é expressa pelo inverso da equação (8.25).

Na Tabela 8.5 apresentam-se as constantes aparentes de velocidade, considerando o factor de forma 3, calculadas para o zinco e para o ferro para as várias temperaturas e concentrações de ácido, e nas Figuras 8.17 e 8.18 os respectivos gráficos com a representação da equação de Arrhenius.

Tabela 8.5 – Constantes aparentes de velocidade a várias temperaturas para o passo químico da lixiviação do zinco e do ferro na franklinite, considerando o factor de forma $F_g=3$.

Temperatura (°C)	Constante aparente, K_R (min ⁻¹)					
	Zn			Fe		
	0,4 M	0,4 M	0,4 M	0,4 M	0,6 M	0,8 M
40	0,0006	0,0007	0,0008	0,0005	0,0006	0,0007
60	0,0010	0,0019	0,0020	0,0010	0,0019	0,0024
75	0,0030	0,0037	0,0052	0,0035	0,0037	0,0065
90	0,0057	0,0082	0,0081	0,0050	0,0069	0,0077

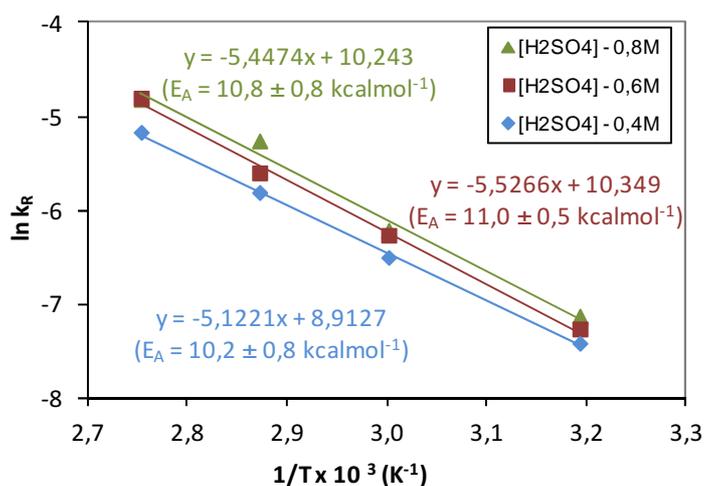


Figura 8.17 - Logaritmo da constante aparente em função de $1/T$, para determinar a energia de activação com base na lixiviação do zinco, para as várias concentrações de lixiviante.

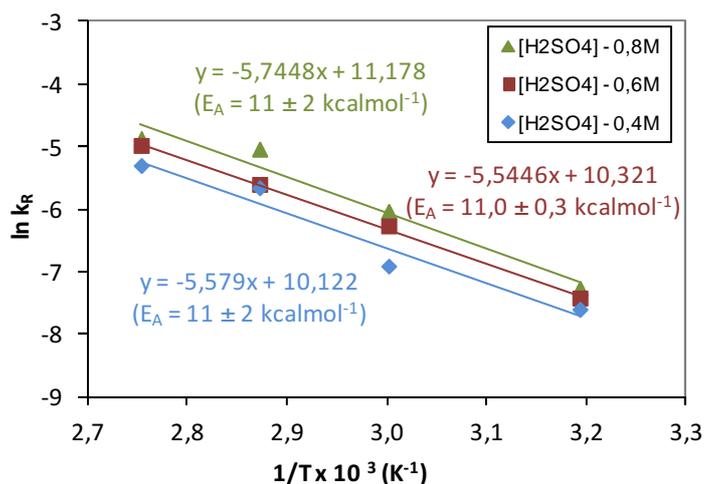


Figura 8.18 - Logaritmo da constante aparente em função de $1/T$, para determinar a energia de activação com base na lixiviação do ferro, para as várias concentrações de lixiviante.

Como seria de esperar para processos com uma forte influência da concentração do lixiviante e da temperatura, como é o caso dos processos controlados por reacção química, verifica-se uma relação directa dos valores das constantes aparente de velocidade obtidas para os dois metais em estudo com a concentração do lixiviante e com a temperatura.

Em termos de energia de activação calculada com base no zinco, não se verificam diferenças para as três concentrações, variando esta entre $10,2 \pm 0,8$ kcalmol⁻¹ e $11,0 \pm 0,5$ kcalmol⁻¹. Apesar das energias obtidas corresponderem a valores correspondentes ao controlo do passo químico, o facto de estarem muito próximas do limite inferior (10 kcalmol⁻¹), pode indiciar uma certa influência de fenómenos difusionais.

Comparando os valores das E_A obtidas pelo método do modelo cinético com o da velocidade inicial verifica-se uma boa concordância tanto para o ferro (11 ± 2 kcalmol⁻¹ e 11 ± 1 kcalmol⁻¹ respectivamente) como para o zinco (variando entre $10,2 \pm 0,8$ e $11,0 \pm 0,5$ kcalmol⁻¹ no modelo cinético e $12,3 \pm 0,8$ kcalmol⁻¹ no método da velocidade inicial).

A ordem da reacção pode ser determinada para o modelo cinético, a partir das constantes aparentes determinadas para cada temperatura e concentração do lixiviante, através da equação que relaciona a constante aparente com a concentração na forma logarítmica.

$$\log k_R = \log cte + n \log C_A \quad (8.62)$$

Nas Figuras 8.19 e 8.20 representa-se logaritmicamente k_R em função da $[H_2SO_4]$ para os dois metais em estudo, e na Tabela 8.6 apresentam-se as ordens de reacção obtidas através do declive das rectas.

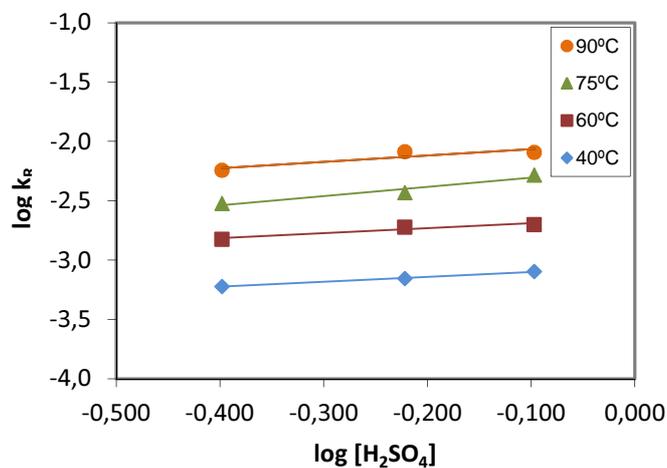


Figura 8.19 - Representação logarítmica para o cálculo das ordens de reacção com base no zinco.

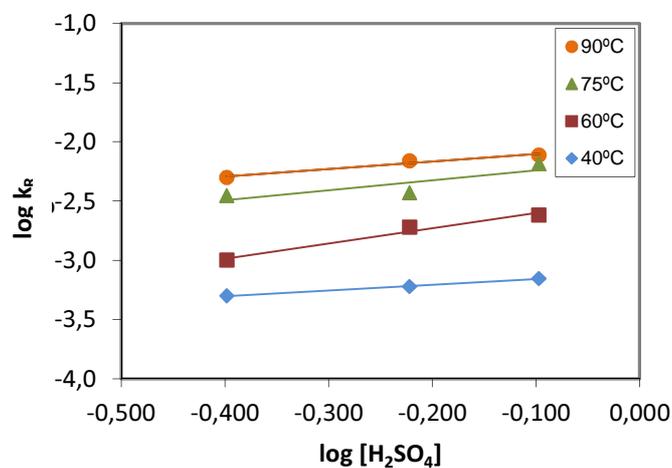


Figura 8.20 - Representação logarítmica para o cálculo das ordens de reacção com base no ferro.

Tabela 8.6 – Valores obtidos para as ordens de reacção e energias de activação, considerando o factor de forma $F_g=3$, para várias condições experimentais.

Temperatura (°C)	Ordem de reacção, n	
	Zn	Fe
40	0,41 ± 0,02	0,48 ± 0,02
60	0,4 ± 0,1	1,3 ± 0,2
75	0,8 ± 0,2	0,8 ± 0,5
90	0,5 ± 0,3	0,7 ± 0,1

A ordem de reacção determinada para a lixiviação do zinco situa-se entre $0,41 \pm 0,02$ e $0,8 \pm 0,2$. No caso do ferro as ordens de reacção são um pouco superiores às obtidas para o zinco, obtendo-se um valor afastado dos outros, a 60°C , que poderá atribuir a erros experimentais. Em termos gerais, podem-se considerar as ordens obtidas mais próximas de 0,5 do que de 1,0. Recorde-se que pelo método das velocidades iniciais, se havia determinado valores de n próximos de 1 para ambos os metais, facto que poderá estar relacionado com a metodologia usada (velocidades expressas no início da reacção). Poderá efectivamente haver uma alteração entre o mecanismo no início do processo e no decorrer do mesmo, nomeadamente no que respeita à alteração de estados de oxidação (p.ex. do ferro) e que levam a alterações entre o número de moléculas de ácido que participam em cada passo reaccional. Uma avaliação mais profunda destes factos obrigaria a um estudo mecanicista desta reacção e uma experimentação diferente e adequada a esse objectivo concreto, que está fora do âmbito dos objectivos deste trabalho.

Os estudos cinéticos realizados à lixiviação do zinco e do ferro da “Franklinite” revelaram que para ambos os metais o passo de natureza química constitui a resistência controladora do processo reactivo. Assim a equação matemática que descreve o processo é a uma simplificação da expressão (8.54), em que a velocidade total corresponde à velocidade do passo químico (expressão 8.57).

Com o conhecimento do modelo cinético que descreve o processo de lixiviação, do factor de forma e dos parâmetros cinéticos mais relevantes, é possível verificar a adequabilidade do modelo aos valores experimentais. Para isso, é necessário determinar os valores de τ (tempo correspondente à conversão total) para cada par de valores de concentração – temperatura.

Essa determinação pode ser efectuada recorrendo a um método numérico, utilizando os valores da conversão e do tempo t , para cada ensaio, pelo método constituído pelos seguintes passos:

- (1) Atribuir um valor arbitrário a τ
- (2) Aplicar a expressão $\tau (1-(1-X)^{1/3})$ para cada grupo (tempo de ensaio, temperatura e concentração), e determinar o valor de t
- (3) Definir o valor da soma de quadrados dos desvios, entre os valores experimentais e estimados do tempo, $SQD = \sum (t_{exp} - t)^2$
- (4) Aplicar a ferramenta do Excel “Solver”, para ajustar o parâmetro τ , de modo a garantir que a soma dos quadrados dos desvios, SQD , seja mínima, ou seja até que os critérios de convergência sejam verificados.

Na Tabela 8.7 apresentam-se os tempos de conversão total (τ) do zinco e do ferro (para cada um dos ensaios) e os respectivos coeficientes de correlação do ajuste entre os valores experimentais e o modelo (Figura 8.21 e 8.22), dados por $(SQ_{regr}/SQ_{total})^{1/2}$.

Tabela 8.7 - Valores estimados do tempo de conversão total (τ) e coeficientes de correlação dos ensaios de lixiviação do zinco e do ferro.

Elemento	Temperatura (°C)	τ (h)			Coeficiente de correlação		
		0,4 M	0,6 M	0,8 M	0,4 M	0,6 M	0,8 M
Zinco	40	31,3	24,9	22,5	0,994	0,997	0,999
	60	17,1	7,8	6,8	0,997	0,995	0,995
	75	6,5	4,6	3,2	0,989	0,990	0,984
	90	3,4	1,9	1,8	0,984	0,983	0,979
Ferro	40	36,8	29,8	26,2	0,995	0,997	0,999
	60	17,1	8,0	6,7	0,996	0,998	0,997
	75	5,2	4,9	5,0	0,989	0,992	0,951
	90	3,8	2,2	2,2	0,984	0,974	0,978

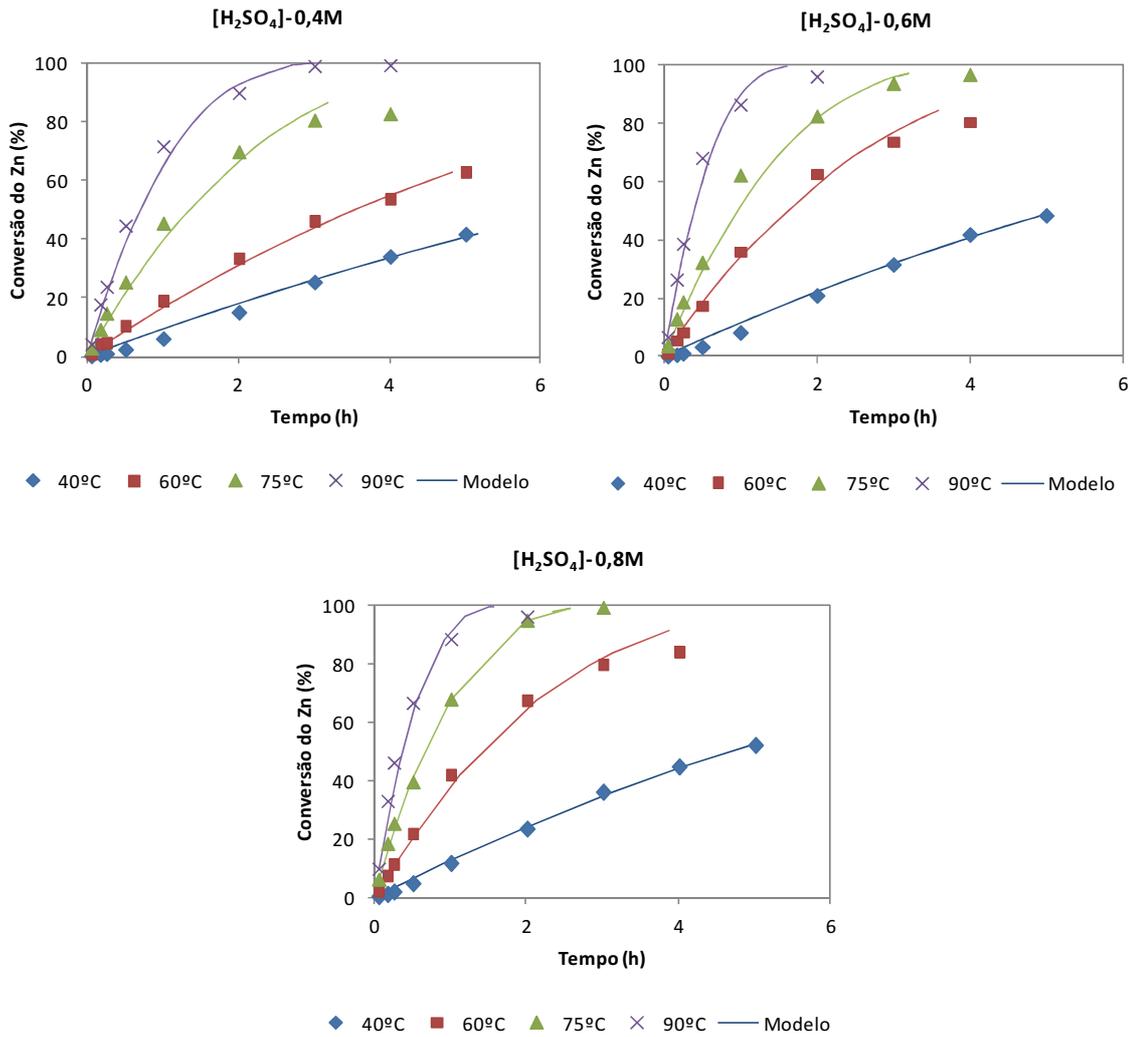


Figura 8.21 - Comparação entre os valores experimentais e os estimados pelo modelo da lixiviação do zinco da “Franklinite”.

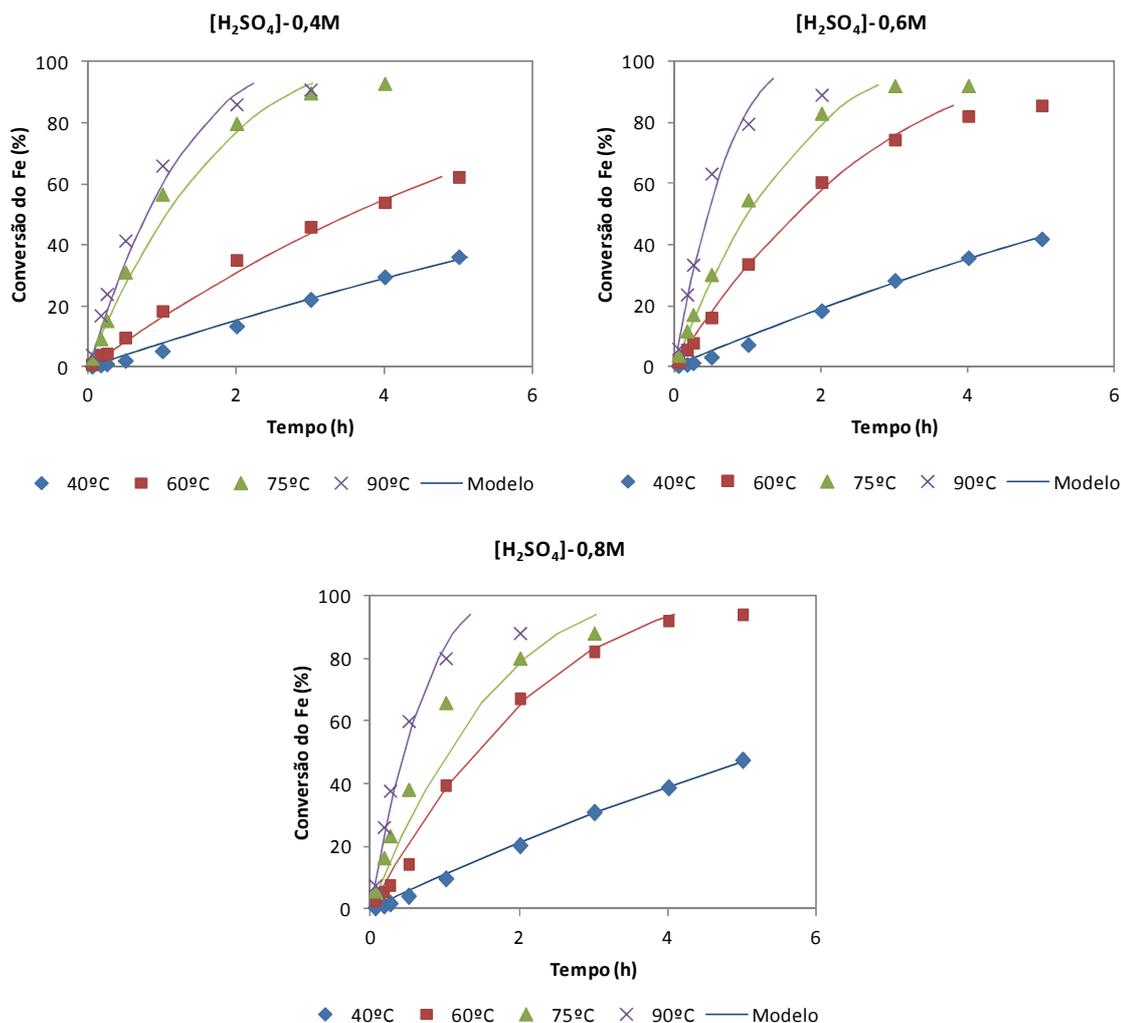


Figura 8.22 - Comparação entre os valores experimentais e os estimados pelo modelo da lixiviação do ferro da “Franklinite”.

Por análise do tempo de conversão total, verifica-se que este diminui à medida que a concentração e a temperatura aumentam, o que está de acordo com o esperado, uma vez que estes dois factores favorecem a reacção de lixiviação. Em termos das curvas de conversão (Figura 8.21 e 8.22), verifica-se que de um modo geral os modelos desenvolvidos descrevem bem o processo reaccional, tendo-se obtido bons ajustes em relação aos dados experimentais. Os casos em que se obtiveram coeficientes ligeiramente inferiores a 0,99 correspondem às concentrações e temperaturas mais elevadas, em que rapidamente se atingiu um patamar de conversão.

