

CAROLINE DE MELO FANTATO

Eliminação de Pb e Cd do rejeito de minério de zinco por ustulação

São Paulo

2022

CAROLINE DE MELO FANTATO

Eliminação de Pb e Cd do rejeito de minério de zinco por ustulação

**Versão Corrigida**

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências.

São Paulo

2022

CAROLINE DE MELO FANTATO

Eliminação de Pb e Cd do rejeito de minério de zinco por ustulação

**Versão Corrigida**

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção do Título de Mestre em Ciências.

Área de concentração: Engenharia Química

Orientador: Prof. Dr. Jorge Luís Coleti

Coorientador: Prof. Dr. Jorge Alberto Soares Tenório

São Paulo

2022

## FICHA CATALOGRÁFICA

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

Assinatura do autor: \_\_\_\_\_

Assinatura do orientador: \_\_\_\_\_

de Melo Fantato, Caroline  
Eliminação de Pb e Cd do rejeito de minério de zinco por ustulação  
/ Volte e preencha o campo Autor -- versão corr. -- São Paulo, 2022.

82 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade  
de São Paulo. Departamento de Engenharia Química.

1.Descontaminação 2.Minério de zinco 3.Ustulação 4.Cádmio e  
Chumbo 5.Agente cloretante I.

Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento  
de Engenharia Química II.t.

Dedico este trabalho aos meus pais Miriam e João Marcos e ao meu irmão Thiago pelo apoio e por sempre acreditarem em mim.

## AGRADECIMENTOS

A Deus, por ser minha base e sempre estar me abençoando.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Jorge Luís Coleti, pela paciência e pelo incentivo em realizar o mestrado.

Ao meu coorientador, Prof. Dr. Jorge Alberto Soares Tenório, pela oportunidade de trabalhar em um laboratório tão completo como o LAREX e por todo o conhecimento adquirido.

Aos meus pais, Miriam e João, pela cumplicidade, por sempre acreditarem no meu potencial e pelo apoio nos momentos difíceis.

Ao meu irmão, Thiago, pelo companheirismo e por sempre me incentivar a ser uma pessoa melhor.

Aos meus amigos do LAREX, por todas as experiências incríveis e por ter o prazer de poder aprender com tantos profissionais excelentes.

O apoio do Laboratório de Tratamento de Minérios e Resíduos Industriais do Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo da Escola Politécnica da USP.

## RESUMO

As atividades de mineração geram rejeitos que são depositados em barragens de rejeitos. Uma das dificuldades de se reutilizar o rejeito do minério de zinco é a presença de metais tóxicos em quantidades acima do limite permitido pelos órgãos ambientais. Neste trabalho, foram estudadas a eliminação de cádmio e chumbo do rejeito proveniente da etapa de flotação do minério de silicato de zinco ( $Zn_2SiO_4$ ) pelo método de ustulação em forno mufla e em forno rotativo, utilizando um agente cloretante. Foi realizada uma caracterização química e mineralógica do rejeito, onde foi possível observar que o material é composto por 11,1% Fe, 10,3% Mg, 8,6% Ca, 7,7% Si, 1,6% Zn, 0,4% Al, 0,17% Pb e 0,04% Cd. A difração de raios-X apresentou as fases de: dolomita ( $CaCO_3.MgCO_3$ ), hematita ( $Fe_2O_3$ ) e quartzo ( $SiO_2$ ) e por microscopia eletrônica de varredura foram encontradas partículas de óxido de chumbo. O material possui uma área superficial de  $1,078\text{ m}^2/\text{g}$ ,  $1,92\text{ g}/\text{cm}^3$  de densidade e que 50% das partículas estão abaixo de  $0,125\text{mm}$ . O PPC do rejeito foi de 36%. Com a separação magnética, foi possível observar que o cádmio está associado a dolomita, porém não houve alteração nos teores de chumbo. Para os ensaios de descontaminação, foram realizados dois processos de ustulação utilizando um agente cloretante, primeiramente em forno mufla, onde o ensaio que utilizou 8% de cloreto de cálcio ( $CaCl_2$ ), a uma temperatura de  $1150^\circ\text{C}$  por um tempo de residência de 120 minutos obteve um percentual de remoção de 99% de chumbo e 90% de cádmio. Posteriormente, foi realizado o processo em forno rotativo, com o intuito de verificar se a rotação influenciaria nos resultados. Os resultados obtidos utilizando 5% de  $CaCl_2$ , com uma temperatura de  $1000^\circ\text{C}$  por um tempo de 120 minutos ficaram abaixo do limite de detecção do ICP-OES (menos de 1ppm), que segundo a CONAMA N° 420/2013, os teores de Cd e Pb estão abaixo do valor máximo admitido em solo industrial, de 20 e 900 ppm, respectivamente, podendo ser classificado como um rejeito descontaminado.

