



Universidade Federal de Ouro Preto - UFOP
Escola de Minas
Departamento de Engenharia Metalúrgica e de
Materiais
Campus Morro do Cruzeiro
Ouro Preto – Minas Gerais – Brasil



MONOGRAFIA DE GRADUAÇÃO

EM ENGENHARIA METALÚRGICA

REDUÇÃO CARBOTÉRMICA DE UM CONCENTRADO DE
WILLEMITA COM CARVÃO VEGETAL

VITOR SILVA COIMBRA

Ouro Preto, 2022

VITOR SILVA COIMBRA

**REDUÇÃO CARBOTÉRMICA DE UM CONCENTRADO DE WILLEMITA COM
CARVÃO VEGETAL**

Monografia apresentada ao Curso de Engenharia Metalúrgica da Escola de Minas da Universidade Federal de Ouro Preto como parte dos requisitos para a obtenção do Grau de Engenheiro Metalúrgico.

Orientador: Prof. Dr. Victor de Andrade Alvarenga Oliveira

Ouro Preto, 2022

SISBIN - SISTEMA DE BIBLIOTECAS E INFORMAÇÃO

C679r Coimbra, Vitor Silva.
Redução carbotérmica de um concentrado de Willemita com Carvão Vegetal. [manuscrito] / Vitor Silva Coimbra. - 2022.
46 f.: il.: color., gráf., tab..

Orientador: Prof. Dr. Victor de Andrade Alvarenga Oliveira.
Monografia (Bacharelado). Universidade Federal de Ouro Preto. Escola de Minas. Graduação em Engenharia Metalúrgica .

1. Minérios de zinco - Willemita. 2. Zinco - Metalurgia - Redução Carbotérmica. 3. Zinco - Metalurgia - Processo Waelz. I. Oliveira, Victor de Andrade Alvarenga. II. Universidade Federal de Ouro Preto. III. Título.

CDU 669.01

Bibliotecário(a) Responsável: Maristela Sanches Lima Mesquita - CRB-1716



FOLHA DE APROVAÇÃO

Vitor Silva Coimbra

Redução Carbotérmica de um Concentrado de Willemita com Carvão Vegetal

Monografia apresentada ao Curso de Engenharia Metalúrgica da Universidade Federal de Ouro Preto como requisito parcial para obtenção do título de Engenheiro Metalúrgico

Aprovada em 04 de agosto de 2022

Membros da banca

Doutor - Víctor de Andrade Alvarenga Oliveira - Orientador(a) - Universidade Federal de Ouro Preto
Doutor - Versiane Albis Leão - Universidade Federal de Ouro Preto
Mestre - Flávio Luiz Martins - Universidade Federal de Ouro Preto

Víctor de Andrade Alvarenga Oliveira, orientador do trabalho, aprovou a versão final e autorizou seu depósito na Biblioteca Digital de Trabalhos de Conclusão de Curso da UFOP em 18/08/2022



Documento assinado eletronicamente por **Víctor de Andrade Alvarenga Oliveira, PROFESSOR DE MAGISTERIO SUPERIOR**, em 18/08/2022, às 09:24, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site http://sei.ufop.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **0382872** e o código CRC **EB18D02C**.

RESUMO

A principal fonte primária de zinco é o mineral esfalerita (ZnS) e o principal processo metalúrgico para a produção desse elemento, a partir desse mineral é o processo RLE (*roasting-leaching-electrolysis*). De uma forma geral, minérios de zinco em que a principal fase portadora desse elemento não é um sulfeto, são denominados minérios oxidados ou minérios não sulfetados de zinco. Esses minérios não são enviados para o processo RLE por vários motivos técnicos que inviabilizam o seu processamento. Um processo metalúrgico que vem ganhando mercado nos últimos anos consiste no processo *Waelz* para a recuperação de zinco de lama de aciaria e outros rejeitos industriais contendo esse elemento. Dessa forma, a utilização do forno *Waelz* como uma alternativa para a extração de zinco de minérios não sulfetados consiste em uma possível rota metalúrgica para o tratamento desses minérios. Sendo assim, nesse trabalho foi estudada as reações químicas envolvidas no processo de redução carbotérmica de um concentrado willemítico de zinco utilizando carvão vegetal como agente redutor, bem como, foi feita uma revisão bibliográfica das fontes de minério de zinco não sulfetados e dos possíveis agentes redutores utilizados para a redução carbotérmica desses minérios. Além disso, a influência da temperatura, da presença de CaO e da quantidade de carvão vegetal na extração de zinco do concentrado de willemita foi avaliada. O concentrado de willemita foi caracterizado utilizando as técnicas de difratometria de raio X (DRX), microscopia eletrônica de varredura e espectrometria de energia dispersiva de raio X (MEV-EDS). Os melhores valores de extração de zinco, obtidos a partir da redução do concentrado de willemita foi de 86% quando se utilizou de 20% de carvão vegetal como agente redutor à temperatura de 1100°C por 1h. A presença de CaO no forno de redução aumentou os valores de extração de Zn em 7% e, na presença de 5% desse reagente químico, foi possível extrair 93% de Zn para os experimentos realizados à temperatura de 1100°C, por 1h, e na presença de 20% de carvão vegetal.

Palavras-chave: Willemita; Redução Carbotérmica; Processo *Waelz*.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 5.1 : Difratoograma de raios x para a amostra CW. | 27 |
| Figura 5.2 : Curvas TGA e DTG de decomposição da amostra CW em atmosfera inerte ($N_2 - 50\text{ml/min}$) – taxa de aquecimento de 10°C/min | 28 |
| Figura 5.3 : MEV-EDS para a amostra de concentrado de willemita, (W) willemita; (D) dolomita; (Q) quartzo; (H) Magnetita. | 30 |
| Figura 5.4: Curva termogravimétrica para a redução do concentrado de willemita pelo carvão vegetal (40% w/w) em atmosfera inerte ($N_2 - 50\text{ml/min}$) – taxa de aquecimento de 10°C/min | 31 |
| Figura 5.5 Diagrama de Ellingham para as reações de redução da willemita pelo carbono..... | 31 |
| Figura 5.6: Diagrama $\log(p\text{CO}_2/p\text{CO})$ como função da temperatura para a redução da willemita..... | 32 |
| Figura 5.7: Diagrama de Ellingham para as reações de decomposição da willemita..... | 34 |
| Figura 5.8 : Difratoograma de raios X para a amostra CW calcinada em diferentes temperaturas (A) 800°C e (B) 1100°C . (w) willemita – Zn_2SiO_4 ; (q) quartzo – SiO_2 ; (a) alita; (t) walstromite - $CaSiO_3$; (lr) larnite - Ca_2SiO_4 ; (L) Lime - CaO ; (z) zincite – ZnO ; (p) periclásio - MgO ; (Mt) montcelite - $CaMgSiO_4$; (Ak) akermanite; (G) gehlenite; (b) Ca_3SiO_5 | 34 |
| Figura 5.9: Diagrama $\log(p\text{CO}_2/p\text{CO})$ como função da temperatura para o sistema Zn-O-C..... | 35 |
| Figura 5.10. Curva TGA e DTG para a redução do concentrado de willemita com carvão vegetal (40% w/w) e óxido de cálcio (20% w/w), em atmosfera inerte ($N_2 - 50\text{ml/min}$) – taxa de aquecimento de 10°C/min | 36 |
| Figura 5.11: Influência da quantidade de carvão vegetal na extração de zinco da amostra CW ($T = 1100^\circ\text{C}$; tempo = 1h) | 37 |
| Figura 5.12: Influência da temperatura do forno na extração de zinco da amostra CW (20% de C; tempo = 1h) | 38 |
| Figura 5.13: Influência da quantidade de CaO na extração de zinco da amostra CW nos experimentos de redução carbotérmica (Tempo = 1h; 1050°C ; 20% de CV) | 39 |

LISTA DE FIGURAS

Figura 5.14: Influência da temperatura na extração de zinco de um concentrado de willemita por redução carbotérmica na presença de CaO (Tempo = 1h; 5% de CaO; 20% de CV)40

Figura 5.15: Extração de zinco da amostra CW na presença e ausência de CaO em diferentes temperaturas.....40

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 3.1 Principais depósitos de minério não sulfetado | 16 |
| Tabela 5.1 Resultados de análise química para o concentrado de willemita (CW) | 26 |
| Tabela 5.2 Composição mineralógica da amostra..... | 27 |

LISTA DE SIGLAS

PAE - Pó de aciaria elétrica

CW - Concentrado de willemita

CV - Carvão Vegetal

SUMÁRIO

| | |
|--|----|
| 1 INTRODUÇÃO | 10 |
| 2 OBJETIVOS | 12 |
| 2.1 Objetivo Geral | 12 |
| 2.2 Objetivos Específicos | 12 |
| 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 13 |
| 3.1 Histórico da Produção Mundial do Zinco | 13 |
| 3.2 As Fontes Primárias de Zinco | 13 |
| 3.3 Depósitos de Zinco Não Sulfetado | 14 |
| 3.3.1 Principais depósitos de zinco não sulfetados | 15 |
| 3.4 Técnicas de Processamento de Zinco | 17 |
| 3.5 História do Processo <i>WAE LZ</i> | 19 |
| 3.6 Redução Carbotérmica de ZnO | 21 |
| 4 MATERIAIS E MÉTODOS | 23 |
| 4.1 Análise Química do concentrado CW | 23 |
| 4.2 Análise termogravimétrica | 23 |
| 4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Energia Dispersiva de raios X (EDS) | 23 |
| 4.4 Difractometria de raios X | 24 |
| 4.5 Experimentos de redução carbotérmica | 24 |
| 4.6 Dados Termodinâmicos | 25 |
| 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO | 26 |
| 5.1 Caracterização do Concentrado de Willemita | 26 |
| 5.2 Redução Carbotérmica do Concentrado de Willemita - Experimentos Termogravimétricos | 30 |
| 5.3 Experimentos em Forno Tubular | 37 |
| 6 CONCLUSÕES | 41 |
| 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 42 |

1 INTRODUÇÃO

A principal fonte primária de zinco é o mineral esfalerita (ZnS) e o principal processo metalúrgico para a produção desse elemento, a partir desse mineral é o processo RLE (*roasting-leaching-electrolysis*). Outros minerais de zinco de importância econômica são a smithsonita ($ZnCO_3$) e a willemita (Zn_2SiO_4). No entanto, de maneira geral, minérios de zinco em que o principal mineral portador desse elemento não é um sulfeto, são denominados minérios não sulfetados de zinco ou minérios oxidados de zinco (RUSSO, 2007).

Tais minérios não são enviados para o processo RLE por vários motivos, entre os quais, podem-se destacar: i) diferente da reação de ustulação que é exotérmica, a desidratação e/ou calcinação desses minérios é uma reação endotérmica que acarretará em maior consumo de energia; ii) a presença de minerais consumidores de ácido na ganga desses minérios (dolomita e calcita) acarretará no consumo de grandes quantidades de ácido sulfúrico na etapa de lixiviação e iii) maiores desafios estão associados às etapas de concentração de minerais oxidados de zinco quando se compara com minérios sulfetados (SANTOS *et al.*, 2010; XIONG *et al.*, 2012).

Uma alternativa que vem ganhando mercado consiste no processo *Waelz* para a recuperação de zinco de lama de aciaria e rejeitos industriais contendo esse elemento. Desta forma, a utilização do forno *Waelz* como uma alternativa para a extração de zinco de minérios não sulfetados consiste em uma possível rota metalúrgica para o tratamento desses minérios (ABKHOSHK *et al.*, 2014).

Apesar da importância econômica de minérios não sulfetados de zinco, poucos trabalhos podem ser encontrados na literatura onde operações pirometalúrgicas são propostas como possíveis tecnologias para o processamento desses materiais. Sendo assim, nesse trabalho estudou-se a influência da temperatura, da presença de CaO e da quantidade de carvão vegetal na extração de zinco de um concentrado de willemita. Também foram estudadas as transformações minerais associadas à redução carbotérmica desse mineral e dos constituintes da ganga, visando determinar as reações químicas que eventualmente possam ocorrer caso um

concentrado de willemita seja utilizado como matéria prima para a alimentação em um forno *Waelz*.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O trabalho tem como objetivo estudar as reações químicas envolvidas no processo de redução carbotérmica de um concentrado de zinco, utilizando carvão vegetal como agente redutor. As condições empregadas visam a simular o processo *Waelz*.