8.5.1.2.1. Determinação de um Modelo Cinético Global para a Lixiviação da “Franklinite”

A metodologia utilizada permitiu obter as equações do modelo cinético para cada um dos ensaios efectuados (para cada valor de temperatura e concentração), considerando como dados de partida, em cada caso, só o tempo e a conversão dos metais. No entanto, para complementar o trabalho efectuado considerou-se importante obter uma equação geral do modelo cinético que reflita as variáveis processuais: concentração do lixiviante e temperatura. Deste modo, considerando só o passo químico e reformulando a equação (8.57), obtém-se uma nova expressão que inclui a energia de activação do passo reaccional (E_{Ar}) e um novo parâmetro do modelo (Γ_g):

$$t = \frac{\Gamma_g}{C_A^n \exp\left(-\frac{E_{Ar}}{RT}\right)} g_{Fg}(X) \quad (8.63)$$

que se relaciona com o τ_g através da expressão,

$$\tau_g = \frac{\Gamma_g}{C_A^n \exp\left(-\frac{E_{Ar}}{RT}\right)} \quad (8.64)$$

Esta nova representação do modelo possibilita que o método de ajuste seja efectuado a ensaios realizados em várias condições experimentais, permitindo deste modo estimar só um conjunto de parâmetros e obter uma única equação matemática que descreva o modelo cinético de lixiviação em toda a gama experimental testada, para o zinco e para o ferro.

Para o cálculo dos parâmetros Γ_g e E_{Ar} , consideraram-se os resultados dos ensaios realizados com 3 concentrações de lixiviante (0,4 M, 0,6 M e 0,8 M) a 4 temperaturas (40°C, 60°C, 75°C e 90°C), e diversos tempos, num total de 88 pontos (C_A , T, t) para cada metal. De salientar que apesar de se conhecerem os valores das energias de activação, optou-se por considera-las como parâmetros desconhecidos, e assim poder comparar os valores obtidos com os calculados anteriormente. Em relação à ordem considerou-se a média das obtidas anteriormente (0,53 para o zinco e 0,66 para o ferro), de modo a simplificar o método iterativo de cálculo.

Tal como na estimativa anterior, assumiu-se um valor arbitrário para os parâmetros Γ_g e E_{Ar} , e calculou-se o valor de t pela expressão (8.63) para cada conjunto (C_A , T, X), definiu-se o valor da soma de quadrados dos desvios, entre os valores experimentais e estimados no tempo, e pela utilização do “solver” do Excel determinou-se o valor dos parâmetros quando o valor do SQD era mínimo, os quais se encontram apresentados na Tabela 8.8.

Tabela 8.8 – Parâmetros do modelo de lixiviação do zinco e ferro da “Franklinite”.

Elemento	Parâmetros	
	Γ_g (mol ⁿ L ⁿ h)	E_{Ar} (kcal mol ⁻¹)
Zinco	$4,25 \times 10^{-7}$	11,0
Ferro	$2,34 \times 10^{-7}$	11,4

Por análise das energias de activação estimadas para os dois metais, verifica-se que não diferem muito uma da outra (11 e 11,4 kcalmol⁻¹ para o zinco e ferro respectivamente). Os valores obtidos estão de acordo com o esperado, uma vez que a energia de activação determinada se refere à espécie (partícula) que contém o metal, e neste caso tanto o zinco como o ferro provêm da franklinite (ZnOFe₂O₃). Existe algum ferro alocado à magnetite, no entanto pode considerar-se que este não interferiu no processo uma vez que se verificou através dos rendimentos de lixiviação do ferro e do difractograma do resíduo final (Figura 8.5 e 6.21 respectivamente) que o ferro presente nessa espécie não foi lixiviado. Em termos do parâmetro Γ_g verifica-se que estes também não diferem muito, sendo da mesma ordem de grandeza para os dois metais.

Comparando as energias de activação obtidas pelos vários métodos (Tabela 8.9) verifica-se que são praticamente iguais tanto para o zinco, como para o ferro, o que corrobora a ideia de que neste caso não existe interferência da parte de difusão na camada porosa, sendo o processo de lixiviação da “Franklinite” controlado pelo passo químico.

Tabela 8.9 - Energias de activação da lixiviação do zinco e ferro estimadas por vários métodos.

Elemento	E_A (kcal mol ⁻¹)		
	Velocidade inicial	Modelos (*)	Modelo cinético global
Zinco	12,3	10,2 – 11,0	11,0
Ferro	11	11	11,4

(*) para cada condição experimental individualmente.

Deste modo as equações matemáticas para o modelo cinético global da lixiviação dos metais da “Franklinite”, podem expressar-se do seguinte modo:

$$t = \frac{4,25 \times 10^{-7}}{C_A^{0,53} \exp\left(-\frac{11,0}{RT}\right)} g_{Fg}(X) \quad (\text{para o zinco}) \quad (8.65)$$

$$t = \frac{2,34 \times 10^{-7}}{C_A^{0,66} \exp\left(-\frac{11,4}{RT}\right)} g_{Fg}(X) \quad (\text{para o ferro}) \quad (8.66)$$

Utilizando estas equações gerais pode analisar-se a adequação do modelo aos valores experimentais, através da sua representação gráfica e dos coeficientes de correlação dos ajustes.

Nas Figuras 8.23 e 8.24 apresenta-se a comparação entre os valores experimentais e os estimados por aplicação do modelo cinético global para o zinco e para o ferro, respectivamente, e na Tabela 8.10 os respectivos coeficientes de correlação do modelo face aos dados experimentais.

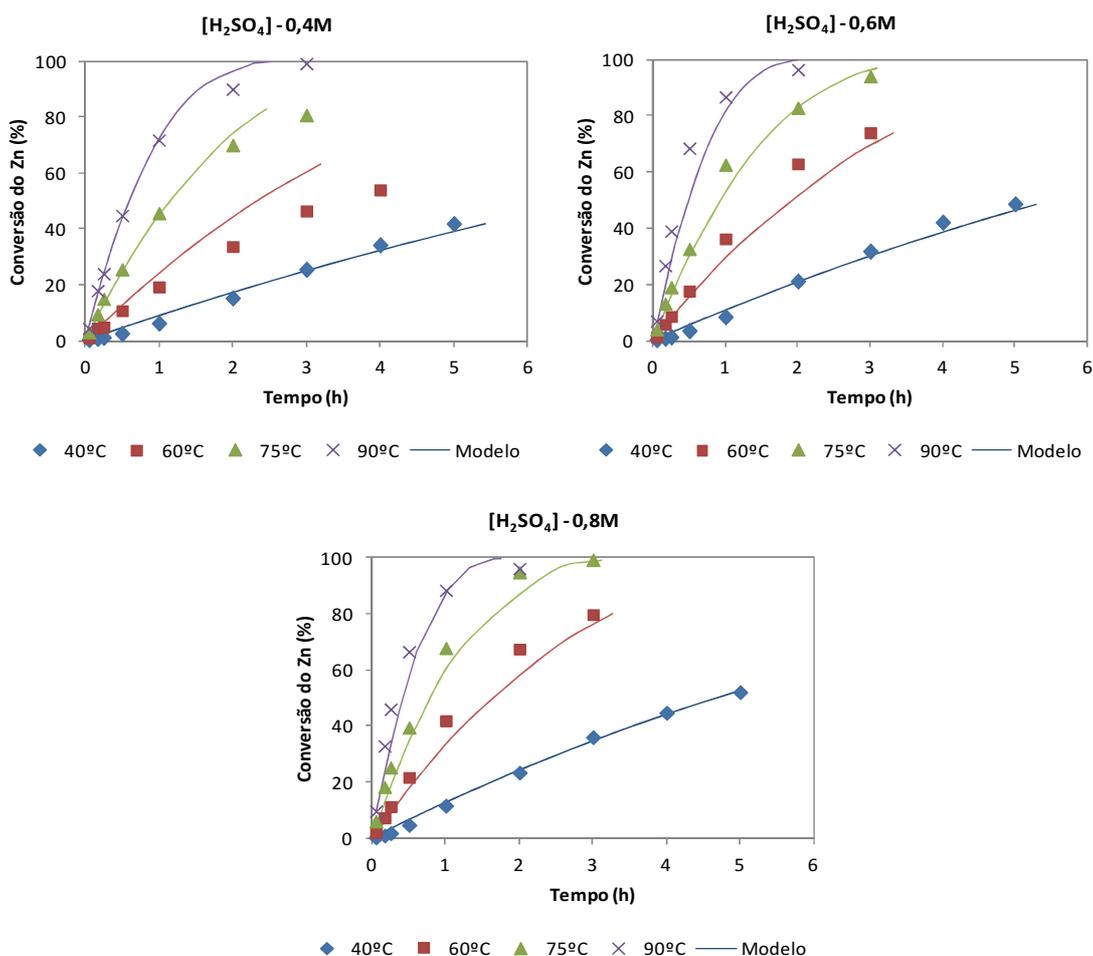


Figura 8.23 - Comparação entre os valores experimentais e os estimados pelo modelo cinético global da lixiviação do zinco.

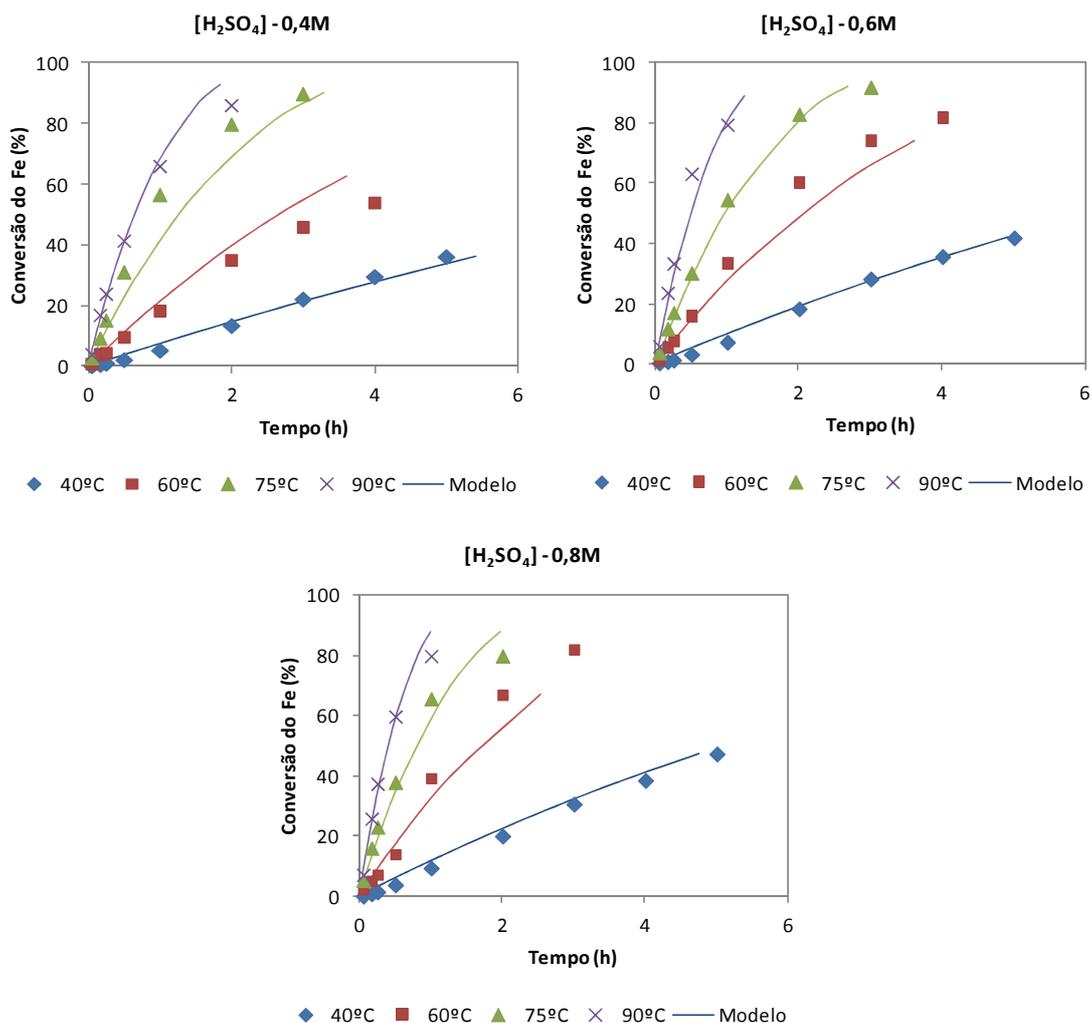


Figura 8.24 - Comparação entre os valores experimentais e os estimados pelo modelo cinético global da lixiviação do ferro.

Tabela 8.10 - Coeficientes de correlação do ajuste do modelo aos dados experimentais de conversão do zinco e do ferro.

Elemento	(H_2SO_4) (M)	Coeficiente de correlação			
		40°C	60°C	75°C	90°C
Zinco	0,4	0,993	0,829	0,965	0,962
	0,6	0,994	0,976	0,988	0,969
	0,8	0,999	0,980	0,978	0,979
Ferro	0,4	0,993	0,904	0,977	0,959
	0,6	0,997	0,966	0,996	0,983
	0,8	0,994	0,971	0,919	0,975

Para ambos os metais, obtém-se um bom ajuste para a temperatura mais baixa, independentemente da concentração. O mesmo não acontece a 60°C, em que não se obtém em nenhum dos casos uma boa correlação entre o modelo e os dados experimentais, particularmente para os tempos mais elevados. De facto, tanto para o zinco como para o ferro, com 0,4 M em ácido o modelo prevê um maior rendimento de lixiviação, e para as restantes concentrações o modelo prevê um rendimento menor.

Em relação às restantes temperaturas, e para os dois metais pode considerar-se que se obtiveram ajustes razoáveis, encontrando-se maiores discrepâncias nas condições em que se atingem elevadas concentrações dos metais em solução (elevada temperatura e concentração para tempos longos), as quais são causadoras de maiores erros experimentais.

8.5.2. Estudo Cinético da Lixiviação do “MnO₂”

O mesmo tipo de estudo cinético realizado para a “Franklinite”, foi efectuado para o “MnO₂” (referente às pilhas esgotadas), tendo-se utilizado os resultados obtidos em vários dos ensaios realizados no âmbito do estudo da influência dos factores na sua lixiviação.

Na aplicação do método da velocidade inicial, utilizaram-se todos os ensaios disponíveis para diferentes valores dos factores, concentração do meio lixiviante e temperatura. Na aplicação das formas integradas dos modelos cinéticos utilizaram-se só os ensaios efectuados com concentrações em ácido de 0,4 e 0,6 M (aqueles em que se testaram mais níveis de temperatura). Em todo este estudo, manteve-se constante a quantidade de sucata ferrosa utilizada como redutor (1 g/100 mL solução), a relação L/S de 20 L/kg (em relação ao total de sólidos, ou seja 100 mL solução/4 g material de pilhas + 1 g de sucata ferrosa), e agitação orbital a 200 rpm.

De modo a visualizar a influência da temperatura na velocidade de reacção para as várias concentrações, apresenta-se na Figura 8.25 a evolução da conversão do manganês ao longo do tempo.

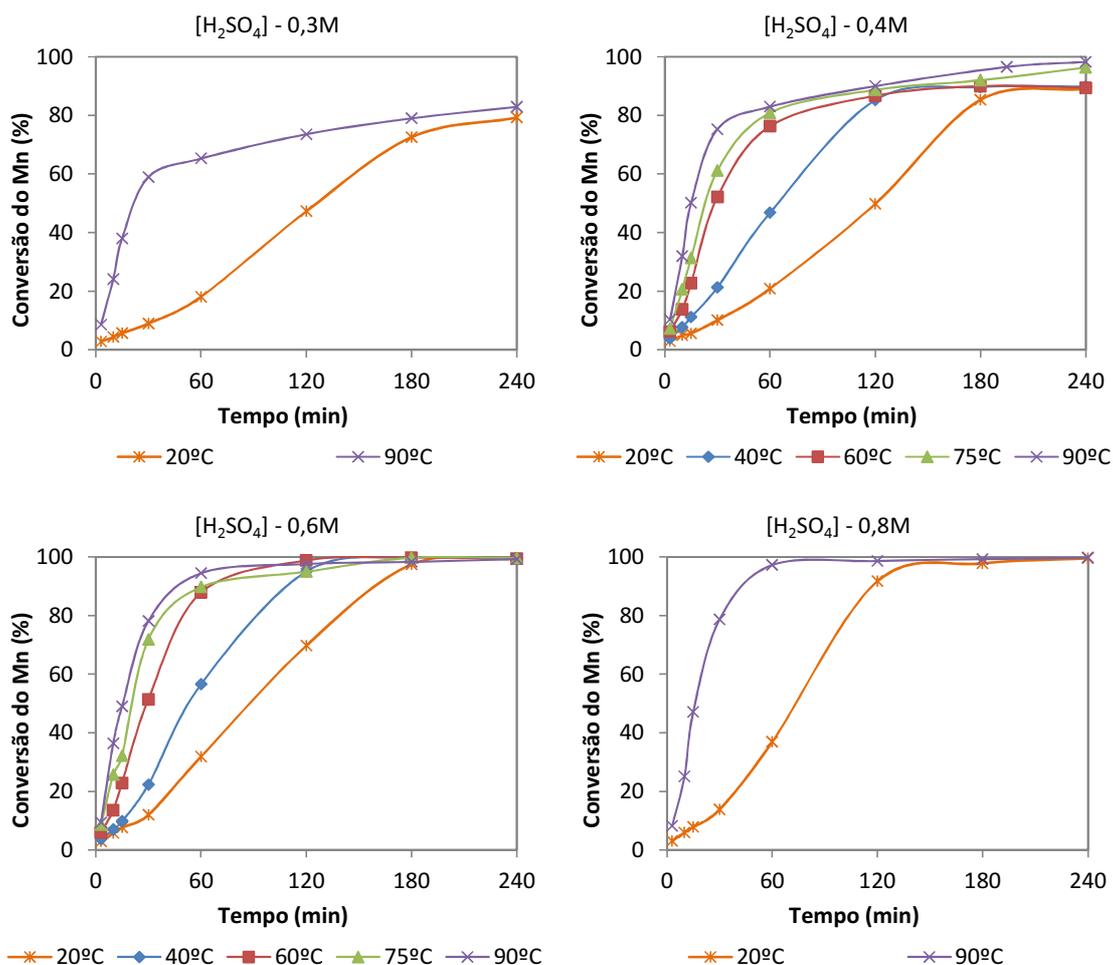


Figura 8.25 - Conversão do manganês a várias temperaturas e várias concentrações em ácido com 1 g de sucata.

Da análise da Figura 8.25, observa-se que a 20°C e para todas as concentrações em ácido, as curvas apresentam uma forma ligeiramente sigmoideal, em que inicialmente tem a concavidade virada para cima, invertendo-se essa concavidade a partir de 1/2 -2/3 do ensaio dependendo da concentração. Para as restantes temperaturas a forma da curva desaparece ou é muito menos acentuada.

Para todas as concentrações, ao fim de cerca de 3 h obtém-se o mesmo valor de conversão do manganês independentemente da temperatura. No entanto em termos de velocidade de lixiviação a temperatura tem uma influência marcante, a qual é visível pelo declive das curvas e pelo tempo necessário até se atingir o patamar.

No estudo efectuado e apresentado no Capítulo 7 verificou-se que a temperatura não tinha influência significativa na lixiviação do manganês, desde que o tempo de permanência fosse suficientemente elevado (2 a 3 h dependendo da concentração do lixiviante). Contudo, para tempos menores, o efeito é pronunciado.

8.5.2.1. Aplicação do Método da Velocidade Inicial

Como já foi referido, este método é um método diferencial que se aplica somente à parte linear da curva de conversão do metal em função do tempo, ou seja só é aplicado para os tempos iniciais da reacção.

Através deste método determinam-se os parâmetros cinéticos da reacção (velocidade inicial, constante de velocidade aparente, ordem de reacção e energia de activação), válidos para as condições iniciais, e pode avaliar-se qual o passo limitante do processo de lixiviação (passo químico ou difusional), caso exista.

8.5.2.1.1. Determinação da Velocidade Inicial

Para a determinação da velocidade inicial da reacção partiu-se das curvas de conversão do metal em função do tempo, tendo-se ajustado rectas aos pontos iniciais, e determinado o seu declive. Os pontos considerados foram aqueles que permitiam ter uma boa correlação entre os valores experimentais e a recta ajustada.