**PALAVRAS-CHAVE:** Descontaminação; Minério de zinco; Ustulação; Cádmio e Chumbo; Agente cloretante.

## ABSTRACT

Mining activities generate tailings that are deposited in tailings dams. One of the difficulties in reusing zinc ore tailings is the presence of toxic metals in quantities above the limits allowed by environmental agencies. In this work, the elimination of cadmium and lead from the residue originating from the flotation stage of the silicate zinc ore ( $Zn_2SiO_4$ ) by the roasting method in a muffle furnace and in a rotary kiln, using a chlorinating agent, was studied. A chemical and mineralogical characterization of the waste was performed, where it was possible to observe that the material is composed of 11.1% Fe, 10.3% Mg, 8.6% Ca, 7.7% Si, 1.6% Zn, 0.4% Al, 0.17% Pb and 0.04% Cd. X-ray diffraction showed the phases of dolomite ( $CaCO_3 \cdot MgCO_3$ ), hematite ( $Fe_2O_3$ ) and quartz ( $SiO_2$ ) and by scanning electron microscopy lead oxide particles were found. The material has a surface area of 1.078 m<sup>2</sup>/g, 1.92 g/cm<sup>3</sup> density and that 50% of the particles are below 0.125mm. The PPC of the residue was 36%. With the magnetic separation, it was possible to observe that cadmium is associated with dolomite, but there was no change in the lead contents. For the decontamination tests, two roasting processes were performed using a chlorinating agent, first in a muffle furnace, where the test that used 8% calcium chloride ( $CaCl_2$ ) at a temperature of 1150°C for a residence time of 120 minutes obtained a percentage removal of 99% of lead and 90% of cadmium. Subsequently, the process was performed in a rotary kiln, to verify if the rotation would influence the results. The results obtained using 5%  $CaCl_2$ , with a temperature of 1000°C for a time of 120 minutes were below the detection limit of ICP-OES (less than 1ppm), which according to CONAMA n°. 420/2013, the contents of Cd and Pb are below the maximum value allowed in industrial soil, 20 and 900 ppm, respectively, and can be classified as a decontaminated waste.

**KEYWORDS:** Decontamination; Zinc ore; Chlorination roasting; Cadmium and Lead; Chlorinating agent.

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>17</b>
<b>2. REVISÃO DA LITERATURA</b> .....	<b>18</b>
2.1 MINÉRIO DE ZINCO.....	18
2.2 MINERAÇÃO DE ZINCO .....	19
2.2.1 Localização e reservas de minério de zinco .....	19
2.2.2 Processamento do minério de zinco .....	20
2.2.3 Flotação .....	21
2.2.4 Ustulação.....	22
2.3 GERAÇÃO DE REJEITOS.....	28
2.3.1 Cádmi e Chumbo .....	29
2.3.2 Impactos Ambientais e Legislação.....	31
<b>3. OBJETIVOS</b> .....	<b>33</b>
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>34</b>
4.1 CARACTERIZAÇÃO DO REJEITO.....	34
4.1.1 Distribuição granulométrica.....	36
4.1.2 Densidade (Picnômetro) .....	37
4.1.3 Espectrometria de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES) 37	
4.1.4 Difração de raios-X .....	38
4.1.5 Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia dispersiva de energia (MEV-EDS).....	38
4.1.6 Análise de carbono e enxofre .....	38
4.1.7 Análise de porosidade e área superficial (BET) .....	39
4.1.8 Termogravimetria (TG-DTA) .....	39
4.2 SEPARAÇÃO MAGNÉTICA.....	39
4.3 ENSAIOS EM FORNO MUFLA.....	40
4.4 ENSAIOS EM FORNO ROTATIVO.....	43
4.5 SIMULAÇÃO NO FACTSAGE .....	47
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>49</b>
5.1 DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA .....	49
5.2 DENSIDADE (PICNOMETRIA) .....	50
5.3 ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ÓPTICA POR PLASMA ACOPLADO INDUTIVAMENTE (ICP-OES) .....	50