2.2 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos serão:

- Revisão bibliográfica das fontes de minério de zinco não sulfetados e formas carbotérmicas para sua redução;
- Avaliar a influência da temperatura, da presença de CaO e da quantidade de carvão vegetal na extração de zinco do concentrado de willemita;
- Caracterizar o concentrado utilizando as técnicas de difratometria de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura e espectrometria de energia dispersiva de raios X (MEV-EDS), análise termogravimétrica (TGA) e análise química (ICP-OES).

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Histórico da Produção Mundial do Zinco

O zinco é o 24º elemento mais abundante na crosta terrestre, com uma concentração média de 65g/t (0,0065%). Os registros de utilização do zinco são do século XIII, com a sua comercialização, na China e na Índia no século XIV, isto, mesmo antes de ser identificado como elemento químico em 1764. Existem relatos de produção do zinco metálico e óxido de zinco na Índia já no século XI e XIV e na China no século XVII sendo que a descoberta do zinco metálico é atribuída ao químico, Andreas Marggraf, de naturalidade alemã, em 1764 (THOMPSON, 2006).

O zinco tem larga aplicação industrial, principalmente na construção civil, na indústria automobilística, na indústria de material bélico e de eletrodomésticos. Sendo assim um dos principais metais não ferrosos e com o terceiro lugar no mercado consumidor mundial. Esse elemento também é muito usado na proteção de superfícies metálicas, chapas, tubos e fios através da galvanização (ABREU, 2009).

Segundo projeções de órgãos de pesquisa de mercados de metais básicos, prevê-se uma queda de produção do zinco para a próxima década levando a uma dificuldade de abastecimento dos mercados. Isto tem levado ao desenvolvimento de novos estudos de exploração de novos minerais para suprir essa demanda futura (ABKHOSHK *et al.*, 2014).

3.2 As Fontes Primárias de Zinco

Existem várias fontes primárias de zinco. Entre elas podemos destacar o mineral sulfetado esfarelita (ZnS), que fornece em torno de 90% de todo o metal processado no mundo. Outra fonte contendo zinco na forma de sulfetos é a marmatita ((ZnFe)S), logo seguida dos minérios oxidados como zincita (ZnO), e na forma de carbonato; hidrozincita ($\text{ZnCO}_3 \cdot 2\text{Zn(OH)}_2$) e smithsonita (ZnCO_3) (ABREU, 2009).

Apesar da existência de poucos depósitos de minérios não sulfetados, i.e., mesmo com a predominância do zinco sulfetado, as fontes não sulfetadas são uma importante fonte comercial. Entre os minérios não sulfetados, na forma de minério silicatado, destaca-se a hemimorfita ($Zn_4Si_3O(OH)_2$), ou calamina, ou ainda a willemita (Zn_2SiO_4) (RUSSO, 2007). Os minerais de zinco normalmente estão associados aos minerais de outros metais. As associações mais comuns são zinco-chumbo, zinco-cobre, cobre-zinco e/ou zinco-prata (ABREU, 2009).

No passado, os minérios de zinco não sulfetados foram a principal fonte de produção de metais e ligas de zinco, porém sua importância foi reduzida no início do século XX devido ao desenvolvimento de técnicas de flotação e ustulação para os minérios sulfetados (FONTANA, 2019; SCHNEIDER *et al.*, 2008; HITZMAN *et al.*, 2003). Ainda no século XX, a produção de minérios não sulfetados foram reduzidas drasticamente, i.e., mesmo possuindo teores consideráveis de zinco (10-20%), dificuldades tecnológicas para a concentração e elevado custo com as técnicas convencional de flotação e beneficiamento mineral levou a indústria a utilizar os minérios sulfetados como principal fonte primária de zinco (GILG, BONI e COOK, 2008). Dessa forma, a utilização de minérios não sulfetados como fonte primária atingiu valores menores do que 5% da produção mundial (FONTANA, 2019; HITZMAN *et al.*, 2003; GILG, BONI e COOK, 2008).

Na última década, a redução das fontes de minérios sulfetados e o desenvolvimento de novas técnicas de tratamento de minérios de zinco não sulfetados promoveu um aumento no interesse comercial por esses minérios em todo o mundo. Dessa forma, os depósitos de minérios não-sulfetados estão se tornando uma importante fonte de zinco metálico na atualidade (ABKHOSHK *et al.*, 2014). Existem previsões de que a produção anual de zinco desses minérios possa exceder 10% da produção global (FONTANA; 2019; HITZMAN *et al.*, 2003).

3.3 Depósitos de Zinco Não Sulfetado

Os depósitos de zinco não sulfetados foram agrupados em dois grandes grupos geológicos: Depósitos supergênico e hipogênico (HEYL e BOZION, 1962). Posteriormente, em 2003, essa classificação foi modificada mantendo os dois

grandes grupos, porém com definição mais detalhada em subgrupos (HITZMAN *et al.*, 2003). Os supergênicos, são depósitos de zinco hospedados em carbonato, não sulfetados, os quais são mais comuns em depósitos Zn-Pb, e são distribuídos em todo o mundo. A origem desses depósitos está relacionada com a oxidação de depósitos sulfetados e não sulfetados. Esses depósitos supergênicos podem conter hemimorfita e/ou smithsonita, que são produtos da oxidação da esfalerita (BORG *et al.*, 2003; HITZMAN *et al.*, 2003; REICHERT e BORG, 2008).

Depósitos de zinco hipogênico, não sulfetados são menos conhecidos e não apresentam formação originada de sulfetos. Eles foram identificados como produtos de fluidos hidrotérmicos salinos à temperaturas superiores a 100°C e 150°C em condições oxidantes (hematita-estável) com baixo teor de H₂S. Esses são constituídos, principalmente, pelos minerais willemita, franklinita (ZnFe₂O₄) e zincita (ZnO) (FONTANA, 2019; BRUGGER *et al.*, 2003; SCHNEIDER *et al.*, 2008).

Dentre os minerais de zinco não sulfetados, a hemimorfita e willemita são os mais atrativos para suprir os minérios sulfetados de zinco devido à crescentes restrições para a emissão de gases contendo enxofre em todo o mundo (COLE e SOLE, 2002). Apesar dessa atratividade, a falta de técnicas de processamentos adequados torna um empecilho na exploração desses minerais. Para evitar a emissão de gases contendo enxofre, muitas rotas hidrometalúrgicas para o processamento desses minérios vêm sendo propostas. No entanto, nos processos de lixiviação ácida, o silício, presente em altos teores nos minerais hemimorfita e smithsonita, forma sílica gel juntamente com o zinco durante a etapa de lixiviação e, conseqüentemente, inviabiliza o processo (FONTANA, 2019; LIU *et al.*, 2012a).

3.3.1 Principais depósitos de zinco não sulfetados

O termo “mínério de zinco não-sulfetado” é um termo muito genérico que abrange uma série de minerais. Esses minérios também são conhecidos como “minérios de zinco oxidados”. Entre esses minérios, os únicos que foram considerados até o momento com alguma importância econômica para a extração de zinco são os carbonatos de zinco (smithsonita e hidrozincita) e os silicatos de zinco (hemimorfita e willemita) (HITZMAN *et al.*, 2003; BONI *et al.*, 2005).

A viabilidade econômica dos minérios de zinco não sulfetados é bastante dependente das características geológicas de cada depósito. As características específicas da associação mineralógica e a interação dos minerais de zinco e da ganga durante o processo químico e físico também tem papel importante nessa viabilidade econômica (BONI *et al.*, 2009). Esses depósitos de zinco não sulfetados têm se tornado cada vez mais atraentes a partir do desenvolvimentos de novos processos hidrometalúrgicos (lixiviação, extração de solventes e eletroobtenção), abrindo assim a possibilidade desses se tornarem uma grande fonte de zinco no futuro (COLE e SOLE, 2002). Alguns dos principais depósitos de zinco não sulfetados são mostrados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 Principais depósitos de minério não sulfetado (Adaptado de ABKHOSHJ *et al.*, 2014)¹.

| Nome | Localização | Tipo Geológico | Principais minerais de Zn | Recursos e Teores | Referência |
|---------------|-------------|----------------|---------------------------|--|--|
| Mehdi Abad | Irã | Supergênico | S, H | 218 Mt - 7,2 % Zn, 2,3 % Pb, 51 g/t Ag | Relatório da Union Capital, Ltd. Co report, (2006) |
| Skorpion | Namíbia | Supergênico | S, H, As | 24,6 Mt - 10,6 % Zn | Rollisson <i>et al.</i> (2011) |
| Accha | Peru | Supergênico | S, H, As | 5,1 Mt - 8,15 % Zn, 0,9 % Pb | Boni <i>et al.</i> (2009) |
| Jabali | Iêmen | Supergênico | S | 9,4 Mt - 10,8 % Zn, 2,3% Pb, 77 g/t Ag | Mondillo <i>et al.</i> (2011) |
| Sierra Mojada | México | Supergênico | S, H, As | 20,4 Mt - 10,6 % Zn | Coppola (2007) |
| Vazante | Brasil | Hipogênico | W, Sp, Frk | 18,8 Mt - 23,7 % Zn | Monterio <i>et al.</i> (2007) |
| Areiense | Brasil | Hipogênico | W, Sp | 9,9 Mt - 18 % Zn | Coppola (2007) |
| Angouran | Irã | Hipogênico | S | 18 Mt - 10,6 % Zn, 2 % Pb | Boni <i>et al.</i> (2007) |
| Franklin | EUA | Hipogênico | W, Fr, Z | 21,8 Mt - 19,5 % Zn, 0,05 % Pb | Coppola (2007) |

Abreviaturas: S: Smithsonita; H: Hemimorfita; W: Willemita; Sp: Esfalerita; Sa: Sauconita; Fr: Franklinita; Z: Zincita.

¹ A tabela 3.1 foi adaptada pelos autores deste trabalho, por meio da tabela original na revisão bibliográfica realizada por Abkhoshj, et al. (2014, p.156), que agrupa os dados de diferentes pesquisadores para fins de uma caracterização geral sobre os principais depósitos de minério não sulfetado no mundo.

Finalmente, vale destacar que as reservas globais de minérios sulfetados de zinco tendem a se exaurir em algumas décadas, necessitando de novas fontes desse metal e que os desafios tecnológicos associados às etapas de beneficiamento mineral, aliado aos baixos teores de zinco, são desafios que precisam ser resolvidos para viabilizar a extração de zinco dessas fontes (ABDEL-AAL, 2000; DIAS, 2010).

3.4 Técnicas de Processamento de Zinco

O principal processo para a obtenção de Zinco a partir de fontes primárias é o processo RLE que consiste na ustulação do concentrado de esfalerita seguida da lixiviação ácida (H_2SO_4) do ustulado. A solução de sulfato de zinco obtida na etapa de lixiviação é enviada para a eletrólise onde o zinco metálico é obtido. Além desse processo, zinco metálico pode ser obtido a partir da rota pirometalúrgica de ustulação, redução carbotérmica e condensação, denominada *Imperial Smelting Furnace*. Os dois processos foram desenvolvidos para o processamento de minérios sulfetados e a tecnologia dominante consiste no processo RLE (ABREU, 2009).

Independente do processo utilizado a oxidação do mineral sulfetado torna-se necessária. Sendo assim, os minérios sulfetados, após etapa de concentração por flotação, são sempre submetidos à operação pirometalúrgica de ustulação (PEDROSA, 2013).

O processo RLE é responsável por cerca de 80% da produção mundial de zinco metálico (U.S. EPA, 1995; SOUZA, 2005). Esse processo, de maneira sucinta, atua através da ustulação dos concentrados sulfetados de zinco e lixiviação ácida do produto da ustulação (óxidos e sulfatos metálicos) (ABREU, 2009).

Diversos métodos para recuperar zinco de minérios de willemita ou resíduos contendo willemita, têm sido desenvolvidos, incluindo redução pirometalúrgica e lixiviação hidrometalúrgica (CHEN *et al.*, 2018). Em relação às rotas pirometalúrgicas, os processos mais comuns são os processos *Waelz* e *Ausmelt*.