Na Figura 8.26 apresentam-se os valores de conversão do manganês, nos minutos iniciais da reacção, para as 6 concentrações e 5 temperaturas testadas, bem como as respectivas rectas ajustadas.

Para os ensaios realizados até 75°C, utilizaram-se os cinco primeiros pontos (correspondentes aos 3, 10, 15, 30 e 60 minutos) para definir a recta, nos restantes (75°C e 90°C), desprezou-se o 5º ponto por apresentar um grande desvio relativamente à tendência dos primeiros 30 minutos.

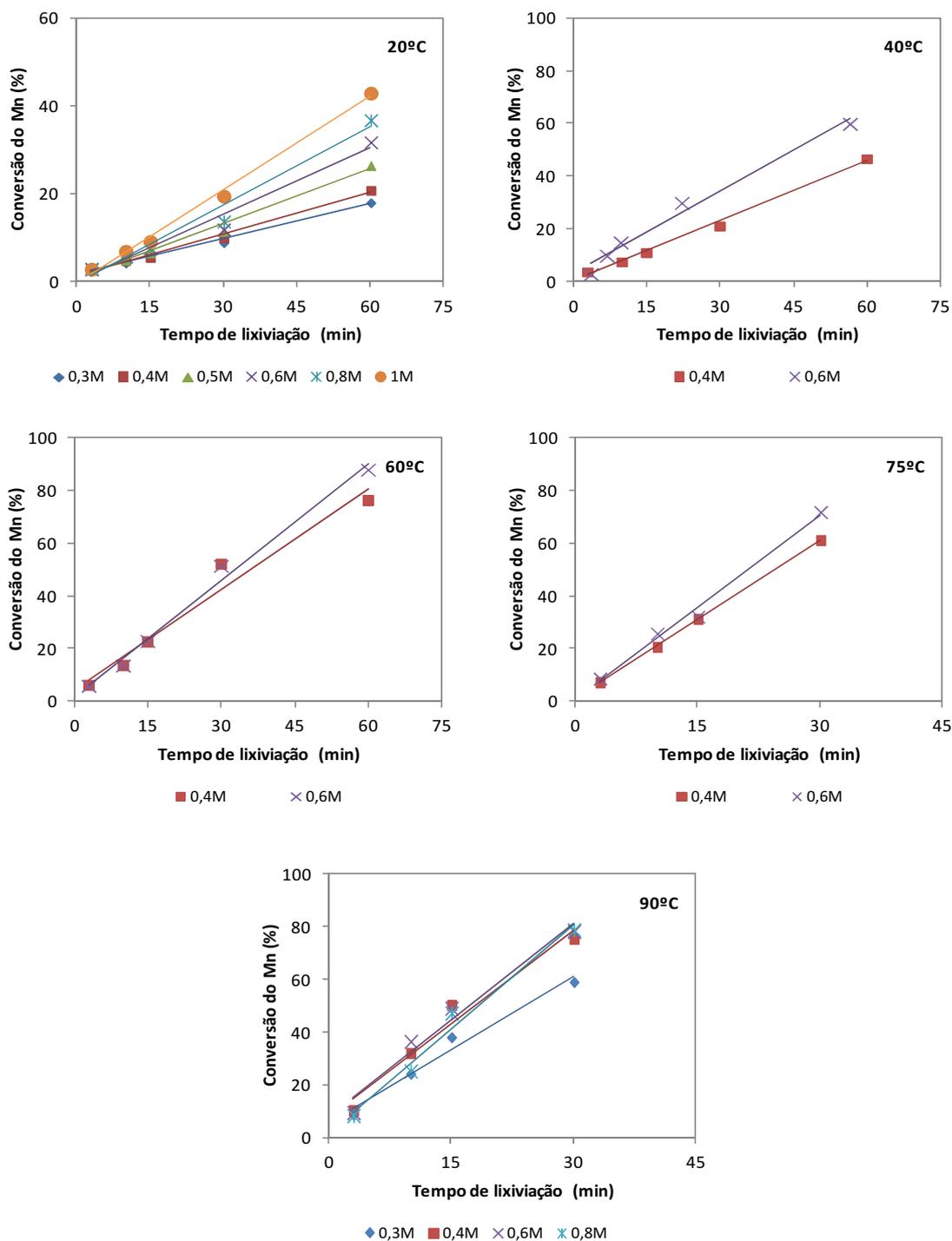


Figura 8.26 - Conversão do manganês nos tempos iniciais da reacção, para as várias temperaturas e concentrações do lixiviante.

Na Tabela 8.11 apresentam-se as velocidades iniciais determinadas para todos os ensaios, e os respectivos coeficientes de correlação dos ajustes lineares.

Tabela 8.11 – Velocidade inicial do processo de lixiviação do manganês no “MnO₂” para as várias condições experimentais.

[H ₂ SO ₄] (M)	Temperatura (°C)	Mn	
		$(dX/dt)_0$ (min ⁻¹)	Coef. Correlação
0,3	20	0,268	0,995
0,4		0,317	0,993
0,5		0,418	0,988
0,6		0,503	0,972
0,8		0,594	0,974
1		0,710	0,995
0,4	40	0,761	0,995
0,6		0,950	0,982
0,4	60	1,270	0,963
0,6		1,476	0,990
0,4	75	2,005	1
0,6		2,326	0,992
0,3	90	1,845	0,976
0,4		2,365	0,965
0,6		2,453	0,968
0,8		2,636	0,982

Por análise da Figura 8.26 e Tabela 8.11 constata-se que a velocidade inicial da reacção aumenta com a temperatura e com a concentração, o que está de acordo com o observado nas curvas de conversão do manganês (Figura 8.25) para os tempos iniciais.

Em relação ao coeficiente de correlação, só em determinados casos é que se obtiveram coeficientes de correlação superiores a 0,99, correspondendo o pior ajuste aos ensaios realizados a 90°C, com coeficientes de correlação na ordem dos 0,97-0,98. Este facto pode ser atribuído à rápida taxa de conversão do manganês logo nos primeiros tempos de ensaio (Figura 8.25), pois ao fim de 30 minutos 80% do manganês já tinha sido lixiviado (na maioria das concentrações) estando praticamente a iniciar-se a zona de patamar. Como alternativa poder-se-ia ter optado por efectuar o ajuste até aos 15 minutos, mas nessas condições o número de pontos considerados seria apenas de três.

8.5.2.1.2. Determinação da Ordem de Reacção e da Energia de Activação

A ordem da reacção (n) pode ser obtida através da determinação do declive da representação gráfica da velocidade inicial da reacção em função da concentração do lixiviante, em escala logarítmica de acordo com expressão, anteriormente referida (8.56),

$$\log \left(\frac{dX}{dt} \right)_0 = \log k_0 + n \log C_{(H_2SO_4)_0}$$

em que k_0 é uma constante aparente de velocidade, que pode ser determinada através da ordenada na origem da mesma representação gráfica.

Na Figura 8.27 encontra-se uma representação logarítmica da velocidade em função da concentração de ácido, e na Tabela 8.12 apresentam-se as ordens de reacção e as constantes aparentes obtidas para as várias temperaturas testadas.

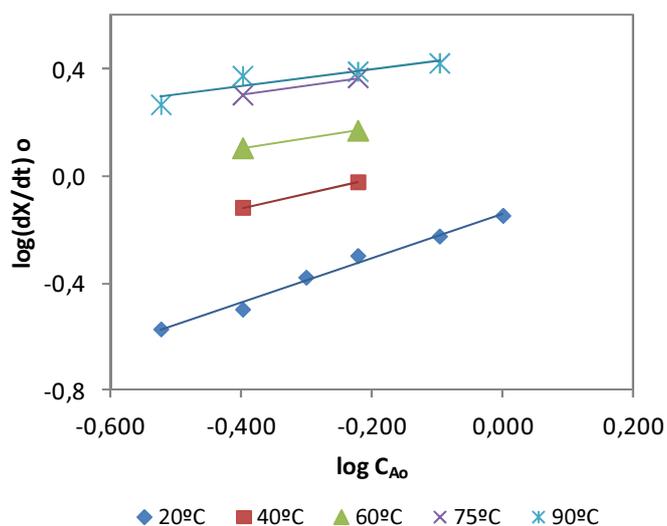


Figura 8.27 – Representação logarítmica da velocidade inicial (em min⁻¹) em função da concentração do lixiviante, para determinar a ordem da reacção a várias temperaturas.

Tabela 8.12 – Constantes aparentes de velocidade e ordens da reacção de lixiviação do MnO_2 , pelo método das velocidades iniciais.

Temperatura (°C)	Constante aparente k_0 ($\text{mol}^{-n} \text{min}^{-1} \text{dm}^{3n}$)	Ordem de reacção, n
20	0,725	$0,84 \pm 0,05$
40	1,255	0,55
60	1,784	0,37
75	2,805	0,37
90	2,904	$0,3 \pm 0,1$

A constante aparente da velocidade aumenta com a temperatura, enquanto que a ordem de reacção tende a diminuir, obtendo-se valores que variam entre $0,84 \pm 0,05$ (temperatura mais baixa) e $0,3 \pm 0,1$ (temperatura mais elevada). Assim, a ordem de reacção é maior para as temperaturas mais baixas (próximo da valor unitário) e diminui até cerca de 1/3 para as temperaturas superiores.

Para as temperaturas intermédias (40, 60 e 75°C), a utilização de dois pontos é estatisticamente insuficiente, no entanto optou-se por os considerar como complemento dos outros valores. De facto, a tendência observada com base nos declives obtidos com apenas dois pontos é compatível com os restantes observados às outras temperaturas (20 e 90°C).

Por aplicação da equação de Arrhenius (equação 8.18) e após a determinação da constante aparente da reacção para as várias temperaturas determinou-se a energia de activação e verificou-se se existe um passo controlador do processo de lixiviação do manganês presente no “ MnO_2 ”. Na Figura 8.28, encontram-se as representações gráficas do logaritmo da constante aparente em função de $1/T$, e a respectiva energia de activação.

Por análise da Figura 8.28, verifica-se que existe um ponto que se desvia da linearidade na gama de temperaturas testadas (20°C-90°C). Esse ponto corresponde à temperatura de 75°C, em que somente se testaram 2 concentrações (0,4 M e 0,6 M), existindo nesse caso uma maior probabilidade de desvios.

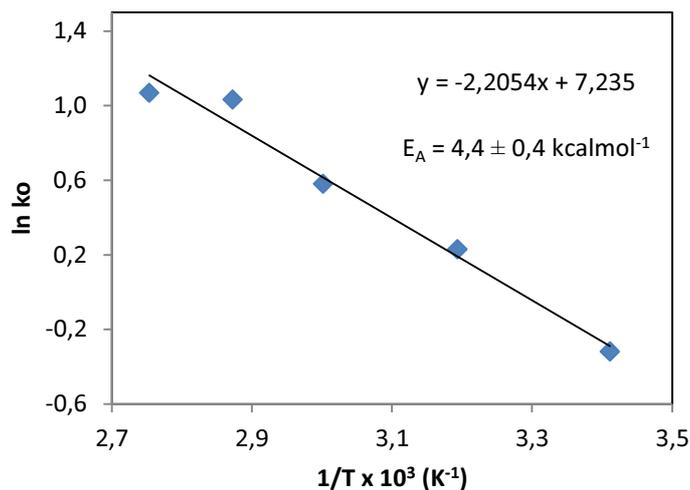


Figura 8.28 – Logaritmo da constante aparente em função de $1/T$ para determinar a energia de activação, pelo método da velocidade inicial.

Pelo declive da recta ajustada estimou-se que a energia de activação é de $4,4 \pm 0,4 \text{ kcalmol}^{-1}$, o que permite concluir que o controle da reacção de lixiviação do manganês do “ MnO_2 ” é misto, ou seja além da componente química existe uma influência da difusão que não é desprezável.

8.5.2.2. Aplicação do Modelo Cinético

O estudo cinético pelo método da velocidade inicial indicou que a reacção de lixiviação do manganês tem um controlo misto. Deste modo aplicaram-se as equações de velocidade integrada do modelo para o controlo de natureza química e para o difusional (em camadas porosas), e compararam-se os resultados obtidos com o método da velocidade inicial. De notar que não se considerou a aplicação do modelo válido para a difusão externa (na camada limite), porque estudos anteriores já haviam concluído que o efeito da agitação é pouco significativo [165] pelo que os fenómenos difusionais externos não serão assim determinantes para o estabelecimento das equações de velocidade.

Assim podem considerar-se as expressões:

- ✓ No caso do processo ser controlado por reacção química, haverá uma relação linear entre o tempo e a função $g_{Fg}(X)$, de acordo com,

$$t = \tau_1 g_{Fg}(X) \quad \text{em que } g_{Fg}(X) = 1 - (1 - X)^{1/Fg}$$

em que X é o grau de conversão e Fg pode assumir o valor 1, 2 ou 3.

- ✓ No caso do processo ser controlado por difusão na camada porosa haverá uma relação linear entre o tempo e a função $\rho_{Fp}(X)$, de acordo com,

$$t = \tau_2 \rho_{Fp}(X) \quad \text{em que: } \rho_{Fp}(X) = X^2 \quad \text{para } Fp = 1 \quad (\text{formas achatadas})$$

$$\rho_{Fp}(X) = X + (1-X)\ln(1-X) \quad \text{para } Fp = 2 \quad (\text{formas alongadas})$$

$$\rho_{Fp}(X) = (1-3(1-X)^{2/3} + 2(1-X)) \quad \text{para } Fp = 3 \quad (\text{formas tridimensionais})$$

APLICAÇÃO DO MODELO CINÉTICO À LIXIVIAÇÃO DO MANGANÊS

Como referido anteriormente, os modelos foram aplicados somente aos ensaios em que para a mesma concentração de lixiviante se testaram várias temperaturas.

Na Figura 8.29 representa-se graficamente a equação do passo químico para as duas concentrações e cinco temperaturas estudadas, para os vários factores de forma.

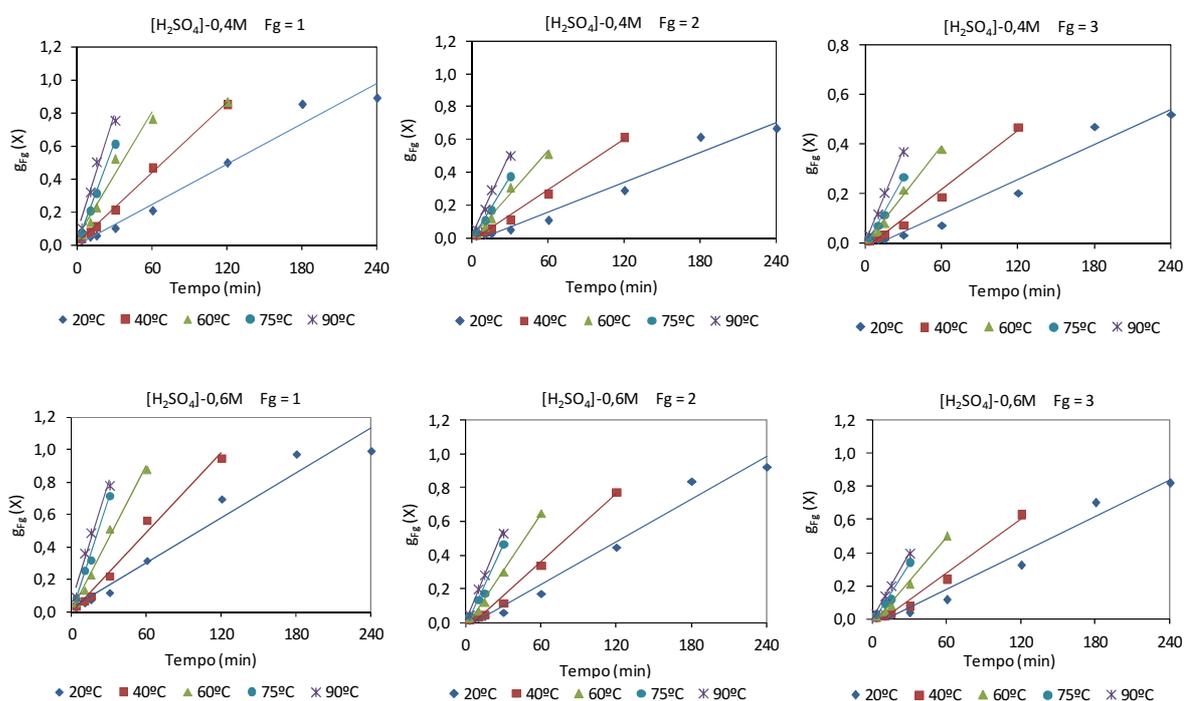


Figura 8.29 - Aplicação do modelo cinético à lixiviação do manganês referente ao controlo químico para os vários factores de forma.

No gráfico omitem-se os pontos para os tempos mais elevados no caso das temperaturas mais altas, uma vez que nestas condições se atinge mais rapidamente o patamar observado nas curvas de conversão do metal em função do tempo, e portanto o modelo deixa de ser válido (a sua aplicação deve terminar no momento em que o processo reaccional não evolui mais).

Para se poder comparar o grau de linearidade para os vários factores de forma, manteve-se constante o número de pontos considerados para cada temperatura, independentemente da concentração em ácido, ou seja a 20°C aplicou-se a equação da velocidade até aos 240 min, a 40°C aplicou-se até aos 120 min, a 60°C até aos 60 min e a 75°C e 90°C aplicou-se até aos 30 min.

Por análise dos gráficos apresentados na Figura 8.29, verifica-se não haver uma boa linearidade entre o tempo e a função $g_{Fg}(X)$, para a temperatura de 20°C, resultado esperado devido à forma sigmoidal da curva de conversão do manganês em função do tempo. Para as restantes temperaturas os ajustes ao modelo são mais aceitáveis, e aparentam ser muito semelhantes entre si.

Em relação ao modelo difusional em camadas porosas, apresenta-se na Figura 8.30, a sua aplicação para os três factores de forma em todas as condições de concentração de lixiviante e temperatura testadas.

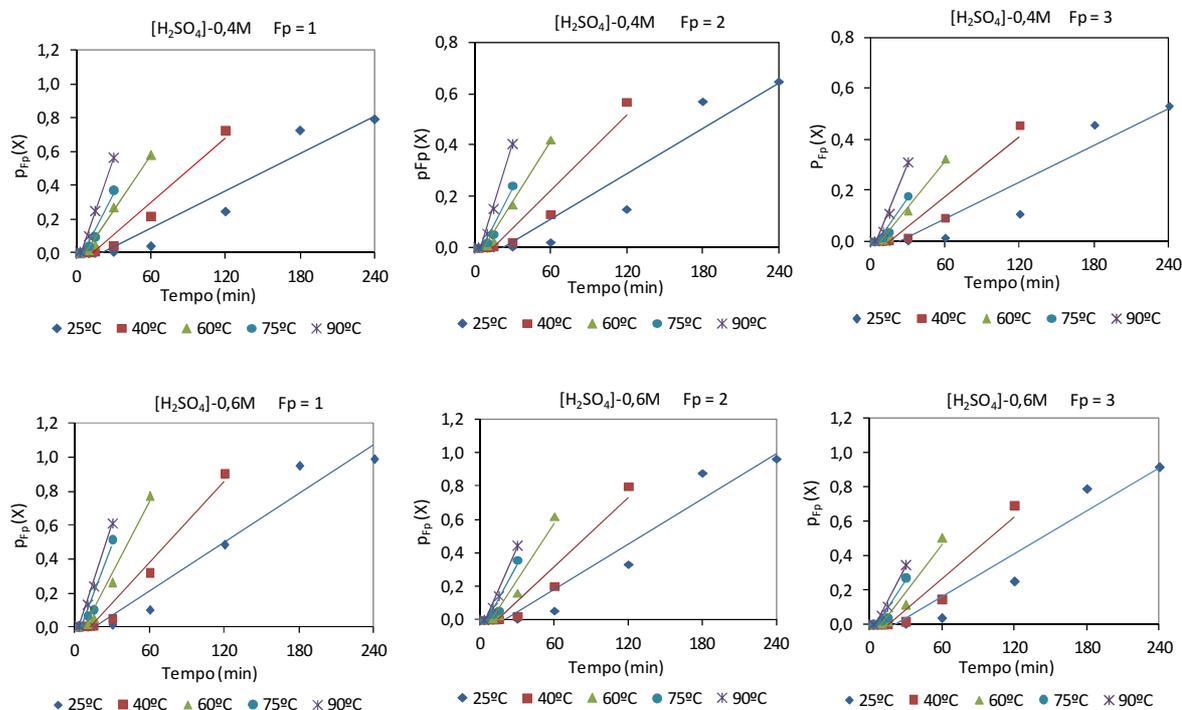


Figura 8.30 - Aplicação do modelo cinético à lixiviação do manganês referente ao controlo difusional para os vários factores de forma.

De uma maneira geral, verifica-se que o ajuste da função para as temperaturas mais baixas se afasta muito dos valores experimentais, obtendo-se um ajuste melhor para as temperaturas mais elevadas (acima de 60°C inclusive). A existir influência dos fenómenos difusionais, eles serão mais relevantes às temperaturas mais elevadas.

Na Tabela 8.13 são apresentados os coeficientes de correlação das regressões lineares ajustadas aos dados experimentais, nos casos de controlo químico e por difusão na camada porosa.

Tabela 8.13 – Coeficientes de correlação dos ajustes das regressões lineares aplicadas aos resultados experimentais do manganês, das funções $g_{Fg}(X)$ e $p_{Fp}(X)$, em função do tempo.

[H ₂ SO ₄] (M)	Temp. (°C)	Coeficientes de correlação					
		$g_{Fg}(X)$ vs. t			$p_{Fp}(X)$ vs. t		
		$F_g = 1$	$F_g = 2$	$F_g = 3$	$F_p = 1$	$F_p = 2$	$F_p = 3$
0,4	20	0,9741	0,9688	0,9637	0,9361	0,9179	0,9102
	40	0,9974	0,9933	0,9870	0,9576	0,9303	0,9182
	60	0,9629	0,9380	0,9882	0,9833	0,9797	0,9763
	75	0,9998	0,9960	0,9932	0,9505	0,9353	0,9296
	90	0,9647	0,9893	0,9938	0,9899	0,9812	0,9759
0,6	20	0,9590	0,9788	0,9748	0,9589	0,9455	0,9351
	40	0,9878	0,9907	0,9814	0,9685	0,9375	0,9202
	60	0,9902	0,9954	0,9911	0,9731	0,9497	0,9379
	75	0,9918	0,9787	0,9725	0,9270	0,9074	0,9003
	90	0,9676	0,9948	0,9985	0,9943	0,9784	0,9702

Pela análise dos coeficientes de correlação verifica-se que, de uma maneira geral, os valores referentes ao controlo químico são melhores. Contudo, para as temperaturas elevadas, existem casos em que o modelo difusional também apresenta bons ajustes. Estes resultados parecem indicar a existência de um controlo misto. O valor relativamente baixo da energia de activação determinada através do método da velocidade inicial também corrobora esta hipótese.

Em termos do factor de forma os valores são muito semelhantes entre si, não havendo uma predominância clara de uma determinada forma geométrica, tal como verificado através da

análise morfológica. No entanto, para a determinação dos parâmetros cinéticos é necessário saber qual o factor de forma que se deve aplicar, tendo-se efectuado para tal a determinação da média dos coeficientes de correlação para cada um deles, obtendo-se como mais relevante o factor de forma 3 no controlo químico, e de 1 no controlo por difusão.

ENERGIA DE ACTIVAÇÃO E ORDEM DE REACÇÃO PARA O CONTROLO QUÍMICO

Apesar de neste caso, não se poder desprezar o passo difusional, determinou-se a ordem de grandeza da energia de activação considerando apenas o passo químico, através do cálculo das constantes aparentes de velocidade a várias temperaturas, pelos declives lineares entre a função $g_{Fg}(X)$ e o tempo e pela aplicação da equação de Arrhenius.

Na Tabela 8.14 apresentam-se as constantes aparentes de velocidade, k_R , do manganês para as várias temperaturas e concentrações de ácido, calculadas para o factor de forma 3, e na Figura 8.31 os respectivos gráficos com a representação da equação de Arrhenius.

Tabela 8.14 – Constantes aparentes de velocidade a várias temperaturas para o passo químico da lixiviação do manganês, considerando o factor de forma $F_g=3$.

Temperatura °C	Constante aparente, K_R (min^{-1})	
	0,4 M	0,6 M
20	0,0024	0,0037
40	0,0040	0,0054
60	0,0066	0,0088
75	0,0092	0,0118
90	0,0125	0,0134

Apesar de se considerar apenas o passo químico para o cálculo da energia de activação, verifica-se que os valores obtidos são relativamente baixos ($4,1 - 5 \text{ kcalmol}^{-1}$) para um passo desta natureza, o que mais uma vez indicia que deve existir uma forte influência de fenómenos difusionais no processo.

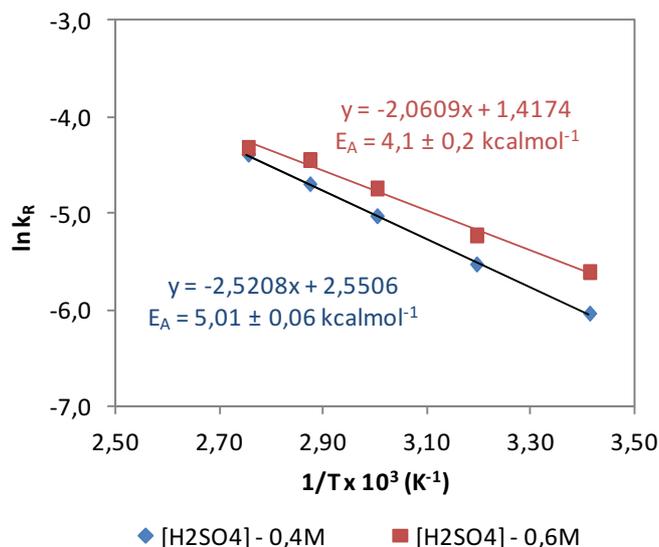


Figura 8.31 - Logaritmo da constante aparente em função de $1/T$ para determinar a energia de activação com base no manganês, considerando apenas o passo químico.

Comparando as E_A obtidas pelo método do modelo cinético com o da velocidade inicial verifica-se que os valores são idênticos ($4,4 \pm 0,4 \text{ kcalmol}^{-1}$ pelo método da velocidade inicial, variando entre $4,1 \pm 0,2 \text{ kcalmol}^{-1}$ e $5,01 \pm 0,06 \text{ kcalmol}^{-1}$ pelo modelo integrado).

Por sua vez a ordem da reacção pode ser determinada através do declive da representação gráfica da expressão (8.62) como apresentado na Figura 8.32.

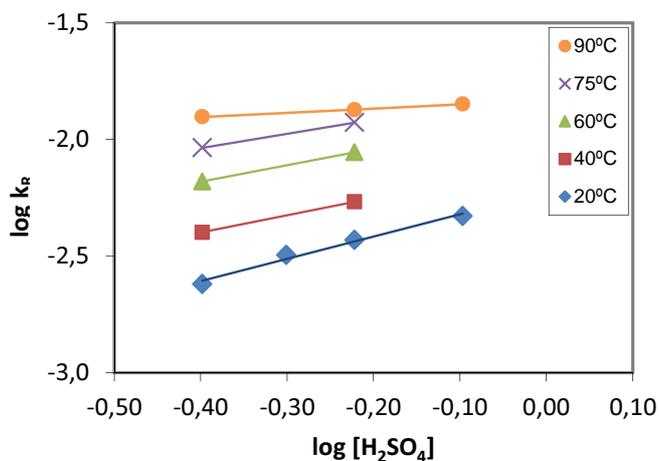


Figura 8.32 - Representação gráfica para o cálculo das ordens da reacção da lixiviação do MnO_2 .

No caso das temperaturas intermédias (40, 60 e 75°C), como já se referiu anteriormente, a utilização de dois pontos é estatisticamente insuficiente para a determinação do declive, no entanto optou-se por os considerar como complemento dos outros valores.

Na Tabela 8.15 expressam-se as ordens de reacção obtidas para as diferentes temperaturas, verificando-se que são muito idênticas (tendo em conta o intervalo de erro) exceptuando a correspondente a 90°C que se situa nos $0,183 \pm 0,08$, o que pode indicar alterações no mecanismo de lixiviação do manganês de acordo com a temperatura.

Tabela 8.15 – Ordens de reacção e energias de activação, considerando o factor de forma $F_g=3$, para as várias condições experimentais.

Temperatura (°C)	Ordem de reacção, n
20	$0,8 \pm 0,1$
40	0,74
60	0,71
75	0,61
90	$0,183 \pm 0,008$

8.5.2.2.1. Aplicação do Modelo Cinético para o Controlo Misto

Para aplicar o modelo que rege o controlo misto é necessário ter em consideração a contribuição dos vários processos, (controlo químico, controlo por difusão na camada porosa e controlo por difusão externa na camada limite) na velocidade de reacção.

No caso concreto do “MnO₂”, desprezar-se-à a contribuição da camada externa na camada limite, pelas razões atrás referidas. Quanto à difusão em camadas porosas, considerar-se-à a existência deste fenómeno porque existem aglomerados de grãos que se mantêm solidários mesmo após ocorrer a lixiviação, como se pode observar nas imagens da Figura 8.33. Além disso, durante a lixiviação formam-se produtos de reacção insolúveis (jarosite de hidrónio e goetite), que podem envolver as partículas de MnO₂ que estão a reagir, podendo assim ocorrer difusão do lixiviante através de poros destes produtos. O modelo do núcleo por reagir parece assim ser o mais adequado a esta situação, e não o modelo da partícula de tamanho decrescente.

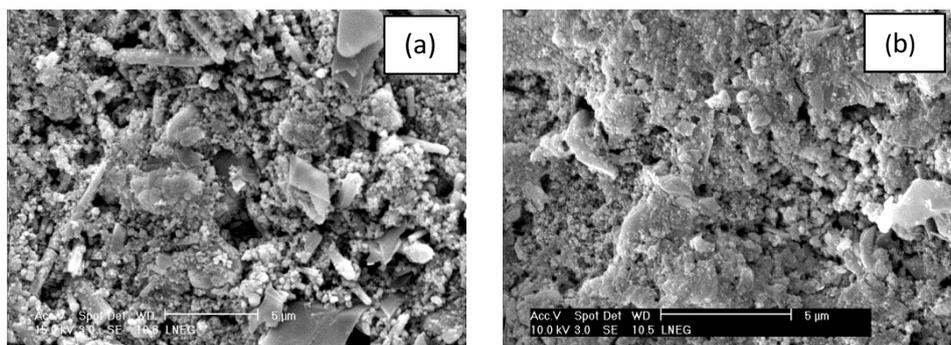


Figura 8.33 - Fotomicrografia obtidas no SEM, com uma ampliação de 7000x do material (a) “MnO₂” (b) resíduo da lixiviação do “MnO₂”, com menos de 1% em Mn.

Deste modo o tempo total da reacção é a soma aritmética dos tempos da reacção química e da difusão na camada porosa, e corresponde à soma das várias componentes dos passos reaccionais de acordo com a expressão,

$$t = \tau_g g_{Fg}(X) + \tau_p p_{Fp}(X) \quad (8.67)$$

em que as expressões das funções $g_{Fg}(X)$ e $p_{Fp}(X)$, são diferentes consoante o factor de forma.

Para se poder aplicar o modelo do controlo misto, é necessário saber quais as expressões das funções $g_{Fg}(X)$ e $p_{Fp}(X)$, que se devem considerar. Para tal, como referido anteriormente considerar-se-à os factores de forma, 3 no controlo químico e 1 no controlo por difusão. Considerando que o termo F_g se refere à forma geométrica do grão (ou partículas) e F_p à forma geométrica do agregado ou pelete, haverá partículas tridimensionais dentro de agregados ou peletes achatados. Enquanto que a primeira forma é justificável face à observação microscópica, a segunda (agregados achatados) não é tão evidente. Contudo, se se analisar o processo de fabrico dos eléctrodos, na forma de pós prensados, pode ocorrer a sua desagregação em planos com factor de forma próximo de 1 durante a fragmentação. Este facto é de difícil confirmação pois a observação microscópica de superfícies polidas, não permite confirmar a forma exacta dos agregados.

Assumindo estes pressupostos, os tempos correspondentes à conversão total dos grãos (τ_g) e à difusão do reagente nas partículas agregadas (τ_p), serão estimados de acordo com,

$$t = \tau_g (1-(1-X)^{1/3}) + \tau_p X^2 \quad (8.68)$$

para cada temperatura e concentração.

A estimativa dos parâmetros τ_g e τ_p faz-se resolvendo numericamente a expressão anterior pelo mesmo método utilizado no caso da “Franklinite”, ou seja:

- (1) Atribuir um valor arbitrário a τ_g e τ_p
- (2) Aplicar a expressão $\tau_g (1-(1-X)^{1/3}) + \tau_p X^2$ para cada grupo (tempo de ensaio, temperatura e concentração)
- (3) Definir o valor da soma de quadrados dos desvios, entre os valores experimentais e estimados do tempo, $SQD = \sum (t_{exp} - t)^2$
- (4) Aplicar a ferramenta do Excel “Solver”, para ajustar os parâmetros τ_g e τ_p , de modo a garantir que a soma dos quadrados dos desvios, SQD, seja mínima, ou seja até que os critérios de convergência sejam verificados.

Os resultados obtidos por este método de cálculo são apresentados na Tabela 8.16

Tabela 8.16 - Valores estimados do tempo de conversão total (τ) nas várias condições de lixiviação do manganês.

[H ₂ SO ₄] (M)	τ (min)	Temperatura				
		20°C	40°C	60°C	75°C	90°C
0,4	τ_g	423,8	267,0	67,8	97,6	56,2
	τ_p	0	0	91,5	24,2	35,2
	τ_{total}	423,8	267,0	159,3	121,8	91,4
0,6	τ_g	281,5	200,5	124,2	105,9	73,6
	τ_p	0	0	0	0	10,7
	τ_{total}	281,5	200,5	124,2	105,9	84,3

Numa primeira análise dos valores de τ verifica-se que para uma concentração de 0,4 M em ácido só a partir dos 60°C é que o passo difusional tem uma contribuição significativa no tempo de conversão, enquanto que para a concentração 0,6 M, isso só acontece aos 90°C.

Em relação ao tempo de conversão do grão (τ_g), verifica-se que diminui à medida que aumenta a temperatura, à excepção do correspondente a 0,4 M - 60°C. A evolução verificada está de acordo com o esperado uma vez que quanto maior é a temperatura mais rapidamente ocorre a reacção.

Por outro lado, a evolução do tempo difusional (τ_p) não é muito clara, verificando-se oscilações nos valores estimados. Teoricamente a contribuição do passo difusional relativamente ao passo químico deve aumentar com a temperatura, no entanto em termos absolutos o seu valor (τ_p) deve diminuir, visto a temperatura favorecer a difusão. Este facto não é reflectido nos valores de τ_p estimados

Apesar de alguns valores dos τ isolados não parecerem os mais correctos, o τ_{total} apresenta um valor com razoabilidade, uma vez que acompanha a tendência da lixiviação demorar menos tempo à medida que a temperatura é mais elevada.

Comparando os tempos para as duas concentrações em ácido, constata-se que os tempos são sempre menores a 0,6 M, uma vez que a concentração favorece a reacção e quanto mais ácido estiver disponível, mais rápida é a conversão do manganês.

As discrepâncias verificadas podem ser justificadas se se considerar que este método é um método numérico de convergência, que não tem em conta os fenómenos físico-químicos que ocorrem durante a conversão, baseando-se num algoritmo de convergência que actua de modo a encontrar um mínimo para as diferenças entre os valores experimentais e os estimados. Como a parte difusional apresenta uma menor contribuição no processo global é mais susceptível a discrepâncias e erros.

8.5.2.2.2. Determinação de um Modelo Cinético Global para a Lixiviação do “MnO₂”

De forma de atribuir maior significado físico à modelação, desenvolveu-se uma filosofia de abordagem diferente, fazendo incidir as condições processuais da temperatura e da concentração do lixiviante na equação integrada de velocidade. Desta maneira, em vez de se aplicar o modelo cinético a cada conjunto experimental, aplicaram-se a todos os dados de t , X , T e C_A num processo único de convergência, gerando parâmetros aplicáveis a todo o universo de dados. Deste modo, reformulando a equação do modelo que contem o passo químico e o passo de difusão (expressão 8.54), obtém-se a equação (8.69) que inclui as energias de activação do passo reaccional (E_{Ar}) e do passo difusional nos poros (E_{Ad}), bem como dois novos parâmetros do modelo (Γ_g e Γ_p),

$$t = \frac{\Gamma_g}{C_A^n \exp\left(-\frac{E_{Ar}}{RT}\right)} g_{Fg}(X) + \frac{\Gamma_p}{C_A \exp\left(-\frac{E_{Ad}}{RT}\right)} p_{Fp}(X) \quad (8.69)$$

O parâmetro Γ_g relaciona-se com o τ_g pela expressão (8.64) anteriormente utilizada no caso da “Franklinite” e o Γ_p pela expressão (8.70)

$$\tau_p = \frac{\Gamma_p}{C_A \exp\left(-\frac{E_{Ad}}{RT}\right)} \quad (8.70)$$

Nesta forma de representar o modelo, estão incluídas as variáveis independentes - concentração, temperatura, tempo e a variável dependente - conversão do metal. Este facto permite que possam utilizar-se vários ensaios realizados em várias condições para o cálculo dos parâmetros do modelo.

Como tal, foram considerados os resultados dos ensaios realizados com 0,4 M e 0,6 M em ácido, a 40°C, 60°C, 75°C e 90°C, num total de 50 valores (C_A , T, t). Em termos de ordem de reacção foi considerada a média das ordens de reacção calculadas anteriormente (0,60).

Para determinar os parâmetros do modelo utilizou-se um método numérico usando a ferramenta “solver” do Excel. Para tal atribuíram-se valores arbitrários às variáveis Γ_g , Γ_p , E_{Ad} e E_{Ad} , e calculou-se o valor de t pela expressão (8.69) para cada conjunto (C_A , T, t). Fez-se convergir para o mínimo o valor da soma dos quadrados dos desvios entre os valores de tempo experimentais e os estimados e obtiveram-se os valores otimizados das variáveis.

De salientar que este método se revelou muito sensível (é um sistema matemático de difícil determinação) e facilmente converge para mínimos locais onde os parâmetros estimados podem não ter significado físico (p.ex. tempos negativos). Contudo, utilizando-se aproximações iniciais adequadas, acaba por se convergir para valores apropriados. A escolha dos pontos experimentais a usar, evitando sempre os das zonas de patamar das curvas de conversão, é também essencial para o sucesso do processo de convergência.

Na Tabela 8.17 são apresentados os valores das variáveis obtidas por este processo. De salientar que a energia de activação referente ao passo químico é ligeiramente superior ao obtido pelos outros métodos (4,4 kcalmol⁻¹ pelo método das velocidades iniciais e 4,1 - 5 kcalmol⁻¹ pelos modelos), o que tem lógica porque neste caso só se está a contabilizar a parte química. Em termos da energia de activação do passo difusional, ela apresenta uma ordem de grandeza compatível com os processos de difusão ($E_{Ad} < 1$ kcalmol⁻¹).

Tabela 8.17 – Parâmetros do modelo de lixiviação do manganês do “MnO₂”.

Parâmetros			
Γ_g	Γ_p	E_{Ar}	E_{Ad}
(mol ⁿ L ⁻ⁿ h)	(mol ⁿ L ⁻ⁿ h)	(kcal mol ⁻¹)	(kcal mol ⁻¹)
$8,57 \times 10^{-5}$	0,24	6,46	0,17

Deste modo a equação cinética global que descreve o processo de lixiviação do manganês do “MnO₂” é dada por,

$$t = \frac{8,57 \times 10^{-5}}{C_A^{0,6} \exp\left(-\frac{6,46}{RT}\right)} g_{Fg}(X) + \frac{0,24}{C_A \exp\left(-\frac{0,17}{RT}\right)} p_{Fp}(X) \quad (8.71)$$

Através da equação global estimada, pode verificar-se a adequação do modelo aos valores experimentais, através da representação gráfica e do cálculo do coeficiente de correlação do ajuste (Figura 8.34 e Tabela 8.18).