Em relação às rotas hidrometalúrgicas, a willemita, por ser um mineral refratário, é bastante resistente à lixiviação ácida e, por isso, a adição desse concentrado na etapa de lixiviação do processo RLE ou o desenvolvimento de rotas hidrometalúrgica utilizando a operação de lixiviação ácida para o processamento da willemita não mostram bons valores de extração (SANTOS *et al.*, 2010; HE, WANG e YAN, 2011). Além disso, um alto consumo de energia, alto custo dos equipamentos, baixa eficiência de extração e baixa qualidade do produto estão associadas ao processamento pirometalúrgico desse minério de zinco (XIONG *et al.*, 2012; MIKI *et al.*, 2016).

Como dito anteriormente, a lixiviação ácida de minérios sulfetados após a ustulação é um dos principais métodos hidrometalúrgicos para a recuperação de zinco (XIONG *et al.*, 2012; FUJIMOTO *et al.*, 2016). O zinco é facilmente lixiviado através desse método quando está na forma de um óxido (ZnO) ou carbonato de zinco (ZnCO₃). Por outro lado, por ser muito refratária, o rendimento de zinco na etapa de lixiviação ácida de minérios willemíticos é baixo, visto que esse mineral é estável e resistente à dissolução nessas soluções (SANTOS *et al.*, 2010; HE, WANG e YAN, 2011). Além disso, quando métodos comuns de lixiviação ácida são utilizados, a dissolução do silício, faz com que ocorra a formação de sílica gel, o que torna tanto a separação líquido-sólido quanto a purificação do licor, um processo difícil (LIU *et al.*, 2012a).

Devido a facilidades na etapa de purificação, o método de lixiviação amoniacal tem obtido resultados satisfatórios, visto que o processo é altamente seletivo ao zinco. Entretanto, a porcentagem de zinco lixiviado da willemita em solução de amônia é de apenas 5% em peso, enquanto no óxido ZnO pode ultrapassar os 95% (LIU *et al.*, 2012b). O ZnO é bem mais fácil de ser processado pelas diferentes formas de processamento já ditas, logo, a transformação de willemita para ZnO é vista como uma abordagem eficaz para melhorar essa recuperação (CHEN *et al.*, 2018).

No caso do zinco recuperado por meio de fontes secundárias, as principais técnicas pirometalúrgicas são: o processo *Waelz* (MOMBELLI *et al.*, 2015), o *Rotary Hearth Furnace* (SUETENS *et al.*, 2014) e o processo *Primus* (LIN *et al.*, 2017).

O *Rotary Hearth Furnace* (RHF) além de promover a recuperação de ferro, também recupera metais pesados e elementos alcalinos presentes, gerados durante os processos de redução e volatilização (WU *et al.*, 2018). O principal produto dessa técnica é o ferro reduzido que contém 30% a 70% de ferro elementar e como subproduto do processo, o óxido de zinco com aproximadamente teores entre 50% e 65% de zinco. (DORONIN e SVYAZHIN, 2011).

O processo *Primus* consiste no uso de um forno de várias seções, a fim de reduzir a poeira contendo óxido de ferro e de zinco provenientes de FEAs (Forno Elétrico a Arco) para fabricação de aço. O zinco é reduzido à sua forma metálica, vaporizado, oxidado novamente pelo gás do forno, removido do forno com os outros gases de saída e, finalmente, capturado no sistema de limpeza do gás, com uma taxa de recuperação de 95% (KURUNOV, 2012). Vale ressaltar que, devido ao alto grau de pós-combustão, o fluxo de gás contracorrente e temperaturas relativamente baixas do processo, definem o *Primus* como um processo muito eficiente em termos energéticos (ROTH *et al.*, 2001).

O processo *Waelz* é o método mais antigo e a principal rota de reciclagem de resíduos de aciaria que contém zinco (MOMBELLI *et al.*, 2015), e como é o foco do trabalho, será detalhado no próximo item.

3.5 História do Processo WAE LZ

Uma das principais fontes secundárias de zinco, são as poeiras dos sistemas de remoção de particulados do Forno Elétrico a Arco (FEA) (CANDIAN, 2014). O processo *Waelz* é o método mais antigo e a principal rota de reciclagem de resíduos de aciarias elétricas (PAE) contendo zinco, representando 5,2% da produção mundial de zinco refinado (MOMBELLI *et al.*, 2015).

Nesse processo um forno rotativo (forno *Waelz*) é utilizado, e o produto enriquecido com zinco é referido como óxido de *Waelz* e o subproduto de zinco reduzido, como escória de *Waelz* (MOMBELLI *et al.*, 2015).

Esse processo secular é conhecido desde pelo menos 1888. Inicialmente um processo foi patenteado por Edward Dedolph em 1910. Posteriormente, a patente Dedolph foi adquirida e desenvolvida pela *Metallgesellschaft* (Frankfurt) com a *Chemische Fabrik Griesheim-Elektron*, porém ainda sem levar a um processo em escala industrial de produção (CLAY e SCHOONRAAD, 1976). Em 1923, o Krupp Grusonwerk desenvolveu independentemente um processo, denominado processo *Waelz* (do alemão *Waelzen*); e posteriormente essas duas empresas alemãs desenvolveram e aprimoraram esses processos sob o nome *Waelz-Gemeinschaft* (HARRIS, 1936).

No processo *Waelz*, os pós de óxido de zinco, ferrita de zinco, silicato de zinco e sulfeto de zinco são adicionados junto com um redutor a base de carvão, e aquecidos em uma temperatura de até 1100°C para redução (MOMBELLI *et al.*, 2015). Os 'resíduos' de zinco, fundentes e redutor (coque) são aglomerados na forma de pelotas antes da adição ao forno (CLAY e SCHOONRAAD, 1976). Durante essa redução, os compostos de zinco são vaporizados e reoxidados pelo ar introduzido na parte superior do forno, formando ZnO. Com esse processo o zinco se separa do resto do material carregado. Haletos (Cl, F) e algumas outras impurezas são também vaporizadas junto com o zinco e devem ser removidas na etapa seguinte denominada desalogenação (MOMBELLI *et al.*, 2015).

O óxido de zinco é coletado pelo sistema de exaustão do forno por filtros de manga (CLAY e SCHOONRAAD, 1976). A velocidade de rotação do forno é baixa, em torno de 1 rpm. O pó recuperado (óxido *de Waelz*) é rico em óxido de zinco e é produto de alimentação para fundições de zinco ou mesmo para os processos primários de recuperação de zinco. O subproduto reduzido de zinco é conhecido como escória *de Waelz* (CLAY e SCHOONRAAD, 1976; PICKLES, 2009). O processo também permite produzir outros metais e óxidos de baixo ponto de ebulição como prata, cádmio e chumbo, além de compostos halogenados (ANTREKOWITSCH *et al.*, 2014). O processo é difundido mundialmente em escala industrial (90% de utilização) e é uma rota de reciclagem com elevadas taxas de recuperação, superiores a 95% dependendo dos parâmetros do processo (STEWART, 2015; ANTREKOWITSCH *et al.*, 2014). Apesar do custo elevado dos agentes redutores a base de carbono utilizados, o preço atrativo do zinco, bem

como o baixo custo da matéria prima usada (normalmente resíduos contendo zinco), tornam esse processo viável economicamente (BUIRAGO *et al.*, 2018).

Os processos alternativos de produção e recuperação de zinco em escala experimental incluem o tratamento em forno rotativo de pó contendo zinco na forma de pelotas (Kimitsu works , Nippon Steel) (ODA, IBARAKI, e TAKAHASHI, 2002; ODA, IBARAKI, e ABE, 2006). O processo SDHL (Saage, Dittrich, Hasche, Langbein), uma modificação mais eficiente do processo *Waelz* (CLAY e SCHOONRAAD,1976) e o "processo DK", um processo de alto-forno modificado que produz pó de ferro-gusa e zinco (óxido) a partir de pós de alto-forno, lamas e outros resíduos (SASSEN e HILLMANN, 2011).

3.6 Redução Carbotérmica de ZnO

A redução carbotérmica é o processo no qual um óxido metálico reage com carbono, a altas temperaturas, gerando o metal correspondente. Esse processo é uma operação metalúrgica muito antiga e muito utilizada nas indústrias metalúrgicas. A redução do óxido de zinco pelo carbono ocorre em uma temperatura maior do que o ponto de ebulição do metal (907°C) e, conseqüentemente, esse elemento volatiliza do leito redutor do forno (MACIEL, 2010).

Estudos de redução de poeiras de aciaria contendo Zn, confirmam a existência de inúmeras reações envolvidas e de ordem complexas de reação (ABDEL-LATIF, 2002). Apesar de inúmeras reações estarem envolvidas na redução carbotérmica do ZnO a Zn, pelo carbono, esse processo pode ser descrito pela Equação química (3.1) (BERMAN e ESPEITEIN, 1999):



No geral, a temperatura do forno atinge valores em torno 1250°C e o início da redução do ZnO ocorre em torno de 800°C (MATTHES, WAIBEL e KELLER (2011). A reação (3.1) é a combinação da soma de outras duas Equações (3.2) e (3.3) (BERMAN e ESPEITEIN, 1999):



A Equação (3.2) representa a redução do ZnO pelo CO e a Equação (3.3) representa um processo de gaseificação do carbono pelo CO₂ e é conhecida como Reação de *Boudouard* (HONG, SOHN e SANO, 2003).

Na temperatura de operação do forno de redução, o zinco metálico volatiliza e está em equilíbrio com o monóxido e o dióxido de carbono. Um dos problemas associados à produção de zinco pela rota pirometalúrgica consiste exatamente na re-oxidação do zinco, quando essa fase gasosa é resfriada. Essa oxidação ocorre de acordo com a Equação (3.4) devido à presença de CO₂ na fase gasosa (3.4) (MATTHES, WAIBEL E KELLER, 2011):



No processo *Waelz*, a oxidação do Zn não é problema já que o mesmo é coletado como óxido de Zn, na forma de pó, através da injeção de um fluxo de ar em contracorrente no forno até um sistema de exaustão. Para facilitar o processo de oxidação do zinco e a sua volatilização, é usado a injeção de ar atmosférico no forno (CLAY e SCHOONRAAD, 1976). A seguir o procedimento experimental é detalhado.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

O concentrado de willemita (CW) estudado foi fornecido pela empresa *Nexa Resources* e foi obtido de uma mina situada na região noroeste do estado brasileiro de Minas Gerais. A amostra passou pelo processo de beneficiamento na própria empresa e foi recebida com teor de umidade de $\approx 15\%$ e granulometria 100% inferior a $75\mu\text{m}$. Todos os experimentos foram feitos com a amostra seca em estufa por 48h, à temperatura de 105°C

4.1 Análise Química do concentrado CW

Aproximadamente 0,150g de amostra sólida foi misturada e homogeneizada com 4g de uma mistura 1:3 de tetraborato de sódio (*Synth* 99,5%): carbonato de sódio (FMaia – 99,5%). Essa mistura foi fundida em cadinho de platina à temperatura de 950°C , por 40 minutos em forno mufla. Após fusão, todo o material foi dissolvido em solução ácida (HCl $\approx 18\%$ v/v). A determinação dos principais elementos constituintes da solução contendo a amostra dissolvida foi determinada utilizando um espectrômetro de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES) da marca *Varian* modelo 725.

4.2 Análise termogravimétrica

As curvas termogravimétricas foram obtidas utilizando uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, tempo de aquecimento de 1h e N_2 (White Martins – 99,9990%) como atmosfera inerte a uma vazão de $50\text{ml}/\text{min}$. Utilizou-se um equipamento da marca *Shimadzu* modelo DTG 60.

4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Energia Dispersiva de raios X (EDS)

As amostras analisadas por MEV/EDS foram embutidas previamente em resina poliéster e, depois de secas, a superfície foi polida utilizando lixas de carvão de silício com diferentes tamanhos de grão (150 até 1500). Após lixamento, a

superfície foi polida com pasta de alumina (1 μ m). A superfície da amostra foi metalizada com ouro utilizando um metalizado da marca Quorum modelo Q150R ES. As imagens de MEV foram geradas utilizando um equipamento da marca *Tescan* modelo VEGA 3 LMH e o mapeamento por EDS foi feito utilizando um equipamento *Oxford INCA x-act* modelo 51-ADD0007.

4.4 Difractometria de raios X

Os difratogramas de raios X foram obtidos utilizando um difratômetro da marca Shimadzu modelo XRD-6100. Utilizou-se uma fonte de cobre que operou a 45kV e 40mA, a velocidade de varredura foi de 1°/min. A identificação das principais fases presentes nas amostras foi feita através da comparação dos difratogramas gerados com difratogramas padrões (ICSD *patterns*) utilizando o *software* DIFFRAC.EVA. O *software* TOPAS 5.0 foi utilizado para a quantificação das fases minerais presentes na amostra através do método de *Rietveld*.