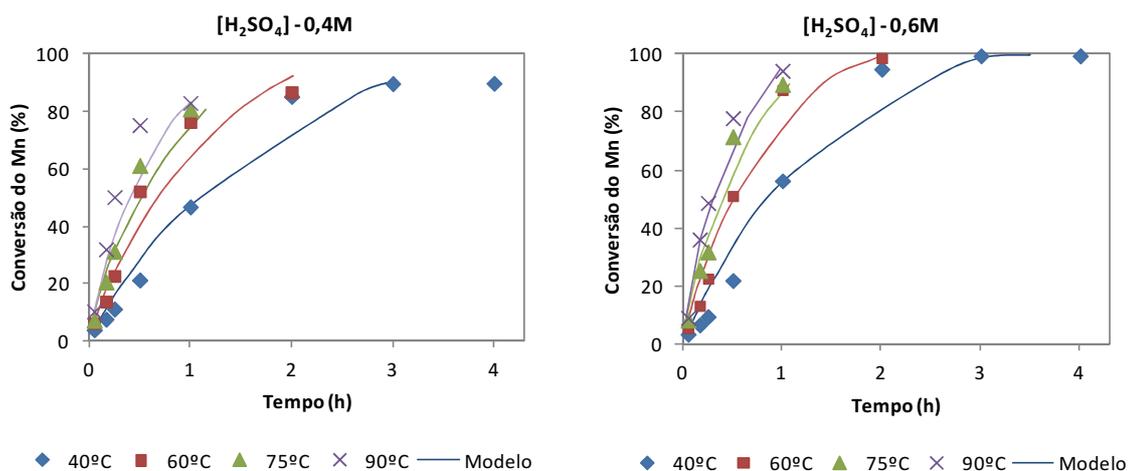


Figura 8.34 - Comparação entre os valores experimentais e os estimados pelo modelo cinético global.

Tabela 8.18 – Coeficientes de correlação dos ajustes do modelo aos dados experimentais de conversão do manganês.

[H ₂ SO ₄] (M)	Coeficiente de correlação (r)			
	40°C	60°C	75°C	90°C
0,4	0,945	0,876	0,965	0,925
0,6	0,970	0,978	0,971	0,980

De uma maneira geral pode considerar-se que se obtiveram ajustes razoáveis entre as curvas de conversão experimentais e as estimadas por aplicação do modelo, referindo que estes são melhores (coeficientes de correlação superiores) para a concentração mais elevada em todas as temperaturas.

Para complementar este estudo cinético determinaram-se os valores dos tempos τ_g e τ_p para várias concentrações e temperaturas, através das expressões (8.64), (8.70), e o τ correspondente à soma das duas parcelas τ_g e τ_p .

Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 8.35, na qual se verifica que o τ_g é muito dependente da temperatura, diminuindo acentuadamente à medida que a temperatura aumenta, o que está de acordo com a lei de Arrhenius em que a velocidade varia exponencialmente com o inverso da temperatura.

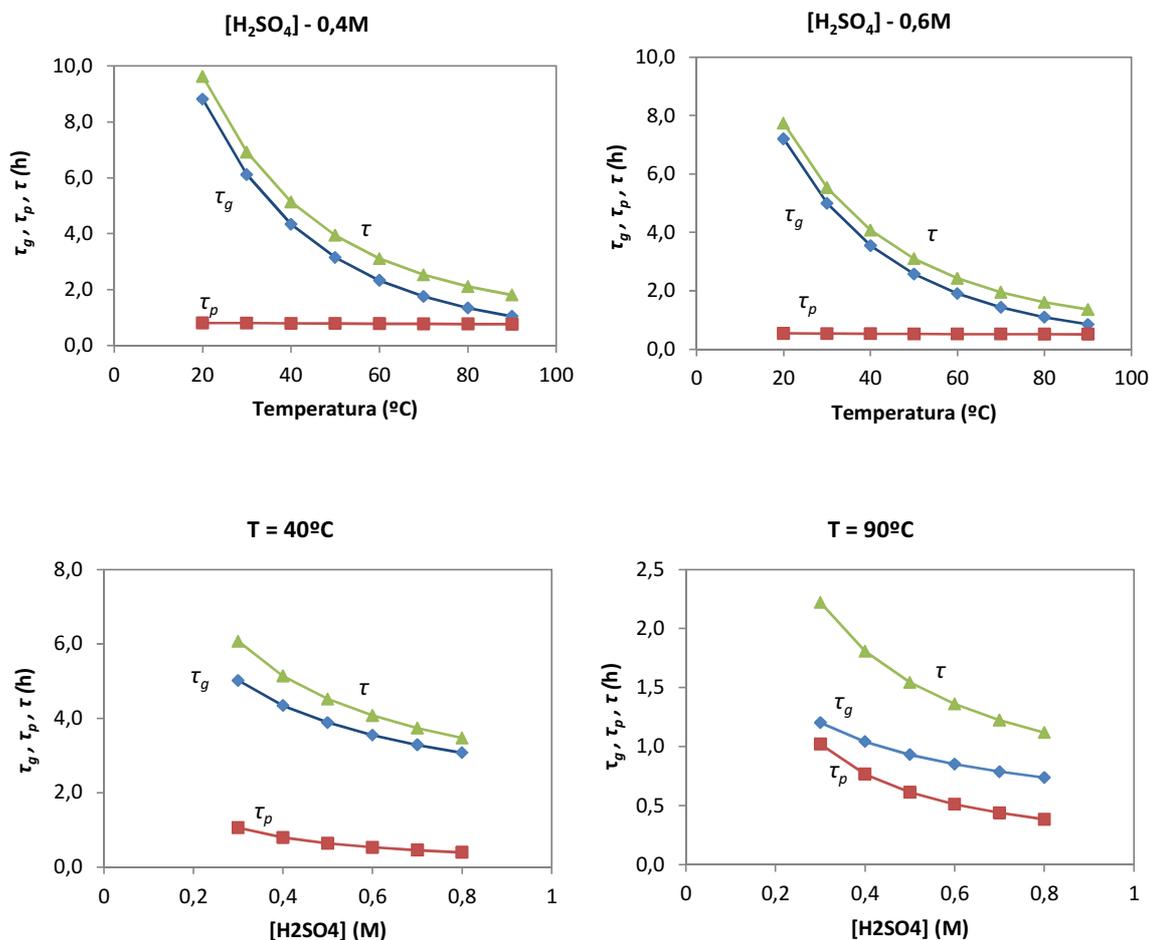


Figura 8.35 - Parâmetros do modelo para a lixiviação do manganês do “MnO₂”, em várias condições processuais (a) influência da temperatura mantendo constante a concentração; (b) influência da concentração mantendo constante a temperatura.

Em termos do tempo τ_p , este é sempre inferior ao τ_g , o que indicia que o processo de lixiviação do manganês é controlado preferencialmente pelo passo químico. Por outro lado verifica-se que à medida que a temperatura aumenta os dois tempos tendem a aproximar-se, ou seja a reacção química é tão rápida que o passo de difusão passa a ter influência marcante no processo. No entanto a sua influência não é muito notória uma vez que os valores de τ (total) são muito próximos dos de τ_g , em toda a gama de temperaturas.

Por último, verifica-se que os parâmetros são muito menos sensíveis à concentração do lixiviante do que à temperatura.

Capítulo 9

LIXIVIAÇÃO DE MISTURAS DE POEIRAS E PILHAS

O estudo da operação de lixiviação das poeiras siderúrgicas e das pilhas domésticas do tipo Zn-MnO₂, realizado individualmente, permitiu verificar que o seu comportamento é semelhante. Em ambos os casos o processo pode ser realizado em duas fases, numa primeira fase o zinco presente como zincite, é praticamente todo lixiviado com concentrações relativamente baixas em ácido sulfúrico (0,4 M) à temperatura ambiente, tal como o zinco e o manganês presente como hetaerolite, nas pilhas. Numa segunda fase é necessário utilizar condições mais drásticas para lixiviar o zinco presente como franklinite nas poeiras, e o manganês presente como óxido de manganês (IV) nas pilhas.

Para os países mais pequenos como Portugal, os processos de tratamento individuais por lixiviação, de diferentes tipos de resíduos não são rentáveis, devido sobretudo à falta de matéria-prima secundária.

A opção de tratar grupos de resíduos com base no seu quimismo tem vindo a aumentar, pelo que se considerou neste estudo a hipótese de misturar as pilhas domésticas do tipo Zn-MnO₂ e as poeiras do forno eléctrico.

Conhecido o comportamento de cada um destes grupos, verificar-se-à se existirão diferenças significativas pelo facto de serem misturados.

9.1. ESTUDO DA LIXIVIAÇÃO DE MISTURAS DE POEIRAS E PILHAS

Tal como no estudo das lixiviações apresentadas nos Capítulos 6 e 7, também nas misturas foram utilizadas amostras de poeiras siderúrgicas lavadas e amostras de pilhas fragmentadas sem sucata e lavadas.

Tendo em conta que a nível nacional são geradas anualmente cerca de 40 mil toneladas de poeiras e somente 1600 toneladas de pilhas do tipo Zn-MnO₂, a proporção de tratamento seria de 96% de poeiras para 4% de pilhas. No entanto, tendo em conta que o processo de tratamento pode ser efectuado em campanhas, efectuou-se o estudo da lixiviação de misturas com diversas proporções em massa de poeiras (EAF) /pilhas.

Na Tabela 9.1 apresentam-se as misturas efectuadas, e a respectiva composição nos principais metais em estudo. A determinação da composição teve por base os teores dos metais nos dois resíduos individuais (determinada anteriormente por absorção atómica (secção 5.3)) e a respectiva proporção na mistura de acordo com a expressão,

$$\text{teor}_A (\%) = 100 (m_i x_{Ai} + m_j x_{Aj}) / (m_i + m_j) \quad (9.1)$$

em que teor_A representa o teor do elemento A na mistura, m_i e m_j a massa do material i e j da mistura, e x_{Ai} e x_{Aj} a composição do metal em causa no material i e j da mistura.

A determinação da composição da mistura não foi efectuada por análise química (absorção atómica), uma vez que a diferença de granulometria existente entre os dois materiais (na ordem dos micron nas poeiras e na ordem dos milímetros no caso das pilhas) dificultaria a amostragem e poria em causa a representatividade das alíquotas a analisar.

Tabela 9.1 – Composição química das misturas de pilhas e poeiras.

Mistura	Composição da mistura (%)		
	Zn	Mn	Fe
0%Pilhas -100% EAF	33,3	1,5	21,1
5% Pilhas-95% EAF	32,5	2,7	20,6
20% Pilhas-80% EAF	30,0	6,3	19,1
40% Pilhas-60% EAF	26,7	11,2	17,0
50% Pilhas-50% EAF	25,0	13,7	16,0
60% Pilhas-40% EAF	23,4	16,1	15,0
80% Pilhas-20% EAF	20,1	20,9	13,0
100% Pilhas-0% EAF	16,7	25,8	10,9

Por análise da composição das misturas verifica-se que o manganês é aquele que apresenta uma variação mais acentuada do teor entre as várias misturas, dada a diferença existente

entre a quantidade presente nas poeiras (1,5%) e nas pilhas (25,8%). Em relação aos outros elementos essa diferença é sensivelmente o dobro.

A escolha das condições de lixiviação das misturas preparadas teve por base os resultados obtidos na lixiviação das poeiras e das pilhas individualmente. No caso das poeiras, 8 moles $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{kg}$ de poeiras (correspondente a 0,4 M em ácido e uma relação L/S de 20 L/kg) demonstraram ser suficientes para lixiviar todo o zinco da zincite (aproximadamente 80%) à temperatura ambiente. Em relação às pilhas, com essas mesmas condições, conseguiu-se lixiviar praticamente todo o zinco e cerca de 36% do manganês. Deste modo efectuou-se a lixiviação das várias misturas com 0,4 M em ácido sulfúrico e uma relação L/S de 20 L/kg à temperatura ambiente. Estes ensaios realizaram-se sempre com agitação orbital, a 200 rpm. Tal como nos restantes ensaios foram retiradas amostras ao longo do tempo para acompanhar o processo de lixiviação dos metais.

Na Figura 9.1 apresentam-se os rendimentos de lixiviação dos metais em função percentagem de pilhas na mistura ao fim de 1 h e 4 h de ensaio.

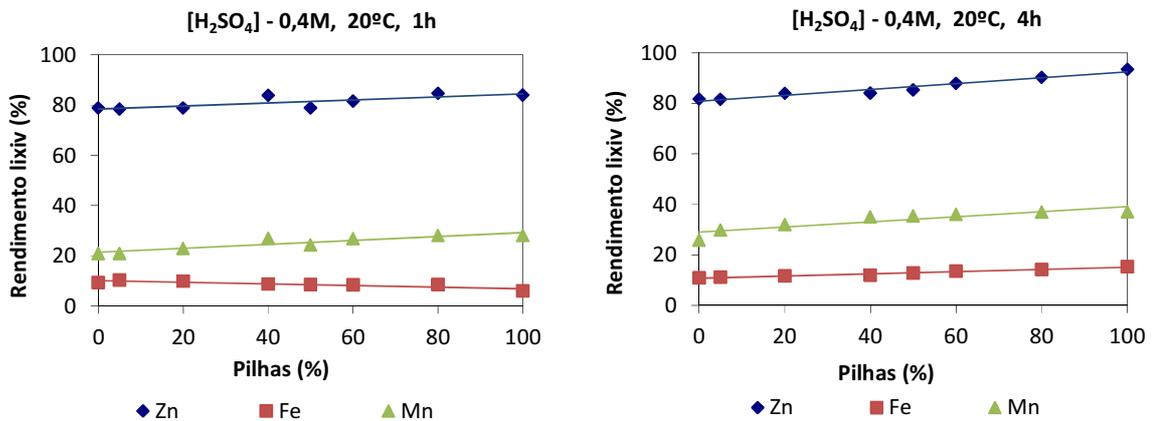


Figura 9.1 – Rendimento de lixiviação dos metais em função da percentagem de pilhas na mistura, para $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ 0,4M, a 20°C e uma relação L/S de 20 L/kg.

De uma maneira geral verifica-se uma sequência expectável dos rendimentos de lixiviação em função da quantidade de pilhas na mistura, aumentando de uma forma linear o rendimento dos metais lixiviados à medida que a quantidade de pilhas aumenta. Este andamento é coerente, uma vez que nas pilhas consegue-se lixiviar praticamente todo o zinco e uma maior percentagem de manganês e de ferro do que nas poeiras, o que faz com que à medida que a contribuição das pilhas é mais significativa aumente o rendimento de lixiviação dos metais. A

excepção ocorre relativamente ao ferro ao fim de 1h de ensaio, em que se verifica um ligeiro decréscimo, o qual pode ser justificado pelo facto da lixiviação ser mais rápida nas poeiras do que nas pilhas.

Comparando os resultados obtidos ao fim de 1 h e 4 h, verifica-se que o aumento do rendimento de lixiviação em função da percentagem de pilhas é mais acentuado ao fim de 4h; por exemplo, o rendimento do zinco aumenta somente de 78,8% para 83,9% ao fim de 1h enquanto que ao fim de 4 h o aumento é de 81,9% para 95,1%.

Considerando o rendimento de lixiviação dos metais obtidos na lixiviação individual de cada um dos materiais em estudo, pode-se estimar o valor para a lixiviação dos metais em cada um dos componentes das misturas efectuadas (pilhas + poeiras), supondo não existirem alterações do seu comportamento pelo facto de provirem de materiais diferentes. Assim, considerando que se utiliza na mistura uma massa m_i do material i de composição x_{Ai} no elemento A, e uma massa m_j do material j de composição x_{Aj} no mesmo elemento (A), considerando os rendimentos de lixiviação do elemento A quando se lixivia o material i e j individualmente (η_{Ai} e η_{Aj}) pode demonstrar-se através de um balanço mássico que o rendimento previsto do elemento A na mistura é dado por,

$$\eta_A (\%) = (m_i x_{Ai} \eta_{Ai} + m_j x_{Aj} \eta_{Aj}) / (m_i x_{Ai} + m_j x_{Aj}) \quad (9.2)$$

Uma outra forma de avaliar a adequação dos valores experimentais da mistura quando comparado com os modelos individuais, é pela estimativa dos rendimentos da mistura utilizando as expressões de regressão para cada material determinados na secção 6.2.1 e 7.2.1 para o zinco. Assim, pode determinar-se o rendimento de lixiviação do zinco nas várias misturas pela expressão (9.2), em que os rendimentos de lixiviação do zinco em cada um dos materiais são dados pelos modelos ajustados individuais (expressão 6.1 e 7.1).

Na Tabela 9.2 comparam-se os rendimentos das misturas obtidos experimentalmente com os estimados por balanço mássico para o zinco, manganês e ferro, e na Tabela 9.3 especifica-se para o caso do zinco os rendimentos de lixiviação obtidos pelos três métodos descritos (valores experimentais, estimados por balanço mássico e estimados através dos modelo individual).

Tabela 9.2 – Rendimentos de lixiviação estimado por balanço mássico e obtido experimentalmente para cada uma das misturas ao fim de 4 h de ensaio.

Mistura	Rendimento de lixiviação estimado por balanço mássico (%)			Rendimento de lixiviação experimental (%)		
	Zn	Mn	Fe	Zn	Mn	Fe
0% Pilhas-100% EAF	-	-	-	81,7	25,8	10,9
5% Pilhas-95% EAF	82,1	31,1	11,0	81,5	29,8	11,2
20% Pilhas-80% EAF	83,0	34,7	11,4	83,9	32,0	11,6
40% Pilhas-60% EAF	84,6	35,9	12,1	84,0	35,0	11,9
50% Pilhas-50% EAF	85,6	36,2	12,4	85,3	35,5	12,9
60% Pilhas-40% EAF	86,7	36,4	12,9	87,9	36,0	13,5
80% Pilhas-20% EAF	89,5	36,6	14,5	90,3	36,9	14,2
100% Pilhas-0% EAF	-	-	-	93,4	37,0	15,4

Comparando os valores de lixiviação estimados com os obtido experimentalmente para cada uma das misturas (Tabela 9.2), verifica-se não existirem diferenças significativas no caso do zinco e do ferro, à excepção da mistura com 60% em pilhas cujo valor experimental é ligeiramente superior ao estimado. Em relação ao manganês os desvios são ligeiramente superiores, nomeadamente para as misturas com menor quantidade de pilhas, sendo provavelmente devidos a oscilações na composição dos materiais.

Tabela 9.3 – Rendimentos de lixiviação experimentais, estimados por balanço mássico, e através dos modelos dos materiais individuais, para cada uma das misturas de pilhas e poeiras ao fim de 4 h de ensaio.

Mistura	Rendimento de lixiviação do zinco (%)		
	Experimental	Estimado por balanço mássico	Estimado pelo modelo
0% Pilhas-100% EAF	81,7	-	80,8
5% Pilhas-95% EAF	81,5	82,0	81,1
20% Pilhas-80% EAF	83,9	83,0	82,0
40% Pilhas-60% EAF	84,0	84,6	83,5
50% Pilhas-50% EAF	85,3	85,6	84,4
60% Pilhas-40% EAF	87,9	86,7	85,4
80% Pilhas-20% EAF	90,3	89,5	88,0
100% Pilhas-0% EAF	93,4	-	91,6

Para uma análise mais cuidada da adequação dos métodos de estimativa do rendimento de lixiviação dos metais nas várias misturas aos dados experimentais representa-se na Figura 9.2 a comparação dos rendimentos em função da percentagem de pilhas na mistura.

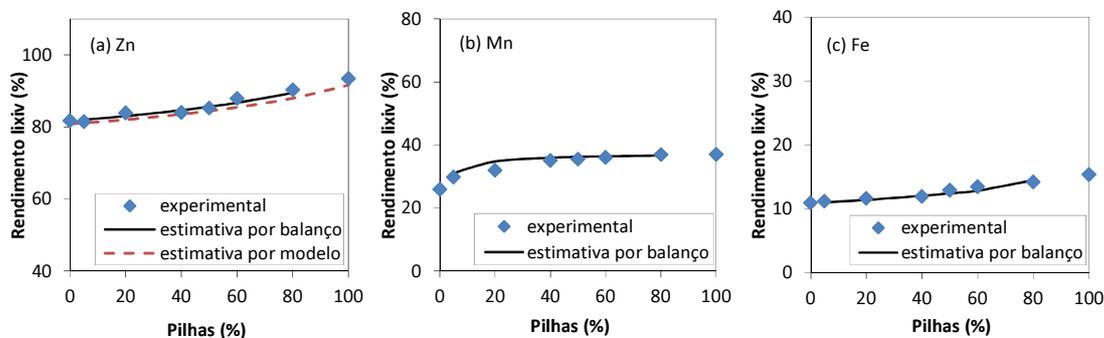


Figura 9.2 – Avaliação da adequação dos métodos de estimativa do rendimento de lixiviação das misturas pilhas – poeiras (EAF), aos dados experimentais para os metais (a) Zinco; (b) Manganês e (c) Ferro.

Por análise da Figura 9.2, verifica-se uma boa concordância entre os resultados estimados por balanço mássico e os obtidos experimentalmente para todos os metais da mistura. Em relação à estimativa efectuada através do modelo individual para o caso do zinco, verifica-se um ligeiro desvio dos valores obtidos experimentalmente e dos obtidos através do balanço mássico, principalmente no caso das misturas com maior quantidade de pilhas. No entanto, pode considerar-se que os desvios obtidos não são significativos para poder considerar uma alteração do comportamento dos metais pelo facto de se misturarem as pilhas e as poeiras, face ao seu tratamento individual.

Apesar de parecer preferível efectuar a lixiviação de misturas em que predominem as pilhas, de modo a recuperar a maior quantidade possível de zinco nesta primeira fase, quando se analisou o zinco em solução (Figura 9.3), verificou-se que a sua concentração diminuiu com o aumento da percentagem de pilhas na mistura. Em relação ao manganês a sua concentração na solução aumentou, na medida que as pilhas contêm um teor inicial em manganês muito superior ao existente nas poeiras, o que faz com que este aumente nas misturas com maior quantidade em pilhas.

Deste modo, numa perspectiva de um processo global de recuperação de zinco é preferível um menor rendimento mas uma maior concentração de zinco em solução. Por outro lado a

operação de purificação da solução torna-se mais fácil, uma vez que esta contém baixos teores em manganês e ferro. Por exemplo, na mistura de 5% de pilhas-95% de poeiras, obtém-se uma solução com 10,6 g/L em zinco, 1,15 g/L em ferro e 0,4 g/L em manganês.

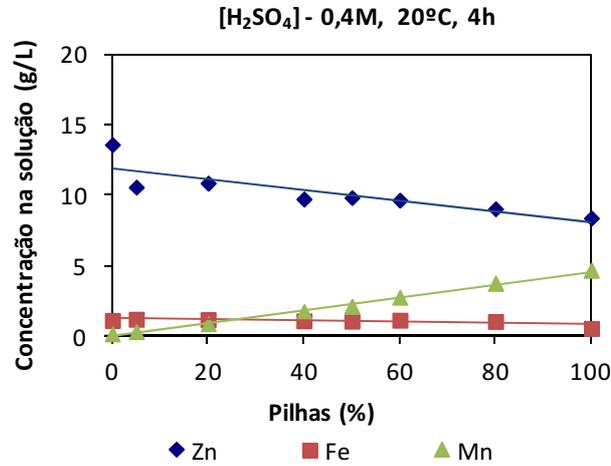


Figura 9.3 – Concentração de metais na solução em função da percentagem de pilhas na mistura.

Para verificar quais as espécies mineralógicas que foram lixiviadas, efectuaram-se análises de difracção de raios-X dos resíduos da lixiviação das misturas. Na Figura 9.4 apresentam-se os difractogramas do resíduo obtido após lixiviação da mistura 50:50 (com 0,4 M em ácido à temperatura ambiente) e da mesma mistura antes da lixiviação.

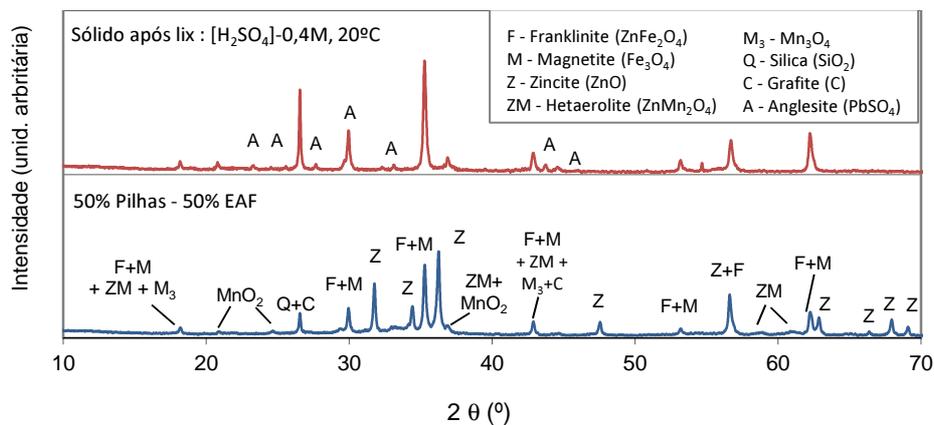


Figura 9.4 – Difractogramas da mistura 50% pilhas-50% poeiras antes e após a lixiviação com [H₂SO₄] 0,4 M, L/S -20 L/kg a 20°C.

Da comparação efectuada entre os dois difractogramas verifica-se que as reflexões (riscas) correspondentes à zincite, hetaerolite e Mn_3O_4 desapareceram após lixiviação, o que demonstra que foram lixiviadas. Relativamente aos picos da franklinite, magnetite e MnO_2 , verifica-se um ligeiro aumento após a lixiviação, o que leva a concluir que o seu teor aumentou devido ao facto de não ser sido destruída a sua estrutura, e à perda de peso verificada. Por seu lado verifica-se o aparecimento dos picos correspondentes à anglesite formada.

9.2. ESTUDO DA LIXIVIAÇÃO DE MISTURAS DE “FRANKLINITE” E “ MnO_2 ”

Após a lixiviação das misturas com 0,4 M em ácido sulfúrico a 20°C, obteve-se um sólido constituído essencialmente por franklinite, óxido de manganês (IV), magnetite, sulfato de chumbo (anglesite), grafite e sílica, o que corresponde basicamente a mistura do material “Franklinite” e “ MnO_2 ”.

Tal como no caso anterior (mistura de pilhas e poeiras), prepararam-se misturas da “Franklinite” e do “ MnO_2 ” (preparados previamente), em diversas proporções.

Tendo em conta que na lixiviação individual das poeiras ocorreu uma perda de peso de 50-51% e nas pilhas de 44-45%, o erro não será significativo se se efectuar a mistura do material “Franklinite” e “ MnO_2 ” em proporções idênticas às utilizadas na mistura poeiras-pilhas, ou seja considerar-se-à que a perda de peso foi igual nas duas parcelas da mistura.

Por outro lado verificou-se que a perda de peso nas misturas após a lixiviação variou entre 47 e 51%, (47% na mistura 80%pilhas-20% poeiras, e 51% na mistura 20%pilhas-80% poeiras).

Na Tabela 9.4 apresentam-se as misturas a lixiviar e a respectiva composição nos principais metais, determinada com base na composição dos sólidos individuais (tal como calculado para o caso das pilhas-poeiras, através da expressão (9.1)).

Por análise da composição das misturas, verifica-se existir uma grande variação consoante a proporção “ MnO_2 ” – “Franklinite”, uma vez que o “ MnO_2 ”, não tem praticamente zinco (1,3%) comparativamente com a “Franklinite” (15,6%), mas tem muito manganês (34,4%) em relação à “Franklinite” (2,2%).

Tabela 9.4 – Composição química das misturas de “Franklinite” e “MnO₂”.

Mistura	Composição da mistura (%)		
	Zn	Mn	Fe
0%“MnO ₂ ”-100%“Frank”	15,6	2,2	36,8
5%“MnO ₂ ”-95%“Frank”	14,9	3,9	35,5
20%“MnO ₂ ”-80%“Frank”	12,7	8,7	31,7
40%“MnO ₂ ”-60%“Frank”	9,9	15,1	26,7
50%“MnO ₂ ”-50%“Frank”	8,4	18,4	24,2
60%“MnO ₂ ”-40%“Frank”	7,0	21,5	21,7
80%“MnO ₂ ”-20%“Frank”	4,2	28,0	16,6
100%“MnO ₂ ”-0%“Frank”	1,3	34,4	11,6

Tal como no caso anterior, para a recuperação do zinco presente na forma de franklinite e do manganês do MnO₂, utilizaram-se as condições experimentais (concentração, temperatura, agente redutor, L/S) para as quais se obtiveram melhores resultados na lixiviação individual dos dois tipos de materiais (“Franklinite” e “MnO₂”).

Assim, efectuou-se a lixiviação das misturas com 0,5 M em ácido sulfúrico, a 90°C com adição de 25% de sucata (granulometria entre 0,7 e 1 mm) face à quantidade de “MnO₂” da mistura, e um L/S ((solução/(m_{Frank}+m_{MnO2}))) de 40 L/kg. A escolha do valor da relação L/S teve por base melhorar a lixiviação do zinco presente na franklinite.

Foram igualmente retiradas alíquotas do lixiviado ao longo do tempo de ensaio, para seguir a evolução do rendimento de lixiviação dos metais. Os resultados obtidos apresentam-se na Figura 9.5.

Comparando os rendimentos de lixiviação ao fim de 1 h e 4 h de ensaio, verifica-se que 1 h não é suficiente para lixiviar as quantidades de metais passíveis de serem lixiviados nas condições experimentais testadas. Por outro lado, ao fim de 1 h existem desvios dos resultados experimentais face aos estimados no caso de não existirem interferências dos constituintes da mistura. Se não existirem interferências o rendimento de lixiviação das misturas deverá ser a soma da lixiviação dos dois materiais em separado tendo em conta a sua proporção na mistura.

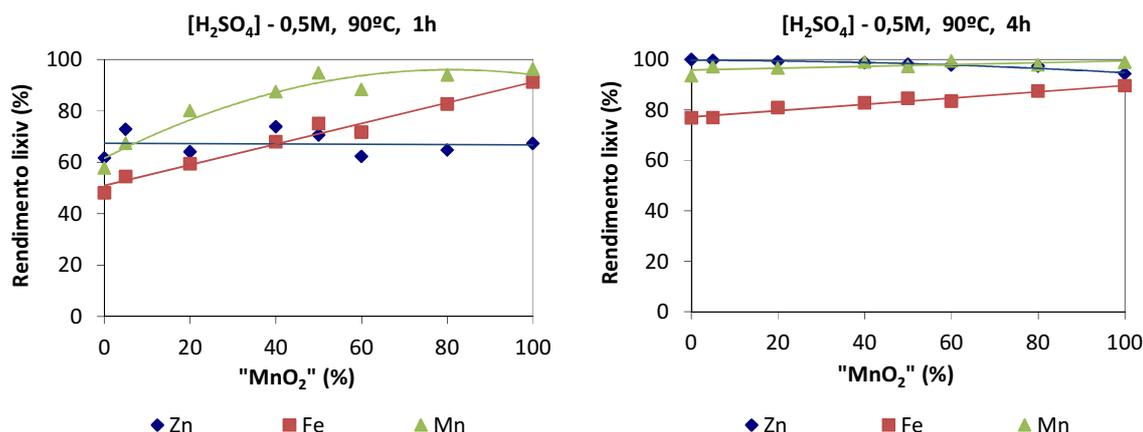


Figura 9.5 – Rendimento de lixiviação dos metais em função da percentagem de “MnO₂” na mistura, para [H₂SO₄] = 0,5 M, a 90°C, com adição de sucata e uma relação L/S de 40 L/kg.

Ao fim de 4 h de ensaio, verifica-se uma progressão linear entre os rendimentos e a percentagem de “MnO₂” na mistura, observando-se que em todos os casos se lixivia mais de 97% do manganês e do zinco. Por sua vez a lixiviação do ferro tende a aumentar à medida que aumenta a percentagem de “MnO₂” na mistura. Este facto pode ser justificado tendo em conta que à medida que existe menos “Franklinite” na mistura existe menos ferro (na forma de magnetite), o qual não se consegue lixiviar nestas condições de concentração de ácido e temperatura.

Por outro lado, considerando os resultados obtidos para o ferro quando se estudou o efeito da temperatura na lixiviação do “MnO₂” (secção 7.4.5), era espectável que o ferro a 90°C precipitasse como goetite e jarosite, não apresentando rendimentos de lixiviação tão elevados. No entanto isso não se verificou, uma vez que neste caso se utilizou uma maior quantidade de ácido (L/S de 40 enquanto que nos ensaios anteriores a relação foi de L/S 20), e o pH final das soluções de lixiviação situou-se sempre abaixo de 1, não estando deste modo reunidas as condições para a formação da jarosite e goetite.

Considerando os rendimentos de lixiviação obtidos para os dois materiais em separado, e tendo em conta a sua proporção na mistura, é possível estimar o rendimento de lixiviação dos metais nas diversas misturas, através da expressão (9.2). Comparando os valores estimados com os obtidos experimentalmente é possível verificar se a presença dos dois materiais em

conjunto condiciona de algum modo a sua lixiviação, ou se o rendimento da mistura é a soma dos rendimentos dos dois materiais separados tendo em conta a sua proporção.

Na Tabela 9.5 apresentam-se os valores dos rendimentos estimados e obtidos experimentalmente para as várias misturas, e na Figura 9.6 a sua representação gráfica em função da percentagem de “MnO₂” presente.

Tabela 9.5 – Rendimentos de lixiviação estimado por balanço e obtido experimentalmente para cada uma das misturas de “MnO₂” e “Franklinite” ao fim de 4 h de ensaio.

Mistura	Rendimento de lixiviação estimado por balanço mássico (%)			Rendimento de lixiviação experimental (%)		
	Zn	Mn	Fe	Zn	Mn	Fe
0%“MnO ₂ ”-100%“Frank”	-	-	-	100	93,6	76,9
5%“MnO ₂ ”-95%“Frank”	100	98,2	80,4	99,6	97,2	76,9
20%“MnO ₂ ”-80%“Frank”	99,9	98,6	80,9	99,1	96,6	80,9
40%“MnO ₂ ”-60%“Frank”	99,7	98,8	81,8	98,8	98,9	82,8
50%“MnO ₂ ”-50%“Frank”	99,6	98,8	82,5	98,2	97,2	84,6
60%“MnO ₂ ”-40%“Frank”	99,4	98,8	83,2	97,8	99,4	83,5
80%“MnO ₂ ”-20%“Frank”	98,6	98,9	85,4	97,4	97,8	87,4
100%“MnO ₂ ”- 0%“Frank”	-	-	-	94,3	98,9	89,6

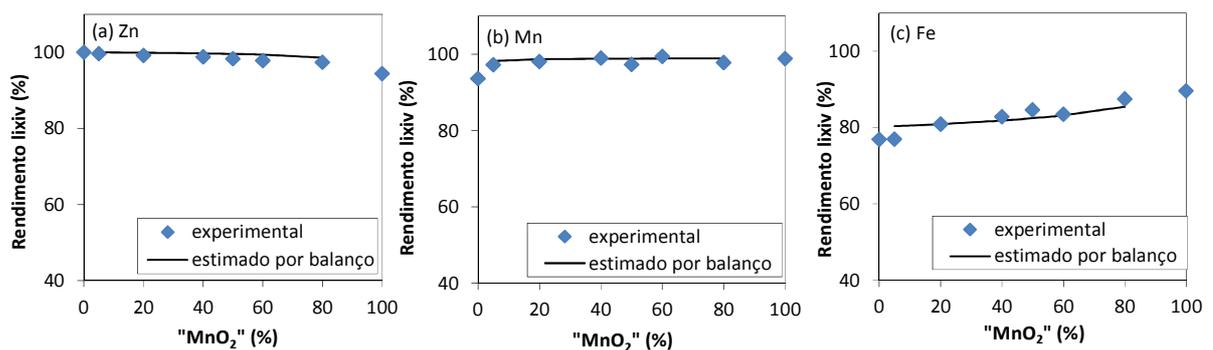


Figura 9.6 – Avaliação da adequação dos métodos de estimativa do rendimento de lixiviação das misturas “MnO₂”-“Franklinite” aos dados experimentais para os metais (a) Zinco; (b) Manganês e (c) Ferro.

Mais uma vez se verifica que a recuperação do zinco e do manganês é praticamente total para todas as misturas, variando entre 98-100% e 97-99% respectivamente. Por outro lado verifica-se que existe concordância entre os valores dos rendimentos estimados e os experimentais, podendo dizer-se que as diferenças existentes são mínimas. Em relação ao ferro, aparentemente verifica-se uma maior discrepância entre o experimental e o estimado, o que pode dever-se ao facto de se ter adicionado à mistura sucata ferrosa, a qual vai alterar em larga medida a quantidade de ferro presente na mistura, podendo aumentar o erro experimental.

No entanto, apesar dos desvios obtidos pode considerar-se que não são suficientemente significativos para se considerar que há uma alteração do comportamento dos metais pelo facto de se misturarem o "MnO₂" e a "Franklinite", face ao seu tratamento individual.

Em relação ao manganês apesar de parecer indiferente efectuar a lixiviação ao material isolado ou a misturas, quando se analisa a sua concentração na solução (Figura 9.7), verifica-se que isso não é verdade, sendo preferível lixiviar isoladamente o "MnO₂" ou então misturas em que este material prevaleça, de modo a obter soluções com uma maior concentração do metal. Em relação ao zinco passa-se exactamente o contrário, uma vez que na primeira fase da lixiviação das pilhas-poeiras se lixiviou todo o zinco, excepto o que estava presente como franklinite, que ficou no material denominado "Franklinite".

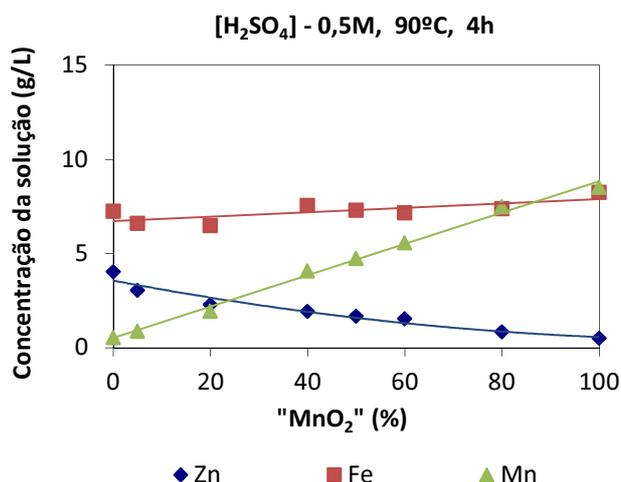


Figura 9.7 – Concentração de metais na solução em função da percentagem de "MnO₂" na mistura.

Na Figura 9.8 apresentam-se os difractogramas da mistura 50% "MnO₂" – 50% "Franklinite" antes e após a lixiviação com 0,5M em ácido sulfúrico a 90°C, com adição de sucata como redutor ao fim de 4h de ensaio.

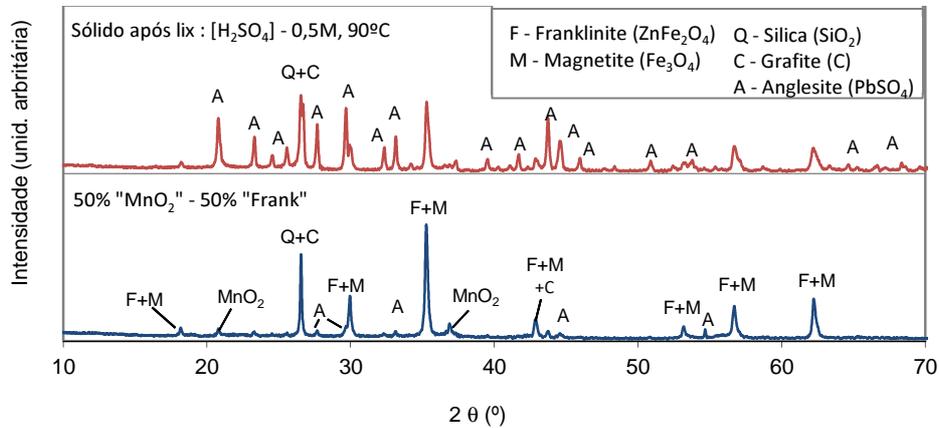


Figura 9.8 – Difractogramas da mistura 50% "MnO₂"-50% "Franklinite" antes e após lixiviação com [H₂SO₄] 0,5M, L/S -40L/kg a 90°C.