4.5 Experimentos de redução carbotérmica

A redução do concentrado de willemita (CW) foi feita utilizando carvão vegetal (CV) moído em grau de ágata até granulometria 100% inferior a 300 μ m. A remoção de voláteis foi feita colocando a amostra moída dentro de um cadinho fechado por 1h à temperatura de 1000°C, em um forno mufla. Misturas com diferentes razões (CV / (CW + CV)) (5%; 10%; 20%; 30%; 40% de CV) foram preparadas e homogeneizadas, para os experimentos onde se pretendia avaliar a influência do CV na redução do concentrado. Para os experimentos onde se pretendia avaliar a influência do óxido de cálcio na redução, diferentes quantidades desse reagente foram adicionadas e homogeneizadas na mistura (CV / (CW + CV)), utilizou-se nesses experimentos CaO PA (*Synth*). Aproximadamente 5g da mistura reacional foram colocadas em um cadinho e adicionada à um forno tubular da marca *Jung* com controlador de temperatura automático, um fluxo contínuo (2L/min) de N₂ (99,9990%) foi mantido dentro do forno durante todo o experimento. Após a etapa de redução, o cadinho foi colocado em forno mufla a temperatura de 800°C por 2h para a remoção do carbono vegetal residual. A extração de zinco (Zn%) do CW foi calculada de acordo com a Equação (4.1):

$$Zn\% = \frac{m_0^{CW} - m_f^{CW}}{m_0^{CW} \times i_{ZnO}} \quad (4.1)$$

onde m_f^{CW} é a massa final de CW, após redução e remoção do CV em excesso; m_0^{CW} é a massa inicial de CW e i_{ZnO} é o teor de ZnO na amostra de CW. Para os experimentos onde se investigou a influência do CaO, a massa desse reagente adicionada no início do experimento foi subtraída da massa final após remoção do CV em excesso. Todos os experimentos foram feitos em triplicata. Duplicatas dos experimentos em branco foram realizadas para todas as condições experimentais estudadas e a perda de massa encontrada para esses experimentos foram subtraídas da massa m_f^{CW} .

4.6 Dados Termodinâmicos

O *software* HSC Chemistry 4.1 foi utilizado para a construção dos diagramas de equilíbrio.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização do Concentrado de Willemita

Os resultados de análise química realizada por ICP-OES para os principais elementos constituintes da amostra são mostrados na Tabela 5.1. É possível observar que o teor de Zn encontrado para a amostra foi de 32,5% e que esse valor é consideravelmente maior que aqueles relatados por diferentes autores para a lama de aciaria (CANTARINO, 2011; STEWART, 2015). Isso é mais um atrativo para a utilização desse material como matéria prima para a alimentação de um forno *Waelz*.

Tabela 5.1 Resultados de análise química para o concentrado de willemita (CW).

| Elemento | Zn | Ca | Mg | Fe | Al |
|----------|------|-----|-----|-----|-----|
| (%) | 32,5 | 4,6 | 2,8 | 4,9 | 0,4 |

A Figura 5.1 mostra o difratograma de raios X para a amostra e o difratograma calculado utilizando o método de *Rietveld*. Os resultados mostraram que o principal constituinte mineral da amostra é a willemita (53,3%) e o segundo principal mineral constituinte do concentrado é a dolomita (15,6%) (Tabela 5.2). A Tabela 5.2 mostra também que foram identificados três minerais portadores de Zn, (i) smithsonita (2,3%), (ii) hidrozincita (2,71%) e (iii) willemita (53,3%). Sendo assim, é possível concluir que 91,7% do zinco presente na amostra provém do mineral willemita, 3,5% no mineral smithsonita e 4,7% no mineral hidrozincita. Vale destacar que a diferença, entre os valores encontrados para a composição elementar da amostra, foi sempre menor do que 5%, quando se comparou os resultados de análise química, obtidos por ICP-OES, com os resultados de análise mineralógica, obtidos utilizando o método de *Rietveld*.

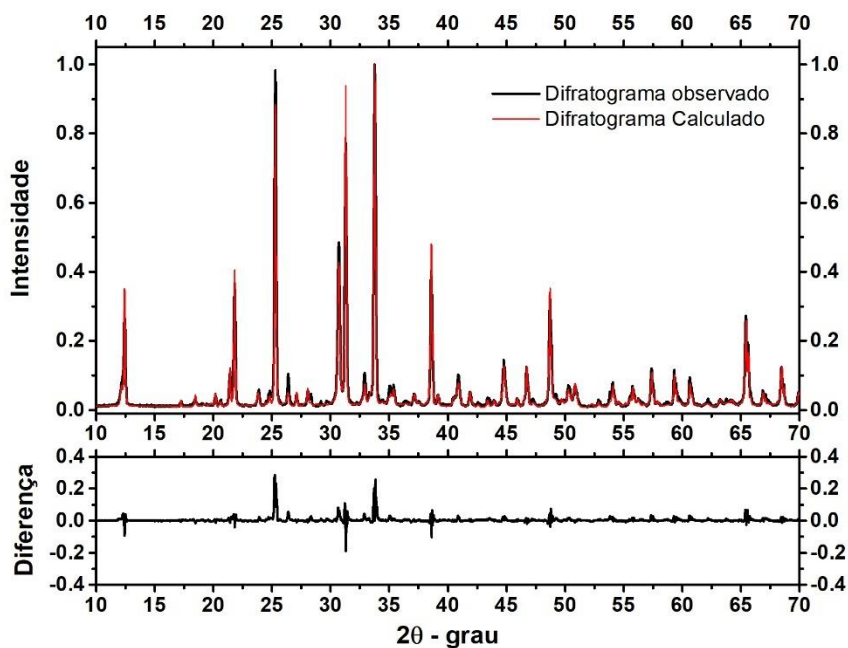


Figura 5.1 Difratoograma de raios x para a amostra CW.

Tabela 5.2 Composição mineralógica da amostra.

| Mineral | Estrutura | Teor (%) |
|-------------|--------------------------|----------|
| Willemita | Zn_2SiO_4 | 53,3 |
| Dolomita | $CaMg(CO_3)_2$ | 16,4 |
| Clorita | $H_4Mg_3Si_2O_9$ | 8,3 |
| Nacrita | $Al_2(Si_2O_5)(OH)_4$ | 6,5 |
| Quartzo | SiO_2 | 4,7 |
| Hidrozinca | $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$ | 2,7 |
| Smithsonita | $ZnCO_3$ | 2,3 |
| Kaolinita | $Al_4(Si_4O_{10})(OH)_8$ | 2,0 |
| Monticelita | $CaMgSiO_4$ | 2,8 |
| Outros | | 1,0 |

A Figura 5.2 mostra as curvas TGA e DTG para a decomposição da amostra CW em atmosfera inerte. As curvas mostram dois eventos de perda de massa na faixa de temperatura entre 478°C e 790°C. Esses eventos foram identificados como (i) e (ii) na curva DTG. De acordo com os resultados de análise mineralógica, o evento

(i) pode ser atribuído à decomposição térmica dos minerais smithsonita e hidrozincita de acordo com as equações químicas (5.1) e (5.2):

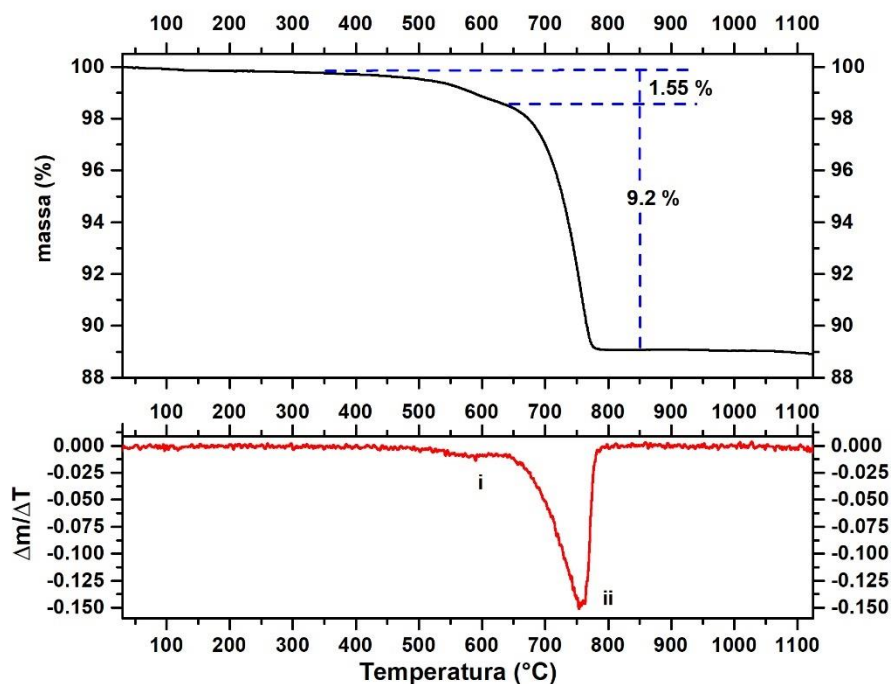
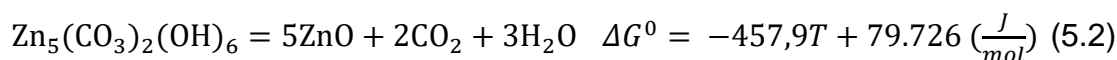
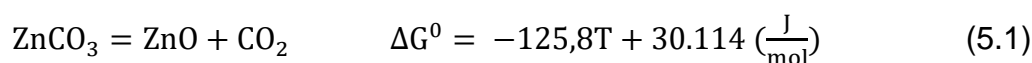


Figura 5.2 Curvas TGA e DTG de decomposição da amostra CW em atmosfera inerte (N_2 – 50ml/min) – taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

O valor de perda de massa mostrado na curva TGA para o evento (i) é de 1,55 %. De acordo com os resultados obtidos através do método de Rietveld, i.e., para uma amostra contendo 2,3% de smithsonita e 2,7% de hidrozincita (c.f. Tabela 5.2), a perda de massa esperada é de 0,807% e 0,698%, respectivamente. Sendo assim, a perda de massa total associada a decomposição desses minerais será de $\approx 1,5\%$, valor bem próximo ao mostrado na curva TGA. Os valores de temperatura encontrados para o evento de decomposição térmica desses minerais estão de acordo com os resultados encontrados por outros autores (FROST e HALES, 2008; FROST *et al.*, 2008).

O evento (ii) na curva TGA foi atribuído à decomposição térmica da dolomita, de acordo com a Equação química (5.3):



Os valores de energia livre mostram que a partir do estado padrão ($p\text{CO}_2 = 1\text{atm}$) e, considerando a atividade das espécies sólidas igual a unidade, a temperatura de decomposição térmica (calcinação) desse mineral será de 908K (635°C).

É importante destacar que a condição experimental não corresponde ao estado padrão, mas a temperatura termodinâmica de calcinação calculada está dentro da faixa de temperatura obtida experimentalmente e, além disso, os valores encontrados estão de acordo com os resultados encontrados por outros grupos de pesquisa (ARAÚJO, 2016; MAGDALENA e JABLONSKI, 2015; GUNASEKARAN e GOPALAKRISHNAN, 2007). A comprovação da decomposição dos minerais dolomita, hidrozincita e smithsonita na faixa de temperatura proposta pôde ser confirmada através do desaparecimento dos picos de difração característicos desses minerais, quando a amostra foi calcinada em forno mufla à temperatura de 800°C (*c. f.* Figura 5.8). Finalmente, os resultados mostram que para uma perda de massa de 9,2%, a amostra possui $\approx 19,2\%$ de dolomita (*c.f.* equação 5.3), o teor desse mineral calculado através da curva TGA está bem próximo ao valor obtido quando se utilizou o método de Rietveld para a quantificação mineralógica.

A Figura 5.3 mostra a imagem de MEV e o mapeamento por EDS para a amostra CW onde foram destacados os principais minerais constituintes. A identificação desses minerais foi feita através da associação das fases identificadas no difratograma de raios X com as associações elementares reveladas pelo mapeamento por EDS.

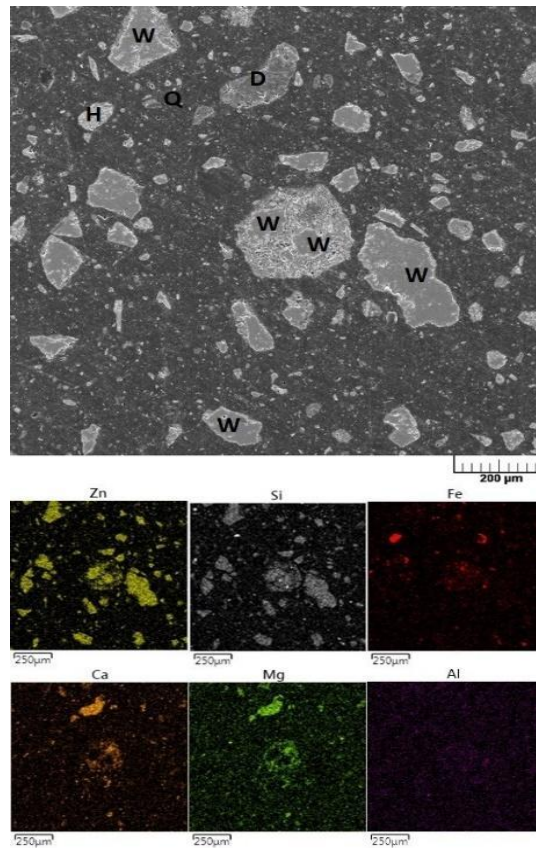


Figura 5.3 MEV-EDS para a amostra de concentrado de willemita, (W) willemita; (D) dolomita; (Q) quartzo; (H) Magnetita.

5.2 Redução Carbotérmica do Concentrado de Willemita - Experimentos Termogravimétricos

A Figura 5.4 mostra a curva termogravimétrica para a redução do concentrado de willemita pelo carvão vegetal onde dois eventos térmicos podem ser identificados. Esses eventos se devem a: (A) reação de calcinação da smithsonita, calcinação da dolomita e desidratação e calcinação da hidrozincita (Equações 5.1, 5.2 e 5.3) e (B) redução do minério de willemita pelo carvão vegetal. As Equações (5.4) e (5.5) mostram duas possíveis reações químicas de redução da willemita pelo $C_{(s)}$ e a Figura 5.5 mostra o diagrama de Ellingham para essas duas reações de redução.

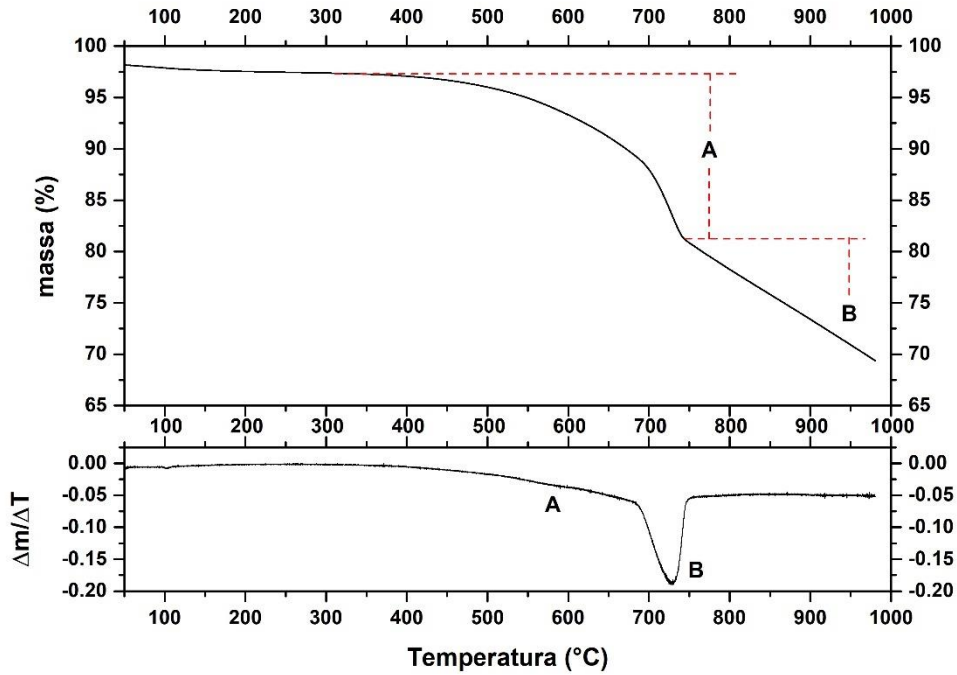


Figura 5.4 Curva termogravimétrica para a redução do concentrado de willemita pelo carvão vegetal (40% w/w) em atmosfera inerte (N_2 - 50ml/min) – taxa de aquecimento de $10^\circ C/min$.

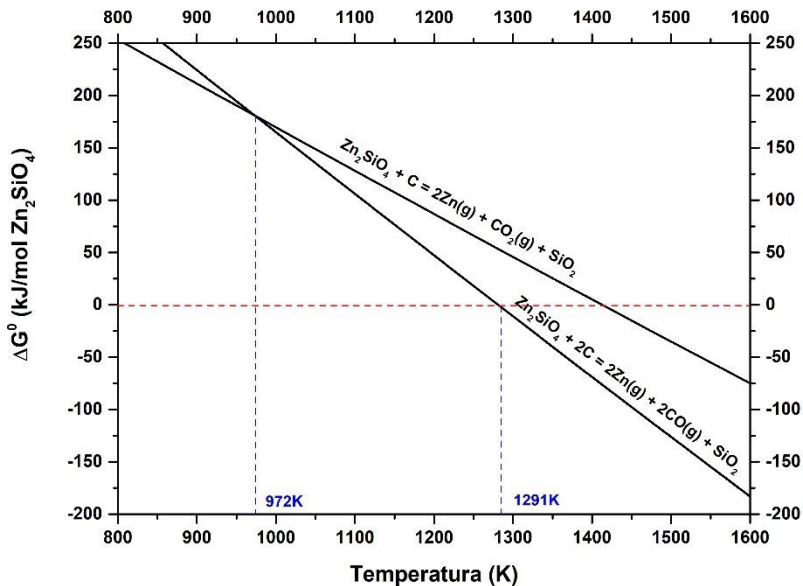
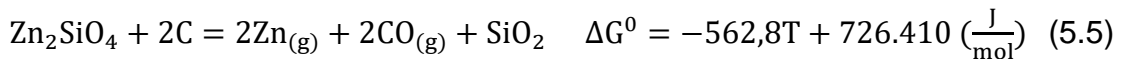


Figura 5.5 Diagrama de Ellingham para as reações de redução da willemita pelo carbono.

As equações mostram que acima de 1291K (1018°C) a redução da willemita pelo C(s) gerando CO(g) como produto de reação torna-se espontânea e, por isso, essa é uma das possíveis reações responsáveis pelo segundo evento da curva TGA. Vale destacar também que, como mostra o diagrama, essa reação será termodinamicamente mais favorável do que a reação onde se forma CO₂ para qualquer valor de temperatura maior que 972K (699°C).

Além do C_(s) outro agente redutor que estará presente no sistema reacional será o CO_(g) e, por isso, as equações químicas (5.6), (5.7) e (5.8) também podem representar algumas das possíveis reações químicas que podem ocorrer durante a redução da willemita pelo CO_(g). A Figura 5.6 mostra o diagrama log(pCO/pCO₂) como função da temperatura para a reação de redução da willemita onde os resultados mostram que os produtos sólidos da reação serão Zn e SiO₂, esses resultados mostram que as condições empregadas não permitem reduzir o SiO₂ gerado durante a redução da willemita.

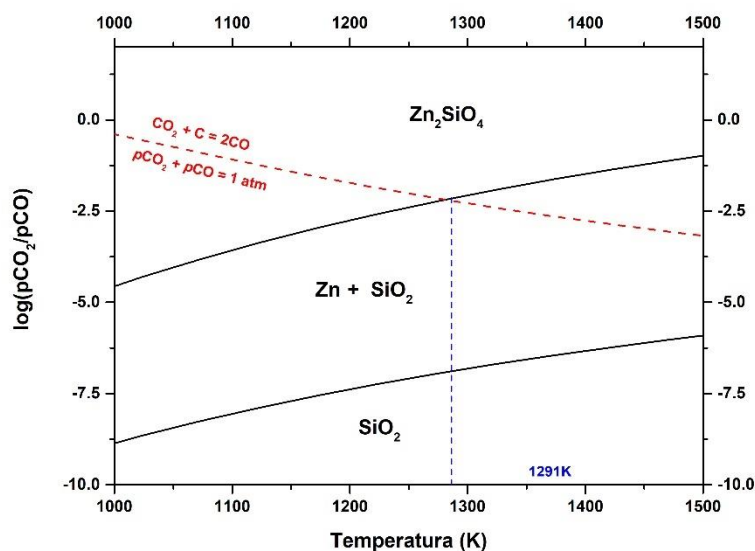
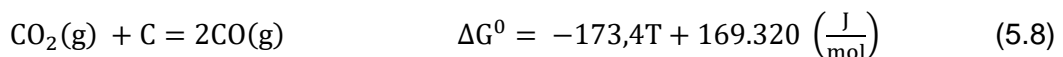
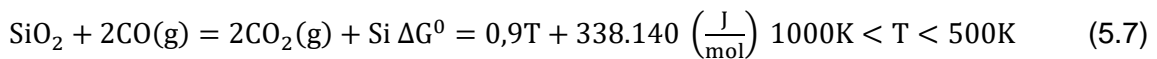
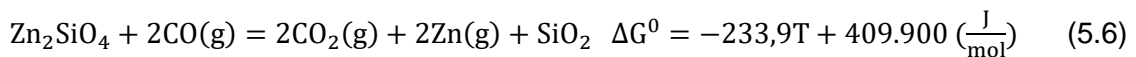
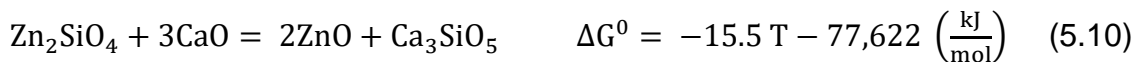
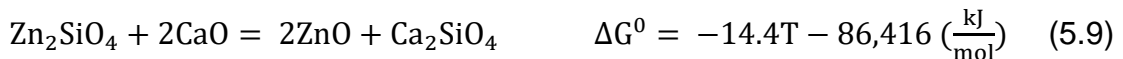


Figura 5.6 Diagrama log(pCO₂/pCO) como função da temperatura para a redução da willemita.

Na curva TGA (Figura 5.4), onde o evento atribuído à redução da willemita inicia-se em uma temperatura inferior ($\approx 950^\circ\text{C}$) e, por isso, a perda de massa observada para valores de temperatura menores que 1018°C não podem ser atribuídas às reações químicas representadas pelas equações (5.5) e (5.6). Sendo assim, os resultados sugerem que devido à calcinação da dolomita, o óxido de cálcio gerado por essa decomposição promove a decomposição da willemita gerando diferentes silicatos de cálcio e óxido de zinco. As equações 5.9 e 5.10 mostram algumas das possíveis reações químicas de decomposição da willemita e a Figura 5.7 mostra que essas reações são termodinamicamente favoráveis em toda a faixa de temperatura estudada. Finalmente o diagrama mostra também que a decomposição da willemita na ausência desses óxidos não é termodinamicamente favorável (reta azul).



A Figura 5.8 mostra os difratogramas de raios X para a amostra decomposta à temperatura de 800°C e 1100°C , onde é possível identificar picos de difração característicos da zincita e de diferentes silicatos de cálcio. Vale destacar que apesar da formação de diferentes silicatos de magnésio serem termodinamicamente favoráveis na faixa de temperatura estudada, apenas picos de difração característicos de um silicato misto de cálcio e magnésio (CaMgSiO_4 -montcellita) pôde ser identificado. O método de Rietveld não foi aplicado para a quantificação das fases geradas pois a reação entre esses óxidos básicos (CaO e MgO) e a sílica dá origem a muitas fases amorfas.