No difractograma da mistura após lixiviação, constata-se o desaparecimento das fases contendo zinco e manganês, restando no resíduo magnetite, anglesite, carbono e alguma sílica. Não se detectou também nenhum pico correspondente à formação de jarosite ou goetite, o que está de acordo os valores de rendimento do ferro obtidos.

De modo a obter-se soluções menos contaminadas com ferro, o qual dificulta o processo global de recuperação dos metais com valor, pode optar-se por efectuar a lixiviação das misturas com uma relação L/S mais baixa, de modo a provocar o aumento do pH das soluções finais e proporcionar as condições de formação da jarosite.

Capítulo 10

Conclusões e Trabalho Futuro

Neste trabalho realizou-se um estudo sistemático da operação de lixiviação num processo hidrometalúrgico de recuperação de metais contidos em resíduos ricos em zinco, nomeadamente poeiras de forno de arco eléctrico e pilhas esgotadas de Zn-MnO₂, através da recuperação metálica do zinco e de outros metais existentes.

A caracterização química dos resíduos foi realizada através de diversas técnicas (fluorescência de raios-X, difracção de raios-X, microscopia electrónica de varrimento e espectrometria de absorção atómica), tendo-se determinado a composição química elementar e identificado as fases sólidas portadoras dos metais.

A zincite (ZnO) foi a principal fase identificada, tanto nas poeiras como nas pilhas, tendo-se também encontrado nas pilhas uma outra fonte portadora de zinco, a hetaerolite (ZnOMn₂O₃). O manganês nas pilhas encontra-se também na forma de MnO₂ (fase designada de ramsdelite, com pouca cristalinidade), que corresponde ao material catódico não reagido durante a descarga. Outra fase importante, relativamente às poeiras, é a ferrite de zinco ZnO.Fe₂O₃ (franklinite). Finalmente, o ferro também está presente nas poeiras como magnetite.

No desenvolvimento da operação de lixiviação, etapa chave do processo, testaram-se vários lixivantes (ácidos, agentes alcalinos e complexantes amoniacaais), tendo-se adoptado o meio de ácido sulfúrico como lixivante por razões de eficiência na recuperação dos metais e também por razões económicas, dado este reagente ser pouco dispendioso e facilmente acessível.

Foi realizado um estudo pormenorizado da operação de lixiviação com ácido sulfúrico, para ambos os resíduos, avaliando-se a influência dos vários factores determinantes da eficiência de extracção dos metais, como a temperatura, a concentração do lixivante, a relação líquido/sólido, o tempo e a velocidade de agitação da mistura reaccional. Em ambos os resíduos, o zinco na forma de zincite reagiu eficientemente, atingindo-se rendimentos de lixiviação totais mesmo usando concentrações de ácido próximas da estequiometria, à

temperatura ambiente e com tempos de reacção reduzidos (< 1 h). A fase de óxido misto de Zn e Mn, presente nas pilhas, também se mostrou bastante reactivo, reagindo eficientemente nas mesmas condições já descritas. Assim, parte substancial do zinco nas poeiras (cerca de 80%) e praticamente todo o zinco nas pilhas podem ser lixiviados com relativa facilidade em meio de H_2SO_4 e condições operacionais pouco “agressivas”.

A outra fase portadora de zinco presente nas poeiras, a franklinite, tem muito menor reactividade, necessitando de condições de lixiviação mais fortes (maior temperatura e maior concentração do lixiviante) para solubilizar no meio aquoso. O estudo realizado revelou que a temperatura é um factor muito importante, sendo a concentração e o tempo também determinantes. Conseguem-se atingir rendimentos totais de lixiviação do zinco, presente na franklinite, a partir de 80°C, com uma concentração de 0,5-0,6 M H_2SO_4 , ao fim de 4-5 horas de reacção e usando uma relação L/S=40 L/kg.

A lixiviação do manganês nas pilhas apenas atinge rendimentos de 30-40%, devido à solubilização da fase $ZnOMn_2O_3$, não se conseguindo valores superiores mesmo a elevados níveis de concentração e temperatura. Tal, deve-se à fraca reactividade da espécie de Mn(IV) – MnO_2 – que é muito refractária ao ataque químico. Assim, foi preciso usar um meio redutor para permitir a redução do Mn a estados de oxidação inferiores, tendo-se testado com sucesso a utilização da própria sucata de aço proveniente da fragmentação das pilhas. Com este processo de lixiviação redutora, foi possível atingir rendimentos de lixiviação do manganês quase totais em condições operacionais mais razoáveis.

Foi igualmente efectuada a lixiviação de misturas de poeiras e pilhas, em várias proporções, utilizando condições experimentais que demonstraram ser eficientes na lixiviação dos materiais individualmente, verificando-se não existirem alterações significativas do comportamento dos metais pelo facto de se efectuarem misturas dos dois tipos de resíduos. Esta constatação permite a possibilidade de se utilizar qualquer tipo de opção de tratamento, quer misturando os dois resíduos, quer tratando-os individualmente por campanhas, consoante a quantidade de resíduos disponíveis em cada momento.

Foi realizado um estudo cinético dos processos de lixiviação da fase menos reactiva presente nas poeiras e pilhas e determinados os parâmetros cinéticos, pelo método da velocidade inicial e pela aplicação das formas integradas dos modelos cinéticos.

A lixiviação do zinco e do ferro da “Franklinite” é controlada pelo passo químico, com energias de activação na ordem dos 11-12 kcalmol⁻¹, enquanto que a lixiviação do manganês da fase

menos reactiva das pilhas Zn-MnO₂, apresenta valores na ordem dos 4-6 kcalmol⁻¹, correspondentes a um processo de controlo reaccional misto.

Os resultados da investigação realizada permitiram propor arranjos processuais e condições operacionais adequadas para a recuperação dos metais dos dois resíduos em estudo. Várias hipóteses foram apresentadas e discutidas, envolvendo soluções minimalistas, mais económicas, focando-se apenas na recuperação da maior parte do zinco, até outras opções, com maiores consumos de reagentes e energia, em que todo o zinco e também o manganês (este, nas pilhas) pode ser recuperado eficientemente.

Este estudo permitiu adquirir um conhecimento bastante aprofundado da composição e da reactividade dos dois resíduos ricos em zinco, propondo-se condições operacionais para a lixiviação, em meio sulfúrico, dos materiais constituintes. Este foi um primeiro passo desta investigação, que deverá continuar, propondo-se as seguintes actividades para o futuro:

- Teste em maior escala (piloto laboratorial) do processo de lixiviação usando os arranjos sugeridos neste trabalho, p.ex., as combinações propostas em contracorrente ou outras que se venham a demonstrar adequadas;
- Extensão da aplicação do processo desenvolvido a outros resíduos contendo zinco (aços galvanizados, lamas de zincagem, entre outros);
- Desenvolvimento das restantes operações do processo hidrometalúrgico (purificação, extracção do zinco e cristalização ou electrólise) e sua integração com a operação de lixiviação.

Bibliografia

- [1] - Assche, F. V., Martin, M., *Zinc in the environment*, International Zinc Association, http://www.iza.com/zwo_org/environment/zwo00-environment.index.htm (acedido em Março 2009)
- [2] - Perry, R., Green, D., (Edts.), *Perry's chemical engineers' handbook*, 6th edition, MacGraw-Hill, 1984
- [3] - Hurlbut Jr., C. S., Klein, C., *Manual de mineralogía de dana*, Tercera edición, Editorial Reverté, S. A., 1985
- [4] - *Internacional Zinc Association (IZA)*, <http://zinc.org> (acedido em janeiro 2009)
- [5] - Mathewson, C.H., *Zinc – The science and technology of the metal, its alloys and compounds*, Reinhold Publishing Corporation, New York, 1959
- [6] - Habashi, F., *A Textbook of hydrometallurgy - Métallurgie extractive*, Québec, Canada, 1993.
- [7] - Dutrizac, J.E., Monhemius, A.J (Edts.), *Iron control in hydrometallurgy*, Ellis Horwood Limited, New York, 1986
- [8] - Figueiredo, J. M., Coelho, M. C., Silva, A. R., Guedes, R. M., *Processing of bulk concentrates by RLE-type approach*, Extraction Metallurgy'89 (Proceedings), The Institution of Mining and Metallurgy, 1989, 721-740
- [9] - Aboim, C. M. F., *Remoção de ferro de soluções industriais, por extracção líquido-líquido: aplicação à metalurgia do zinco*, Relatório de estágio profissionalizante, Universidade Nova, 1995

- [10] - Almeida, J. A. B., *O processo da jarosite na ausência de neutralizantes* – Tese para acesso à categoria de investigador auxiliar, LNETI, 1988
- [11] - Dutrizac, J. E., *The effect of seeding on the rate of precipitation of ammonium jarosite and sodium jarosite*, Hydrometallurgy, 1996, 42, 293-312
- [12] - Habashi, F., *Principles of Extractive Metallurgy - Hydrometallurgy*, 2, Gordon and Breach Science Publ. Inc., New York, 1970
- [13] - Tsakiridis, P.E., Oustadakis, P., Katsiapi, A., Agatzini-Leonardou, S., *Hydrometallurgical process for zinc recovery from electric arc furnace dust (EAFD). Part II: Downstream processing and zinc recovery by electrowinning*, Journal of Hazardous Materials, 2010, 179, 8-14
- [14] - ZWM – *Metais não ferrosos, Conhecendo o zinco*,
http://www.zwm.com.pt/index.php?option=com_content&view=article&id=130&Itemid=213&lang=en (acedido em Setembro de 2010)
- [15] - Neves, C. A. R., *Zinco*, Departamento Nacional de Produção Mineira,
http://sistemas.dnpp.gov.br/publicação/mostra_imagem.asp (acedido em Setembro 2010)
- [16] - Tolcin, A.C., *2003 Minerals Yearbook*, U.S. Geological Survey of U.S. Department of the Interior, 2005, April
- [17] - Tolcin, A.C., *2006 Minerals Yearbook*, U.S. Geological Survey of U.S. Department of the Interior, 2008, February
- [18] - Tolcin, A.C., *2009 Minerals Yearbook*, U.S. Geological Survey of U.S. Department of the Interior, 2011, April
- [19] - *Internacional Lead and Zinc Study Group (ILZSG)*
<http://www.ilzsg.org/static/stocksandprices.aspx?from=2> (acedido em Janeiro 2012)
- [20] - Delmas, F., Gonçalves, L., Diniz, C., *Guia técnico sectorial – sector dos tratamentos de superfície*, Plano Nacional de Prevenção de Resíduos Industriais, INETI-INR, 2000
- [21] - *Traitements de surface: Relations donneurs d'ordre-sous-traitants*, Cahier Sectoriel Technologie & Environnement, 1 ère édition, Ministère de la Région Wallonne, M. P. Chapelle, 1994, Septembre

- [22] - Instituto de Metais não Ferrosos (ICZ)
<http://icz.org.br> (acedido em Janeiro 2009)
- [23] - Oliveira, C. P. M. S., Zinco, *Revista de nutrição e saúde*, Edts: Laudanna, A. A., Laudanna, E., Salgado, J.M., Fugesp, I, http://www.fugesp.org.br/nutricsaude6_2.htm (acedido em Março 2009)
- [24] - Barrett, E. C., Nenniger, E. H., Dziewinski, J., *A hydrometallurgical process to treat carbon steel electric arc furnace dust*, *Hydrometallurgy*, 1992, 30, 59-68
- [25] - Oustadakis, P., Tsakiridis, P.E, Katsiapi, A., Agatzini-Leonardou, S., *Hydrometallurgical process for zinc recovery from electric arc furnace dust (EAFD) – Part I: Characterization and leaching by diluted sulphuric acid*, *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 179, 1-7
- [26] - Orhan, G., *Leaching and cementation of heavy metals from electric arc furnace dust in alkaline medium*, *Hydrometallurgy*, 2005, 78, 236-245
- [27] - Machado, J.G.M.S, Brehm, F.A., Moraes, C.A.M, Santos, C. A., Vilela, A.C.F., Cunha, J.B.M., *Chemical, physical, structural and morphological characterization of the electric arc furnace dust*, *Journal of hazardous materials*, 2006, B136, 953-960
- [28] - Sun, X., Hwang, J., Huang, X., *The microwave processing of electric arc furnace dust*, *JOM*, 2008; October, 60 nº 10, 35-39
- [29] - Chirila, E., Luca, C. I., *Characterization of electric arc furnace dust*, *Annals of the Oradea University - Fascicle of Management and Technological Engineering*, 2011, Volume X (XX), NR2, 4.1-4.6
- [30] - Antrekowitsch, J., Antrekowitsch, H., *Hydrometallurgically recovering zinc from electric arc furnace dusts*, *JOM*, 2001, December, 26-28
- [31] - Kavouras, P., Ionnidis, Tr. A., Kehagias, Th., Tsilika, I., Chrissafis, K., Kokkou, S., Zouboulis, A., Karakostas, Th., *EAFD-loaded vitreous and glass-ceramic materials*, *Journal of the European Ceramic Society*, 2007, 27, 2317-2323
- [32] - Pelino, M., Karamanov, A., Piscicella, P., Crisucci, S., Zonetti, D., *Vitrification of electric arc furnace dusts*, *Waste Management*, 2002, 22, 945-949

- [33] - Kavouras, P., Kehagias, T., Tsilika, I., Kaimakamis, G., Chrissafis, K., Kokkou, S., Papadopoulos, D., Karakostas, Th., *Glass-ceramic materials from electric arc furnace dust*, *Journal of Hazardous Materials*, 2007, A139, 424-429
- [34] - Niubó, M., Fernández, A.I, Chimenos, J.M, Haurie, L., *A possible recycling method for high grade steels EAFD in polymer composites*, *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 171, 1139-1144
- [35] - Directive 2011/65/EU of the European Parliament and of the Council, on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment (recast) , Official Journal of the European Union, 1 July 2011
- [36] - Palencia, I., Romero, R., Iglesias, N., Carranza, F., *Recycling EAF dust leaching residue to the furnace: a simulation study*, *JOM*, 1999, August, 28-32
- [37] - Krishnan, E. R., *Recovery of heavy metals from steelmaking dust*, *Environmental Progress*, 2 (3), 1983, August, 184-187, <http://es.epa.gov/techpubs/8/9638.html>
- [38] - Dutrizac, J. E., *The role of hydrometallurgy in the recycling of metals*, *Recycling Technologies, Treatment of Waste, Remediation of Contaminated Sites and Life Cycle Assessment (Proceedings)*, ed. by Busing, J., Nogueira, C., Rodrigues, F., INETI-European Commission, Lisbon, 1998, 25-45
- [39] - Tee, J.K.S., Fray, D.J., *Removing impurities from steel scrap using air and chlorine mixtures* ,*JOM*, 1999, August, 24-27
- [40] - Donald, J. R., Pickles, C. A., *A kinetic study of the reaction of zinc oxide with iron powder*, *Metallurgical and Materials Transactions B*, 1996, 27B, 363-374
- [41] - Tong, L. F., *Reduction mechanisms and behaviour of zinc ferrite – Part 1: pure ZnFe₂O₄*, *Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy, Sections C Mineral processing and extractive metallurgy*, 2001, 110 (January – April), C14-C24
- [42] - Tong, L. F., *Reduction mechanisms and behaviour of zinc ferrite – Part 2: ZnFe₂O₄ solid solutions*, *Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy, Sections C Mineral processing and extractive metallurgy*, 2001, 110 (January – April), C123-C132

- [43] - Almeida, M. F., Silva, A. F., *Poeiras de fornos eléctricos siderúrgicos. Caracterização e alternativas de tratamento*, Materiais 93 – 6º Encontro da Sociedade Portuguesa de Materiais (Actas), Porto, Sociedade Portuguesa de Materiais, 1993, 27 – 29 Outubro, 315-323
- [44] - Mathewson, C.H., *Zinc – The science and technology of the metal, its alloys and compounds*, Reinhold Publishing Corporation, New York, 1959
- [45] - Figueiredo, J. M., Castro, F., *O tratamento de poeiras de fornos a arco eléctrico siderúrgico e a reciclagem dos metais contidos – State-of-the-art*, Materiais 93 – 6º Encontro da Sociedade Portuguesa de Materiais (Actas), Porto, Sociedade Portuguesa de Materiais, 1993, 27 – 29 Outubro, 325-332
- [46] - Menezes, R. A. A., Bessa, I., Menezes, M. A., *O plasma térmico – solução final para os resíduos perigosos*, Seminário do Meio Ambiente ABM – Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais (Actas), 1999, 4-6 Outubro
- [47] - Best, T. E., Pickles, C. A., *In-flight plasma reduction of electric arc furnace dust in carbon monoxide*, Canadian Metallurgical Quarterly, 2001, 40, 61-78
- [48] - Pickles, C. A., *Thermodynamic analysis of the separation of zinc and lead from electric arc furnace dust by selective reduction with metallic ion*, Separation and Purification Technology, 2008, 59, 115-128
- [49] - Lee, G., Song, Y.J., *Recycling EAF dust by heat treatment with PVC*, Minerals Engineering, 2007, 20, 739-746
- [50] - Wichterlová, J., Skuta, R., Metzger, M., Matýsek, D., Wichterle, K, (ed. proceedings Markos, J.), *Simultaneous thermal decomposition of PVC and zinc ferrite*, 36th International Conference of Slovak Society of Chemical Engineering, 2009, May 25-29, Tatranské Matliare, Slovakia
- [51] - Matsuura, H., Tsukihashi, F., *Chlorination kinetics of ZnO with Ar-Cl₂-O₂ gas and the effect of oxychloride formation*, Metallurgical and Materials Transactions, 2006, June, 37B, 413-420
- [52] - Matsuura, H., Hamano, T., Tsukihashi, F., *Removal of Zn and Pb from Fe₂O₃-ZnFe₂O₄-ZnO-PbO mixture by selective chlorination and evaporation reactions*, ISIJ International, 2006, 46, 1113-1119

- [53] - Matsuura, H., Tsukihashi, F., *Recovery of metals from steelmaking dust by selective chlorination – evaporation process*, Mineral Processing and Extractive Metallurgy – Trans. Inst. Min. Metall C, 2008, 117, 2, 123-128
- [54] - Pickles, C. A., *Thermodynamic analysis of the selective chlorination of electric arc furnace dust*, Journal of Hazardous Materials, 2009, 166, 1030-1042
- [55] - Grabda, M.; Oleszek-Kudlak, S.; Shibata, E., Nakamura, T., *Inicial studies on possibility of simultaneous recycling BFR-containing waste plastics with EAF dust*, BFR2010, 2010, April 7-9, Kyoto, Japan , <http://www.bfr2010.com/abstract-download/2010/90005.pdf>
- [56] - Baik, D. S., Fray, D. J., *Recovery of zinc from electric-arc furnace dust by leaching with hydrochloric acid, planting of zinc and regeneration of electrolyte*, Mineral Processing and Extractive Metallurgy, 2000, 109, September-December, C121-C127
- [57] - Cruells, M., Roca, A., Núñez, C., *Electric arc furnace dusts: characterization and leaching with sulphuric acid*, Hydrometallurgy, 1992, 31, 213-231
- [58] - Havlík, T., Souza, B., Bernardes, A., Schneider, I., Miskufová, A., *Hydrometallurgical processing of carbon steel EAF dust*, Journal of Hazardous Materials, 2006, B135, 311-318
- [59] - Havlík, T., Turzakova, M., Stopic, S., Friedrich, B., *Atmospheric leaching of EAF dust with diluted sulphuric acid*, Hydrometallurgy, 2005, 77, 41-50
- [60] - Zeydabadi, B. A., Mowla, D., Shariat, M. H., *Zinc recovery from blast furnace flue dust*, Hydrometallurgy, 1997, 47, 113-125
- [61] - Langová, S., Ríplová, J., Vallová, S., *Atmospheric leaching of steel-making waste and the precipitation of goethite from the ferric sulphate solution*, Hydrometallurgy, 2007, 87, 157-162
- [62] - Sharma, K. D., Row, B. R., L., *An electrolytic process for recovery of zinc dust from melting furnace slag*, Hydrometallurgy, 1985, 13, 377-383
- [63] - Díaz, G., Martín, D., Lombera, C., *Zinc recycling through the modified zincex process*, 3^o International Symposium on Recycling of Metals and Engineered Materials, ed. by Queneau, P. B., Peterson, R. D., The Materials, Metals & Materials Society, U.S.A., 1995, 623-635