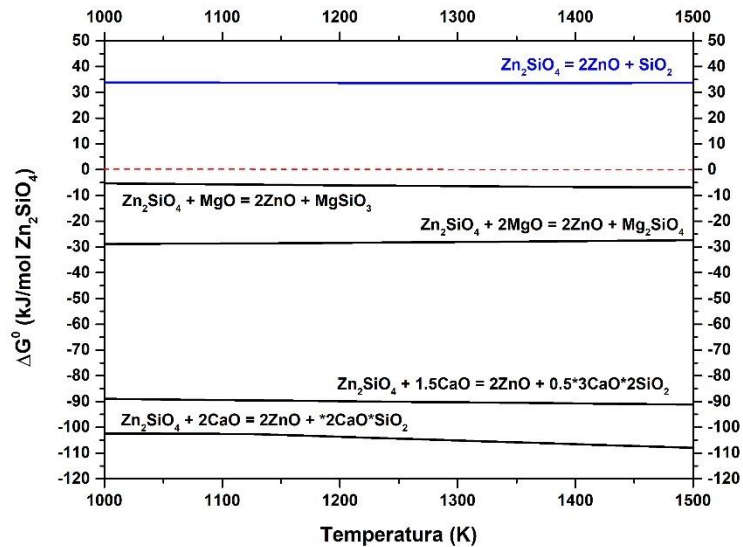


Figura 5.7 Diagrama de Ellingham para as reações de decomposição da willemita.

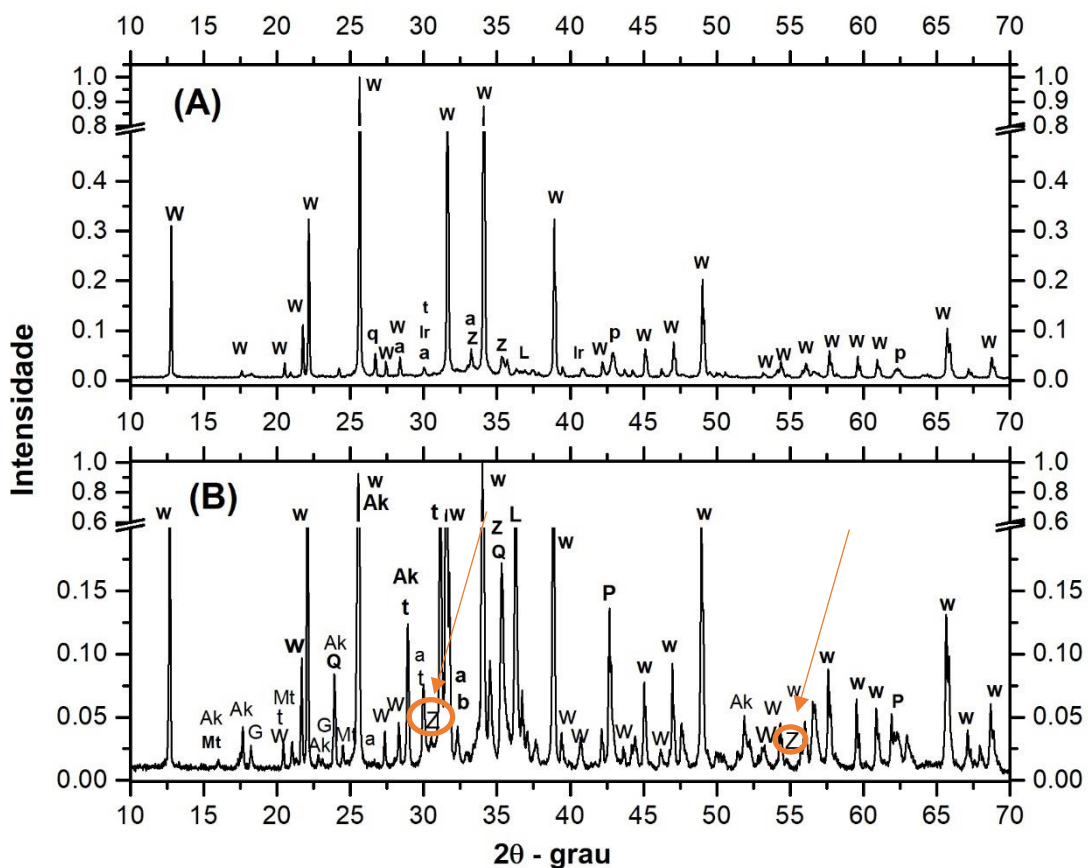
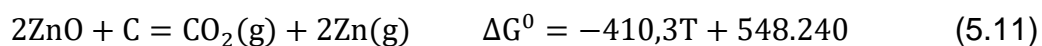


Figura 5.8 Difratoograma de raios X para a amostra CW calcinada em diferentes temperaturas (A) 800°C e (B) 1100°C. (w) willemita – Zn_2SiO_4 ; (q) quartzo – SiO_2 ; (a) alita; (t) walstromita - $CaSiO_3$; (lr) larnita - Ca_2SiO_4 ; (L) Cal - CaO ; (z) zincita – ZnO ; (p) periclásio - MgO ; (Mt) montcelita - $CaMgSiO_4$; (Ak) akermanita; (G) gehlenita; (b) Ca_3SiO_5 .

Sendo assim, os resultados mostram que o óxido de cálcio gerado durante a decomposição térmica da dolomita reage com a willemita formando ZnO e diferentes silicatos de cálcio (observe a presença de ZnO nos difratogramas da Figura 5.8). O óxido de zinco formado é reduzido pelo carbono e/ou pelo monóxido de carbono de acordo com as equações (5.11), (5.12) e (5.13):



A análise dos valores de energia livre padrão para as reações mostra que o ZnO pode ser reduzido pelo carbono em uma temperatura menor que a willemita 1229,5K (956°C) o que justifica as baixas temperaturas encontradas para o início da redução da amostra CW. A Figura 5.9 mostra o diagrama $\log(p\text{CO}_2/p\text{CO})$ como função da temperatura para a reação de redução do óxido de zinco onde é possível observar que esse óxido será reduzido por uma mistura $p\text{CO}_2/p\text{CO}$ menos redutora do que aquela necessária para reduzir a willemita.

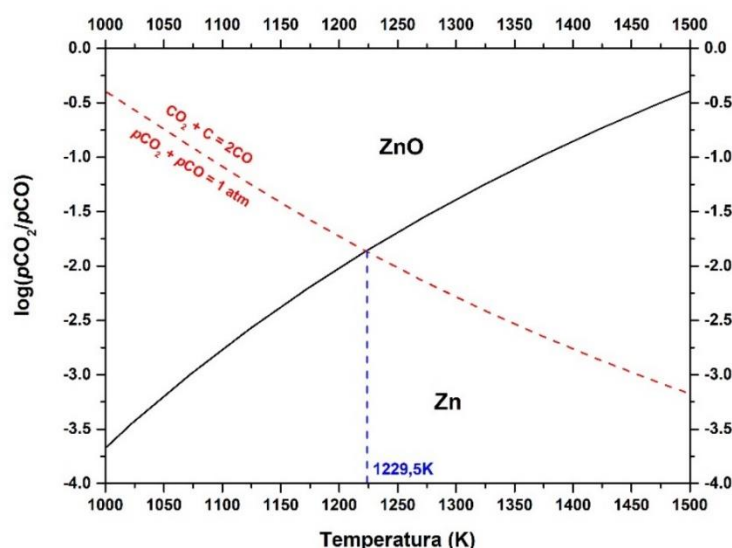


Figura 5.9 Diagrama $\log(p\text{CO}_2/p\text{CO})$ como função da temperatura para o sistema Zn-O-C.

Uma vez que a presença de óxido de cálcio promoveu uma redução na temperatura mínima necessária para a redução da amostra, ensaios termogravimétricos de redução carbotérmica na presença de CaO (20% w/w) foram feitos com o objetivo de verificar a influência desse reagente no processo. A Figura 5.10 mostra a curva termogravimétrica de redução da amostra CW na presença de CaO onde pode-se observar os mesmos eventos A e B presentes na curva TG de redução do concentrado de willemita (Figura 5.4). Os resultados mostram que na presença de CaO a massa perdida pela amostra foi maior, o que sugere que uma maior quantidade do concentrado de zinco pode estar sendo reduzida.

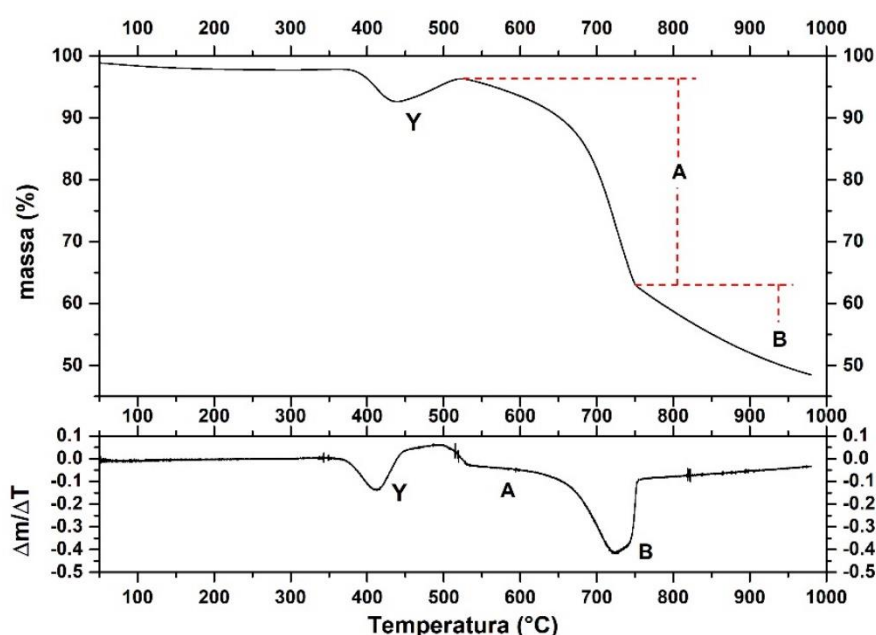
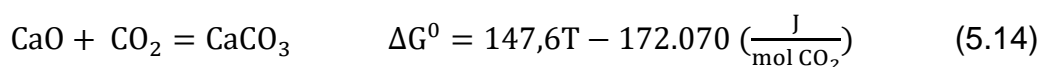


Figura 5.10 Curva TGA e DTG para a redução do concentrado de willemita com carvão vegetal (40% w/w) e óxido de cálcio (20% w/w), em atmosfera inerte (N_2 – 50ml/min) – taxa de aquecimento de $10^\circ C/min$.

Finalmente, além dos eventos A e B um novo evento de térmico (evento Y) pôde ser observado na curva TG e DTG quando óxido de cálcio é adicionado ao sistema. O autor acredita que a perda de massa observada no evento Y pode ser atribuída ao início da decomposição da dolomita e à redução de óxidos de metais menos reativos (Pb e Cd) que sempre estão presentes nos minérios de zinco. Essas reações liberam CO_2 que reage com o óxido de cálcio (carbonatação) adicionado formando carbonato de cálcio através da Equação 5.14, vale destacar que a

carbonatação do óxido de cálcio é termodinamicamente favorável para temperaturas menores que $\approx 950^{\circ}\text{C}$.



5.3 Experimentos em Forno Tubular

Antes de serem reduzidas em forno tubular, as amostras de CW foram calcinadas à temperatura de 810°C . Dessa forma, foi possível eliminar a presença do evento térmico associado à calcinação da dolomita e garantir que, durante os cálculos de extração de zinco, os valores de perda de massa encontrados nos experimentos pudessem ser atribuídos apenas à redução da willemita (Equação 4.1).

Após determinar a temperatura mínima para a redução da amostra de CW nas curvas TGA, experimentos de redução foram realizados em forno tubular à temperatura de 1100°C variando a quantidade de CV adicionado ao sistema. A Figura 5.11 mostra os valores de extração de zinco obtidos nesses experimentos e, como pode ser visto, os valores de extração ficaram constantes quando a quantidade de CV adicionada foi maior do que 20%. É importante destacar que a quantidade estequiométrica necessária para a redução seria de $\sim 11\%$ (equação 4.6). Os resultados mostram também que utilizando 20% de C e à temperatura de 1100°C , foi possível extrair 86% do zinco presente na amostra CW.

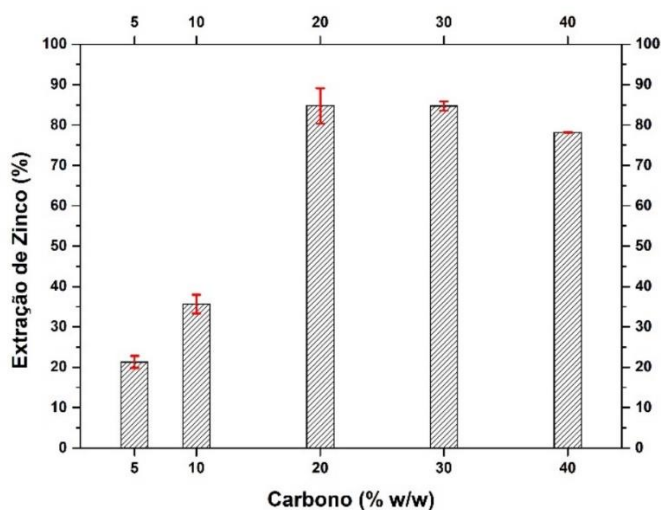


Figura 5.11 Influência da quantidade de carvão vegetal na extração de zinco da amostra CW ($T = 1100^{\circ}\text{C}$; tempo = 1h; C = 5%, 10%, 20%, 30%, 40%).

Após determinar a melhor proporção de CV necessária para a redução do concentrado de willemita, experimentos foram feitos em diferentes temperaturas visando à determinar a influência dessa variável na extração de zinco (Figura 5.12). Os resultados mostram que a extração de zinco diminui com a redução da temperatura e os melhores valores de extração obtidos foram de 86% à temperatura de 1100°C.

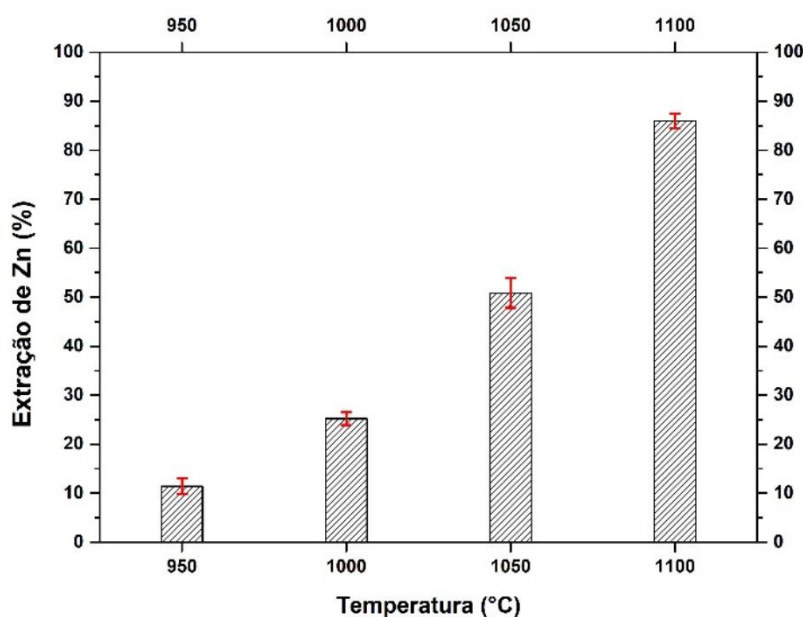


Figura 5.12: Influência da temperatura do forno na extração de zinco da amostra CW (20% de C; tempo = 1h; Temperaturas = 950°C, 1000°C, 1050°C, 1100°C).

Como foi mostrado nas curvas TGA (Figura 5.10), a presença de CaO no concentrado promoveu um aumento nos valores de perda de massa durante os experimentos de análise térmica. Sendo assim, ensaios de redução foram feitos em forno tubular com o objetivo de avaliar a influência desse reagente químico na extração de zinco durante a redução carbotérmica do concentrado de willemita nos seguintes percentuais: 0%; 5%; 10%; 20%; 30% e 40% da mistura (Figura 5.13). Os resultados mostraram que a presença de CaO aumentou significativamente os valores de extração de zinco. Para os experimentos feitos à temperatura de 1050°C esses valores tiveram um aumento de $\approx 34\%$ quando foram adicionados apenas 5% desse reagente à mistura reacional, porém, adições superiores a 5% de CaO

não resultaram em maiores extrações. Como discutido anteriormente, esse aumento pode ser justificado devido à decomposição térmica da willemita promovida pelo CaO (Equação 4.11).

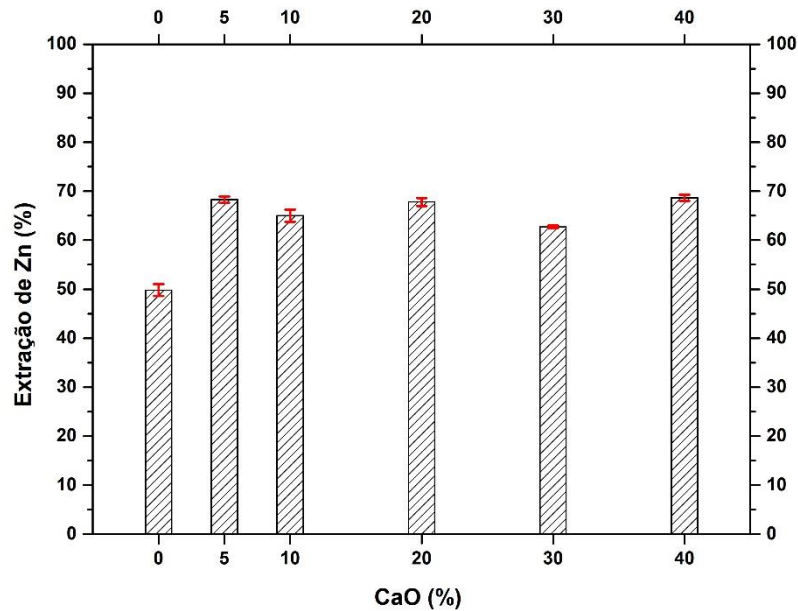


Figura 5.13: Influência da quantidade de CaO na extração de zinco da amostra CW nos experimentos de redução carbotérmica (tempo = 1h; T = 1050°C; 20% de CV).

Experimentos avaliando a influência da temperatura na extração de zinco em ensaios de redução realizados na presença de CaO foram feitos e os resultados são mostrados na Figura 5.14. Como pode ser visto a adição de CaO melhorou os valores de extração de zinco para os experimentos realizados em todas as temperaturas (Figura 5.14).

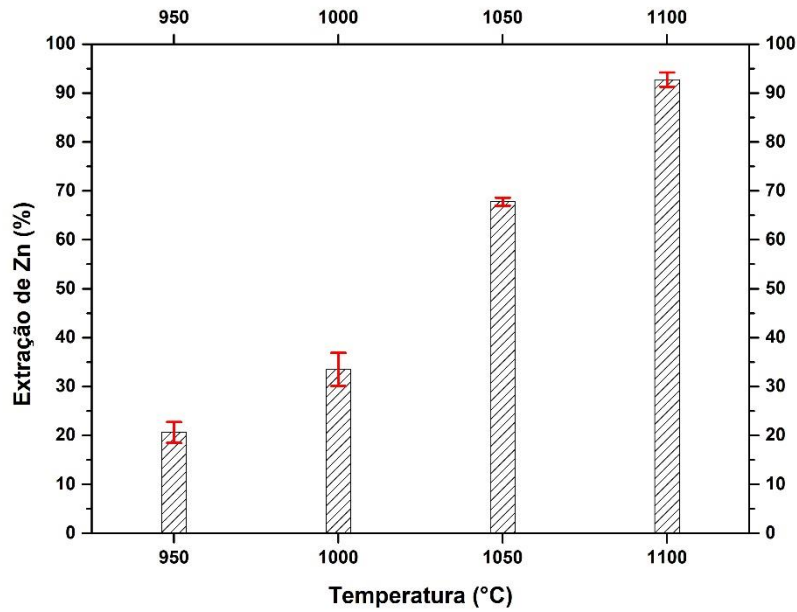


Figura 5.14: Influência da temperatura na extração de zinco de um concentrado de willemita por redução carbotérmica na presença de CaO (tempo = 1h; 5% de CaO; 20% de CV; Temperaturas = 950°C, 1000°C, 1050°C, 1100°C).

Os melhores valores encontrados ($\approx 93\%$) foram para os ensaios realizados à temperatura de 1100°C, com 5% de CaO, por 1h e com 20% de carbono (Figura 5.15).

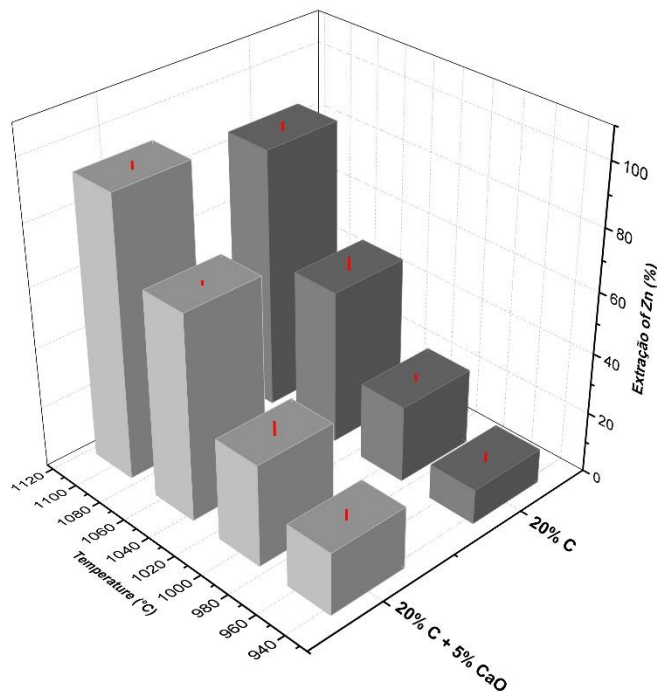


Figura 5.15: Extração de zinco da amostra CW na presença e ausência de CaO em diferentes temperaturas (950°C, 1000°C, 1050°C, 1100°C).

6 CONCLUSÕES

Neste trabalho avaliou-se a redução carbotérmica de um concentrado de willemita onde foi possível extrair 86% de zinco utilizando carvão vegetal como agente redutor à temperatura de 1100°C, por 1h. Os valores de extração de zinco aumentaram com o aumento da temperatura e os melhores valores de extração foram obtidos quando se utilizou de 20% de carvão vegetal.

Durante a redução do concentrado de willemita, a calcinação da dolomita, mineral ainda presente no concentrado, promoveu a formação de óxido de cálcio que reagiu com a willemita de acordo com as Equação (5.9 e 5.10). A formação de óxido de zinco como produto dessa reação permitiu que o início da redução do concentrado ocorresse em um valor de temperatura $\approx 60^\circ\text{C}$ menor que a temperatura mínima termodinâmica para a redução da willemita.

A adição de apenas 5% de CaO nos experimentos de redução do concentrado de willemita melhorou os valores de extração de zinco em todas as temperaturas estudadas. Para os experimentos feitos à temperatura de 1100°C, com 20% de CV e 5% de CaO foi possível extrair 93% de Zn. Esse valor é 7% maior que o encontrado no experimento realizado nas mesmas condições, porém na ausência de CaO.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDEL-AAL, E. A. Kinetics of sulfuric acid leaching of low-grade zinc silicate ore. **Hydrometallurgy**, v. 55, n. 3, p.247–254, 25, 2000.

ABDEL-LATIF, M. A. Fundamentals of zinc recovery from metallurgical wastes in the Enviroplas process. **Minerals Engineering**, v. 15, n. 11, p. 945-952, 2002.

ABKHOSHK, E; JORJANI, E; AL-HARAHSEH, M.S; RASHCHI, F. e NAAZERI, M; Review of the hydrometallurgical processing of non-sulfide zinc ores, **Hydrometallurgy**, v.149, p.153-167, 2014.

ABREU, C. B. **Tratamento hidrometalúrgico do resíduo da rota de processamento de zinco primário para a recuperação de sulfato de cálcio visando aplicação industrial**. 2009. (92f). Dissertação Mestrado em Engenharia Metalúrgica – Tecnologia Mineral, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, Brasil, 2009.

ANTREKOWITSCH, J; STEINLECHNER, S.; UNGER, A.; RÖSLER, G.; PICHLER, C. e RUMPOLD, R., Zinc and Residue Recycling, In: WORRELL, E. e REUTER, M. (Eds.). **Handbook of Recycling: State-of-the-art for Practitioners, Analysts, and Scientists**. Boston: Elsevier, 2014, p. 113-123.