- [64] - Baik, D. S., Fray, D. J., *Recovery of zinc from electric-arc furnace dust by leaching with aqueous hydrochloric acid, plating of zinc and regeneration of electrolyte*, *Transactions*, 2000, 109, 121-128
- [65] - Núñez, C., Viñals, J., *Kinetics of leaching of zinc ferrite aqueous hydrochloric acid solutions*, *Metallurgical Transactions B*, 15B (2), 1984, June, 221-228
- [66] - Langová, S., Lesko, J., Matysek, D., *Selective leaching of zinc from zinc ferrite with hydrochloric acid*, *Hidrometallurgy*, 2009, 95, 179-182
- [67] - Olper, M., *The EZINEX[®] Process – A New and advanced way for electrowinning zinc from a chloride solution*, *International Symposium – World Zinc'93 (Proceedings)*, Hobart, 1993, 10-13 October, 491-493
- [68] - Barrett, E. C., Nenniger, E. H., Dziewinski, J., *A hydrometallurgical process to treat carbon steel electric arc furnace dust*, *Hydrometallurgy*, 1992, 30, 59-68
- [69] - Dreisinger, D. B., Peters, E., Morgan, G., *The hydrometallurgical treatment of carbon steel electric arc furnace dusts by the UBC-Chaparral process*, *Hydrometallurgy*, 1990, 25, 137-152
- [70] - Gosh, M. K., Anand, S., Das, R. P., *Effect of dissolved impurities during ammonia leaching of pure zinc sulphide*, *Hydrometallurgy*, 1989, 21, 207-221
- [71] - Morgan, H., ÇIÇEK, T., Isik, A., *Caustic soda leach of electric arc furnace dust*, *Tr. Journal of Engineering and Environmental Science*, 1999, 23, 199-207
- [72] - Dutra, A.J.B., Paiva, P.R.P., Tavares, L.M., *Alkaline leaching of zinc from electric arc furnace steel dust*, *Minerals engineering*, 2006, 19, 475-485
- [73] - Olper, M., *Zinc extraction from EAF dust with EZINEX[®] process*, *Recycling of metals and engineering materials*, ed. by Queneau, P.B., Peterson, R. D., *The Minerals, Metals & Materials Society, U.S.A.*, 1995, 563-578
- [74] - Olper, M., *The EZINEX[®] Process – A new and advanced way for electrowinning zinc from a chloride solution*, *International Symposium – World Zinc'93 (Proceedings)*, Hobart, 1993, 10-13 October, 491-495

- [75] - Nyirenda, R. L., Peek, E. M. L., Weert, G. V., *Ammonium carbonate leaching of reduced electric arc furnace (EAF) dust*, Residues and effluents - Processing and environmental considerations, ed. by Reddy, R. G., Imrie, W. P., Queneau, P. B., The Materials, Metals & Materials Society, U.S.A., 1991, 163-177
- [76] - *Processos hidrometalúrgicos selectivos para a valorização de pilhas esgotadas de diferentes sistemas electroquímicos*, 1º Relatório de Progresso, Projecto PTDC/AMB/66921/2006, IST/LNEG, 2009
- [77] - Almeida, M. F., Xará, S. M., Delgado, J., Costa, C. A., Characterization of spent AA household alkaline batteries, *Waste Management*, 2006, 26, 466-476
- [78] - Nogueira, C., *Reciclagem de baterias de níquel-cádmio por processamento hidrometalúrgico*, Dissertação de Doutoramento em Eng^a de Materiais, IST, Lisboa, 2002, Fevereiro
- [79] - Gonçalves, J. P. P., *Valorização de pilhas domésticas esgotadas: Separação e recuperação de metais, por Extracção com Solventes*, Dissertação de Mestrado em Eng^a Sanitária, FCT-UNL, 2010, Outubro
- [80] - Decreto-lei nº 6/2009 de 6 de Janeiro, *Diário da república*, 1ª série, nº 3
- [81] - Sayilgan, E., Kukrer, T., Civelekoglu, G., Ferella, F., Akcil, A., Veglio, F., Kitis, M., *A review of technologies for the recovery of metals from spent alkaline and zin-carbon batteries*, *Hidrometallurgy*, 2009, 97, 158-166
- [82] - Almeida, M. F., Xará, S. M., , Delgado, J., Costa, A. C., *Laboratory study on the behaviour of spent AA household alkaline batteries in incineration*, *Waste Management*, 2009, 29, 342-349
- [83] - Linden, D., *Handbook of batteries*, 2 nd edition, McGraw-Hill, 1995
- [84] - *Revatech – Recyclage des piles alcalines et salines*, http://www.revatech.be/fr/rev_a_piles.html (acedido em Janeiro 2010)
- [85] - Tedjar, F., *Recycling used electric cells by hydrometallurgical treatment*, Int. Patent Appl., WO 021708 A3, 2003, 13 March
- [86] - *Recupyl*, <http://www.recupyl.fr/92-sites-industriels.html> (acedido em Janeiro 2010)

- [87] - http://residuos.quercus.pt/xFiles/scContentDeployer_pt/docs/DocSite1845.pdf
(acedido em Junho 2009)
- [88] - Poinsignon, C., Jeanne, L., Tedjar, F., *Procédé de traitement de piles usagées par électrolyse*, European Patent Appl. EP 0620607 A1, 1994, 19 October
- [89] - Burri, R., Weber, A., *The Wimmis project*, Journal of Power Sources, 1995, 57,1-2, 31-35
- [90] - Beck, M., *Batrec: recovering metals*, Recycling International, 2004, 7 May, 24-27
- [91] - *Batrec Industrie AG*, http://www.batrec.ch/frch/unser_angebot/quecksilber.html
(acedido em Janeiro 2010)
- [92] - Espinosa, D. C. R., Tenório, J. A. S., *O estado-da-arte em reciclagem de pilhas e baterias*, http://observatorioderesiduos.com.br/wp-content/uploads/2011/03/Doc_Encontro04_JorgeTenorio2.pdf (acedido em Março 2011)
- [93] - *Study on the calculation of recycling efficiencies and implementation of export article (Art. 15) of Batteries Directive 2006/66/EC. Final Report*, Comissão Europeia, http://ec.europa.eu/environment/waste/batteries/pdf/batteries090528_fin.pdf
(acedido em Janeiro 2010)
- [94] - Vollrath, K., *Battery recycling in Europe: confusion and high costs*, Recycling International, 1999, 7 November, 18-23
- [95] - *Citron AG*, <http://www.citron.ch/fr/technologie.cfm> (acedido em Janeiro 2010)
- [96] - *How are batteries recycled?*, http://www.erp-recycling.co.uk/get_document.php
(acedido em Janeiro 2010)
- [97] - Ammann, P., *Economic considerations of battery recycling based on the Recytec process*, Journal of Power Sources 1995, 57,1-2, 41-44
- [98] - Caruana, C., *Environmental clean-up: the Swiss touch*, Chemical Engineering Progress, 1994, July, 10-21
- [99] - Frías, C., Frades, M., Mejías, A.B., Martín, D., Díaz, G., *Dual plant to produce SHG Zinc and pure zinc sulphate from zinc oxide secondaries by using the Zincex technology*, REWAS 2008 – Global Symp. on Recycling, Waste Treatment and Clean Technology

- (Proceedings), ed. by Mishra, B., Ludwig, C. and Das, S., Cancun, Mexico, 12-15 Oct., TMS, Warredale, USA, 2008, 233-239
- [100] - Martín, D., Díaz, G., García, M.A., Sánchez, F., *Extending zinc production possibilities through solvent extraction*, The Journal of The South African Institute of Mining and Metallurgy 102, 2002, 8, 463-467
- [101] - Frías, C., Frades, M., Méjias, A.B., Martín, D., Díaz, G., *Dual plant to produce SHG zinc and pure zinc sulfate from zinc oxide secondaries by using the Zincex technology*, REWAS 2008 – Global Symp. on Recycling, Waste Treatment and Clean Technology (Proceeding), ed. by Mishra, B., Ludwig, C. and Das, S., Cancun, Mexico, 12-15 Oct., TMS, Warredale, USA, 2008, 1039-1044
- [102] - Frías, C., Martín, D., Díaz, G., Falgueras, J., Baylina, V., *Highlights of domestic battery recycling plant based on the modified Zincex process after five years successful operation*, REWAS 2004 – Global Symp. on Recycling, Waste Treatment and Clean Technology (Proceedings.), Vol III, ed. by Gaballah, I., Mishra, B., Solcizahal, R. and Tifnaka, M., Madrid, Spain, 26-29 Sept., , TMS, Warredale, USA, and Inasmet, S. Sebastián, Spain, 2004, p. 2299-2308
- [103] - Martín, D., Falgueras, J., Díaz, G., *Method for processing spent electrochemical dry batteries for domestic use with recovery of component elements*, Spanish Patent Appl. ES 2134725, 1999, 1 October
- [104] - Fricke, J., *Collection and recycling spent portable batteries - the actual situation in Europe*, Intelec'99, 21st Int. Telecommunications Energy Conf. (Proc.), Copenhagen, Denmark, 6-9 January, IEEE, Danvers, MA, USA, 1999, paper 12.3
- [105] - Bernardes, A.M., Espinosa, D.C.R., Tenório, J.A.S., *Recycling of batteries: a review of current processes and technologies*, Journal of Power Sources, 2004, 130, 291–298
- [106] - Bernardes, A.M., Espinosa, D.C.R., *Collection and recycling of portable batteries: a worldwide overview compared to the Brazilian situation*, Journal of Power Sources, 2003, 124, 586–592
- [107] - Espinosa, D.C.R., Bernardes, A.M., Tenório, J.A.S., *An overview on the current processes for the recycling of batteries*, J. Power Sources, 2004, 135, 311–319

- [108] - Salgado, A.L., Veloso, A.M.O., Pereira, D.D., Gontijo, G.S., Salum, A., Mansur, M.B., *Recovery of zinc and manganese from spent alkaline batteries by liquid–liquid extraction with Cyanex 272*, Journal of Power Sources, 2003, 115, 367–373
- [109] - El-Nadi, Y.A., Daoud, J.A., Aly, H.F., *Leaching and separation of zinc from the black paste of spent MnO₂-Zn dry cell batteries*, Journal of Hazardous Materials, 2007, 143, 328-334
- [110] - Ferella, F., De Michelis, I., Veglio, F., *Process for the recycling of alkaline and zinc–carbon spent batteries*, Journal of Power Sources, 2008, 183, 805–811
- [111] - Souza, C.C.B.M. de, Tenório, J.A.S., *Simultaneous recovery of zinc and manganese dioxide from household alkaline batteries through hydrometallurgical processing*, Journal of Power Sources, 2004, 136, 191–196
- [112] - Baba, A.A., Adekola, A.F., Bale, R.B., *Development of a combined pyro- and hydro-metallurgical route to treat spent zinc–carbon batteries*, Journal of Hazardous Materials, 2009, 171, 838–844
- [113] - Shin, S.M., Senanayake, G., Sohn, J.-S., Kang, J.-Gu, Yang, D.-H., Kim, T.-H., *Separation of zinc from spent zinc-carbon batteries by selective leaching with sodium hydroxide*, Hydrometallurgy, 2009, 96, 349–353
- [114] - Kim, T-H., Senanayake, G., Kang, J-G., Sohn, J-S., Rhee, K-I., Lee, S-W., Shin, S-M., *Reductive acid leaching of spent zinc–carbon batteries and oxidative precipitation of Mn–Zn ferrite nanoparticles*, Hydrometallurgy, 2009, 96, 154–158
- [115] - Furlani, G., Moscardini, E., Pagnanelli, F., Ferella, F., Vegliò, F., Toro, L., *Recovery of manganese from zinc alkaline batteries by reductive acid leaching using carbohydrates as reductant*, Hydrometallurgy, 2009, 99, 115–118
- [116] - Avraamides, J., Senanayake, G., Clegg, R., *Sulfur dioxide leaching of spent zinc–carbon-battery scrap*, Journal of Power Sources, 2006, 159, 1488–1493
- [117] - Senanayake, G., Shin, S-M., Senaputra, A., Winn, A., Pugaev, D., Avraamides, J., Sohn, J-S., Kim, D-J., *Comparative leaching of spent zinc-manganese-carbon batteries using sulfur dioxide in ammoniacal and sulfuric acid solutions*, Hydrometallurgy, 2010, 105, 36–41

- [118] - De Michelis, I., Ferella, F., Karakaya, E., Beolchini, F., Vegliò, F., *Recovery of zinc and manganese from alkaline and zinc-carbon spent batteries*, Journal of Power Sources, 2007, 172, 975–983
- [119] - Sayilgan, E., Kukrer, T., Ferella, F., Akcil, A., Veglio, F., Kitis, M., *Reductive leaching of manganese and zinc from spent alkaline and zinc-carbon batteries in acidic media*, Hydrometallurgy, 2009, 97, 73–79
- [120] - Sayilgan, E., Kukrer, T., Yigit, N.O., Civelekoglu, G., Kitis, M., *Acidic leaching and precipitation of zinc and manganese from spent battery powders using various reductants*, Journal of Hazardous Materials, 2010, 173, 137–143
- [121] - Chen, W., Shen, Y., Tsai, M., Cheng, F., *Removal of chloride from electric arc furnace dust*, Journal of Hazardous Materials, 2011, 190, 639-644
- [122] - Yu, B., Wang, Y., Chang, T., *Hidrothermal treatment of electric arc furnace dust*, Journal of Hazardous Materials, 2011, 190, 397-402
- [123] - Almeida, M. F., Monteiro, M. A., *Pilhas domésticas esgotadas: Características e tratamento*, Materiais 99 – 9º Encontro da Sociedade Portuguesa de Materiais (Actas), Guimarães, Sociedade Portuguesa de Materiais, 1999, 1 Julho, 193-197
- [124] - *Finishing industry*, <http://www.finishing.com/Library/metalspH.html> (acedido em Maio 2010)
- [125] - Jeffery, G. H., Basset, J., Mendham, J., Denney, R. C., *Vogel – Análise química quantitativa*, 5ª Edição, Trad. Por H. Macedo, Guanabara-Koogan, 1992
- [126] - Dean, J. A., *Analytical chemistry handbook*, McGraw-Hill, Inc., 1995
- [127] - *Cilas corporate*, <http://www.cilas.com/granulometre-laser-1064.html> (acedido em Maio 2010)
- [128] - Skoog, D., Leary, J., *Principles of instrumental analysis*, 4th Edition, Saunders College Publishing, U.S.A., 1992
- [129] - Seabra A. V., *Metalurgia Extractiva*, LNETI, 1981
- [130] - Martins, N. M., *A microscopia electrónica de varrimento na caracterização de materiais*

- [131] - Prof. Dr. Estéfano A. Vieira, *Microscopia electrónica de varredura*, slides do Programa de pós-graduação em Eng^a metalúrgica e de materiais, Instituto Federal de Porto Santo
- [132] - Kingston, H., Jassie, L., *Introduction to microwave samples preparation*, ACS Professional Reference Book, American Chemical Society, Washington D. C., 1988
- [133] - Rodrigues, F., *Digestão rápida de amostras por microondas*, LNETI, 1989
- [134] - Barros, J. S., *Análise química de argilas*, LNETI/DCEAI nº 0302, 1990
- [135] - Gonçalves, M. L., *Métodos instrumentais de análise de soluções*, 2^a Edição, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1990
- [136] - Afonso, M. H., Cruz, M. J., *Espectrometria de absorção atómica*, DCEAI, LNETI, 1990
- [137] - Athanasopoulos, N., *Flame methods manual for atomic absorption*, GBC Scientific Equipment PTY LTD, Australia
- [138] - *Sulfuretos complexos. Métodos de análise química*, LNETI/DCEAI nº 0303, 1990
- [139] - Fiúza, A. M. A., *Hidrometalurgia*, Departamento de Minas – F.E.U.P, 1991
- [140] - Montgomery, D. C., *Design and analysis of experiments*, 4th, ed. John Wiley & Sons, New York, 1997
- [141] - Cochram, W. G., Cox, G. M., *Experimental designs*, 2nd edition, John Wiley & Sons., New York, 1957
- [142] - Bernardes, I., *Reciclagem de placas de circuitos electrónicos*, Dissertação de Mestrado em Eng^a dos Materiais, Faculdade Ciências e Tecnologia, UNL, 2009
- [143] - Giovanni, M., *Response surface methodology and product optimization*, *Food Technology*, 1983, 37, 41-45
- [144] - Bandeira, P. R., *Desenvolvimento de um queijo fresco de cabra com contribuição da fermentação láctica*, Dissertação de Mestrado em Engenharia Alimentar, Instituto Superior de Agronomia, UTL, 2010
- [145] - Lima, R. M. B., *Técnicas de experimentação estatística: Planos factoriais e aplicações*, Dissertação de Mestrado em Estatística, Matemática e Computação (ramo Estatística Computacional), Universidade Aberta, Lisboa, 2010

- [146] - Miller, J. C., & Miller, J. N., *Statistics for analytical chemistry*, 3rd edition, Ellis Horwood, 1993
- [147] - Teixeira, P. A, *Metodologias na avaliação de incertezas*, Dissertação de Mestrado, Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa, 2004
- [148] - Lindblom, B. Samuelsson, C., Sadstrom, A., Ye, G., *Fine-particles characterization an important recycling tool*, JOM, 2002, December, 54, 36-38
- [149] - Xia, D., Pickles, C.A., *Microwave caustic leaching of electric arc furnace dust*, Minerals Engineering, 2000, January, 13, 79-94
- [150] - Pedrosa, F., *Recuperação de Zinco de Poeiras Siderúrgicas*, Tese de acesso à categoria de Assistente de Investigação, INETI, 2002, Dezembro
- [151] - *Processos Hidrometalúrgicos Selectivos para a Valorização de Pilhas Esgotadas de Diferentes Sistemas Electroquímicos - BATMIX*, Contrato N^o PTDC/AMB/66921/2006, IST/INETI, 1^o Relatório de Progresso, 2009, Fevereiro
- [152] - Lide, D.R. (editor), *Handbook of Chemistry and Physics*, 72nd ed., CRC Press, 1991
- [153] - Albuquerque, L., Gonçalves, R., *Cinética Química*, Escolar Editora, Lisboa, 1986
- [154] - Atkins, P. W., *Physical chemistry*, 5th. edition, Oxford Univ. Press, 1994
- [155] - Smith, J. M, *Chemical engineering kinetics*, 2nd. Edition, McGraw-Hill, Intern. Student edition, Singapore, 1981
- [156] - Burkin, A.R., *The Chemistry of Hydrometallurgical Processes*, E. & F.N. Spon Ltd, London, 1966
- [157] - Szekely, J., Evans, J.W., *A structural model for gas-solid reactions with a moving boundary*, Chemical Engineering Science, 1970, 25, 1091-1107
- [158] - Szekely, J., *General structural model for non-catalytic gas-solid reactions*, *Physical chemistry of proceedd metallurgy: the Richardson Conference (Proceedings)*, IMM, 1973, July
- [159] - Levenspiel, O., *Chemical Reactions engineering kinetics*, 3rd. edition, John Wiley & Sons, New York, 1999

-
- [160] - Sohn, H.Y., Wadsworth, M.E., *Rate processes of extractive metallurgy*, Plenum Press, New York, 1979
- [161] - Habashi, F., *Principles of Extractive Metallurgy, Vol. 1 – Kinetics of Heterogeneous Reactions*, Gordon and Breach Science Publ., New York, 1980
- [162] - Treybal, R. E., *Mass transfer operations*, 3rd. edition, McGraw-Hill, Intern. Student edition, 1984
- [163] - Athins, P.W., *Physical Chemistry*, 5th edition, Oxford Univ. Press, 1994
- [164] - Heesink, A.B.M., Prins, W., Swaaij, W.P.M., *A grain size distribution model for non-catalytic gas-solid reactions*, The Chemical Engineering Journal, 1993, 53, 25-37
- [165] - Guerra, R.N.G., Nogueira, C.A., Margarido, F., *Leaching Studies of Spent Zinc-Manganese Alkaline Batteries with Sulphuric Acid*, Materials Science Forum, 2008, Vols. 587-588, 763-767