ARAÚJO, A. C. A. **Flotação de smithsonita e dolomita com oleato de sódio/silicato de sódio: estudos fundamentais**. 2016. (150f). Dissertação. Mestrado em Engenharia Mineral - Escola de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, MG, Brasil, 2016.

BERMAN, A. e ESPEITEIN, M.; The kinetic model for carbothermic reduction of zinc oxide, **Journal de Physique IV**, v. 9, p. 319-324, 1999.

BONI, M.; COPPOLA, V.; DEJONGHE, L. e FEDELE, L. Willemite in the Belgian nonsulfide zinc deposits: a fluid inclusion study. **Periodico di Mineralogia** v. 74, p. 87–100, 2005.

BONI, M.; SCHMIDT, P.R.; WET, J.R.; SINGLETON, J.D.; BALASSONE, G. e MONDILLO, N. Mineralogical signature of nonsulfide zinc ores at Accha (Peru): a key for recovery. **International Journal of Mineral Processing**. v. 93, p. 267–277, 2009.

BORG, G.; KARNER, K.; BUXTON, M.; ARMSTRONG, R.; e VAN DER MERWE, S.W. Geology of the Skorpion supergene zinc deposit, southern Namibia. **Economic Geology** v. 98, p. 749–771, 2003.

BRUGGER, J.; MCPHAIL, D.C.; WALLACE, M. e WATERS, J. Formation of willemite in hydrothermal environments. **Economic Geology** v. 98, p. 819–835, 2003

BUITRAGO, L. J. U; PRADA, I. D.; LABAT, A. G.; NETO, F. B. e SILVA, G. F. B. L. Microstructural, thermochemistry and mechanical evaluation of self-reducing pellets using electric arc furnace (EAF) dust containing zinc for Waelz process. **Revista Matéria** (Rio de Janeiro). v. 23, n. 2, 2018. Disponível em: <https://revistas.ufrj.br/index.php/rm/article/view/21130/11970>. Acesso em: 25 abr. 2022

CANDIAN, N. C. L. **Gerenciamento de Resíduos sólidos da indústria siderúrgica**. 2004. (143f). Dissertação de Mestrado em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas – Tecnologia Mineral; Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, Brasil, 2014.

CANTARINO, M.V. **Estudo da remoção de zinco e de álcalis contidos em lamas de aciaria LD**. 2011. (97f). Dissertação de Mestrado. Curso de Pós Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, Brasil, 2011.

CHEN, F.; CHEN, W.; FENG, G. Y.; SHUAI, W.; QIANG, Z. F.; TAO, J.; QIANG, X. Z. e ZHI, Y. L. Thermodynamics and phase transformations in the recovery of zinc from willemite. **International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials** v. 25, n. 12, p. 1373-1379, 2018.

CLAY, JE; e SCHOONRAAD, GP. Treatment of zinc silicates by the Waelz Process. **Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy**: p. 11-14, 1976.

COLE, P.M. e SOLE, K.C. Solvent extraction in the primary and secondary processing of zinc. **Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy** v. 102, n. 8, p. 451–456, 2002.

DIAS, M. J. **Caracterização e avaliação da cinética de lixiviação do concentrado de zinco willemítico com presença de esfalerita**. 2010. (197f). Dissertação. Mestrado em Engenharia Química – Tecnologia Mineral, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, Brasil, 2010.

DORONIN, I. E. e SVYAZHIN, A. G. Commercial methods of recycling dust from steelmaking. **Metallurgist**, v. 54, n. 9-10, p. 673-681, 2011.

FONTANA, F. F. **Análise dos domínios geo-mineralógicos das minas de Zn-(Pb-Ag) de Vazante e Extremo Norte, MG: implicações para geometurgia**. 2019. (135f). Dissertação. Mestrado em Recursos Minerais e Meio Ambiente - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, Brasil, 2019.

FROST, R. L.; HALES, M. C.; MARTENS, W. N.; VAGVOLGYI, V.; KRISTOF, J. e HORVATH, E. Dynamic and Controlled Rate Thermal analysis of hydrozincite and smithsonite. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**. v. 92, n. 3, p. 911-916, 2008.

FROST, R. L. e HALES, M. C. Thermal analysis of smithsonite and hydrozincite. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**. v. 91, n. 3, p. 855-860, 2008.

FUJIMOTO R. C.; MARUYAMA, K.; MIKI, T. e T. NAGASAKA, The selective alkaline leaching of zinc oxide from electric arc furnace dust pre-treated with calcium oxide, **Hydrometallurgy**, v.159, p. 120, 2016.

GILG, H.A.; BONI, M. e COOK, N.J. A special issue devoted to nonsulfide Zn–Pb deposits —editorial. **Ore Geology Reviews** v. 33, p. 115–116, 2008.

GUNASEKARAN, S. E GOPALAKRISHNAN, A. (2007). Thermal decomposition of natural dolomite. **Bulletin of Materials Science**. v. 30, p. 339-344, 2007.

HARRIS, W. E. "The Waelz Process", The American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers - AIME Transactions, **Metalurgy of Lead and Zinc**: p. 702–720, 1936.

HE, S.M.; WANG, J.K. e YAN, J.F. Pressure leaching of synthetic zinc silicate in sulfuric acid medium, **Hydrometallurgy**, v. 108, n. 3-4, p. 171, 2011.

HEYL, A. e BOZION, C.N. Oxidized zinc deposits of the United States. Part 1. **U.S. Geological Survey**. Bulletin 1135-C v. 1, p. 1–52, 1962.

HITZMAN, M.W.; REYNOLDS, N.A.; SANGSTER, D.F.; ALLEN, C.R. e CARMAN, C.E. Classification, genesis, and exploration guides for nonsulfide zinc deposits. **Economic Geology** v. 98, p. 685–714, 2003.

HONG, L.; SOHN, H. Y.; e SANO, M. Kinetics of carbothermic reduction of magnesia and zinc oxide by thermogravimetric analysis technique. **Scandinavian journal of metallurgy**, v. 32, n. 3, p. 171-176, 2003.

KURUNOV, I. F. Environmental aspects of industrial technologies for recycling sludge and dust that contain iron and zinc. **Metallurgist**, v. 55, n. 9-10, p. 634-639, 2012.

LIN, X.; PENG, Z.; YAN, J.; Li, Z.; HWANG, J. Y.; ZHANG, Y.; Li, G. e JIANG, T. Pyrometallurgical recycling of electric arc furnace dust. **Journal of Cleaner Production**, v. 149, p. 1079-1100, 2017.

LIU, Z.Y.; LIU, Z.H.; LI, Q.H.; CAO, Z.Y. e YANG, T.Z. Dissolution behavior of willemite in the (NH₄)₂SO₄–NH₃–H₂O system, **Hydrometallurgy**, v. 125, p. 50, 2012a.

LIU, Z.Y.; LIU, Z.H.; LI, Q.H.; YANG, T.Z.; e ZHANG, X. Leaching of hemimorphite in NH₃–(NH₄)₂SO₄–H₂O system and its mechanism, **Hydrometallurgy**, v. 125, p. 137, 2012b.

MACIEL, A.V. **Estudo dos processos de redução carbotérmica de compostos de Zn, Cd e Sn assistidos pela co-pirólise de diferentes biomassas para a obtenção de materiais nanoestruturados**. 2010. (168f). Tese. Doutorado Departamento de Química - Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, Brasil, 2010.

MAGDALENA, O.H. e JABLONSKI, M. (2014). Thermal behavior of natural dolomite. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**. v. 119, n. 3, p. 2239-2248, 2015

MATTHES, J.; WAIBEL, P.; e KELLER, H. B. A new infrared camera-based technology for the optimization of the Waelz process for zinc recycling. **Minerals Engineering**, v. 24, n. 8, p. 944-949, 2011.

MIKI, T.R.; FUJIMOTO, C.; MARUYAMA, K. e NAGASAKA, T. Hydrometallurgical extraction of zinc from CaO treated EAF dust in ammonium chloride solution, **Journal of Hazardous Materials**, v. 302, p. 90, 2016.

MOMBELLI, D.; MAPELLI, C.; BARELA, S.; GRUTTADAURIA, A. e DI LANDRO, U. Laboratory investigation of Waelz slag stabilization. **Process Safety and Environmental Protection**. v.94, p. 227-238, 2015.

ODA, H.; IBARAKI, T. e TAKAHASHI, M. "Dust Recycling Technology by the Rotary Hearth Furnace", **Nippon Steel Technical Report** n. 86, p. 30-34, 2002.

ODA, H.; IBARAKI, T. e ABE, Y. "Dust Recycling System by the Rotary Hearth Furnace", **Nippon Steel Technical Report** n. 94, p. 147-152, 2006.

PEDROSA, M. F. **Hidrometalurgia na recuperação de metais contidos em resíduos ricos em zinco** 2013. (323f). Tese. Doutorado em Engenharia do Ambiente – Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa, Portugal, 2013.

PICKLES, C. A. Thermodynamic analysis of the selective chlorination of electric arc furnace dust. **Journal of Hazardous Materials**, v. 166, n. 2-3, p. 1030-1042, 2009.

REICHERT, J. e BORG, G. Numerical simulation and a geochemical model of supergene carbonate-hosted non-sulphide zinc deposits. **Ore Geology Reviews** v.33, p. 134–151, 2008.

ROTH, J. L.; FRIEDEN, R.; HANSMANN, T.; MONAI, J. e SOLVI, M. PRIMUS, a new process for recycling by-products and producing virgin iron. **La Revue de Métallurgie**, v. 98, n. 11, p. 987-996, 2001

RUSSO, M. L. C. **Beneficiamento de rejeito de minério de zinco**. 2007. (69f). Dissertação. Mestrado em Engenharia de Minas - Tratamento de Minérios e Resíduos, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, MG, Brasil, 2007.

SANTOS, F.M.F.; PINA, P.S.; PORCARO, R.; OLIVEIRA, V.A.; SILVA, C.A. e LEÃO, V.A. The kinetics of zinc silicate leaching in sodium hydroxide, **Hydrometallurgy**, v.102, n. 1-4, p. 43-49, 2010.

SASSEN, K. J. e HILLMANN, C. The DK process - for the recovery of iron and zinc from BOF dusts and sludges. v. 35. p. 17-18, 2011.

SCHNEIDER, J.; BONI, M.; LAUKAMP, C.; BECHSTADT, T. e PETZEL, V., 2008. Willemite (Zn_2SiO_4) as a possible Rb–Sr geochronometer for dating nonsulfide Zn–Pb mineralization: examples from the Otavi Mountainland (Namibia). **Ore Geology Reviews** v. 33, p. 152–167, 2008.

SOUZA, A. D. **Processo integrado: Biolixiviação e lixiviação química na indústria do zinco**. 2005. (110f). Dissertação. Mestrado em Engenharia de Materiais. - Rede Temática em Engenharia de Materiais (UFOP - CETEC - UEMG), Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, MG, Brasil, 2005.

STEWART, C. Sustainability in Action: Recovery of Zinc from EAF Dust in the Steel Industry, In: International Lead and Zinc Study Group (ILZSG), INTERGALVA CONFERENCE, 2015, Liverpool, Inglaterra.

SUETENS, T.; KLAASEN, B.; ACKER, K. e BLANPAIN, B. Comparison of electric arc furnace dust treatment technologies using exergy efficiency. **Journal of Cleaner Production**. v. 65, p. 152-167, 2014.

THOMPSON, M., 2006. **Base Metal Handbook**. 3. Ed. Woodhead Publishing Limited, Cambridge, England. cap. 5.1 p.2, 2006.

U.S. EPA - Office of Compliance Sector Notebook Project. Profile of the nonferrous metals industry. **U.S. Environmental Protection Agency**, Washington, Set. 1995. Disponível em: <https://nepis.epa.gov/>. Acesso em: 23 mai. 2022.

XIONG, L.Z.; CHEN, Q.Y.; YIN, Z.L.; ZHANG, P.M; DING, Z.Y. e LIU, Z.X. Preparation of metal zinc from hemimorphite by vacuum carbothermic reduction with CaF_2 as catalyst, **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 22, n. 3, p. 694, 2012.

WU, Y.L.; JIANG, Z.Y.; ZHANG, X.X.; XUE, Q.G.; ZHEN, M.; ZONGYAN, Z e Shen, Y.S. Process optimization of metallurgical dust recycling by direct reduction in rotary hearth furnace. **Powder Technology**, v. 326, p. 101-113, 2018.