5.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.....	51
5.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) COM EDS ACOPLADO.....	53
5.6 ANÁLISE DE CARBONO E ENXOFRE .....	56
5.7 ANÁLISE DE SUPERFÍCIE ESPECÍFICA (BET) .....	57
5.8 TERMOGRAVIMETRIA (TG-DTA).....	57
5.9 SEPARAÇÃO MAGNÉTICA .....	58
5.10 ENSAIOS EM FORNO MUFLA .....	59
5.11 ENSAIOS EM FORNO ROTATIVO .....	71
5.12 CARACTERIZAÇÃO DO PRODUTO DO FORNO ROTATIVO .....	74
5.13 SIMULAÇÃO FACTSAGE .....	75
<b>6. CONCLUSÃO .....</b>	<b>78</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>79</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Fluxograma com as etapas do processo de beneficiamento do minério de zinco.....	20
Figura 2 – Equipamento de flotação, modelo Galigher (CHAVES; FILHO; BRAGA, 2010).....	22
Figura 3 – Fases condensadas do sistema Me-S-O, em função das pressões parciais de O <sub>2</sub> e SO <sub>2</sub> a temperatura constante - Diagrama de Kellogg (ROSENQVIST, 1983). .....	24
Figura 4 - Processo de ustulação do minério de zinco sulfetado .....	25
Figura 5 - Fluxograma simplificado do processo de ustulação utilizando um agente cloretante sólido (adaptado de GE et al, 2022). .....	26
Figura 6 – Desastre ambiental causado pelo rompimento da barragem de Brumadinho-MG (BBC, 2019).....	31
Figura 7 – Fluxograma global do planejamento experimental .....	35
Figura 8 - Agitador e peneiras utilizadas na distribuição granulométrica .....	36
Figura 9 - Fluxograma da etapa de separação magnética .....	40
Figura 10 – Amostras utilizadas nos experimentos em mufla. A- Aspecto da amostra antes do experimento. B- Aspecto da amostra depois do experimento. ....	42
Figura 11 – Forno elétrico tubular utilizado nos ensaios do forno rotativo. ....	44
Figura 12 - Porta amostras de aço inoxidável com duas hastes. ....	45
Figura 13 - Porta amostras sendo inserido no forno elétrico tubular .....	45
Figura 14. Aspecto da tela inicial do programa <i>FactSage</i> utilizado para simular a formação das fases de cloreto dos experimentos .....	48
Figura 15 – Gráfico da distribuição granulométrica do tamanho das partículas realizado utilizando as peneiras. ....	49

Figura 16 - Difratoograma das fases encontradas no rejeito bruto. O pico de maior intensidade é referente a dolomita e os outros picos são referentes a hematita e o quartzo. ....	52
Figura 17 - Difratoograma das fases encontradas na fração não magnética. O maior pico é referente a dolomita. ....	52
Figura 18 - Difratoograma das fases encontradas na fração magnética. O maior pico é referente a hematita. ....	53
Figura 19 - Espectro da microrregião da amostra bruta .....	53
Figura 20 – Imagem obtida do MEV e espectro pontual do óxido de chumbo da amostra bruta .....	54
Figura 21 – Imagem obtida do MEV da microrregião da amostra não magnética.....	55
Figura 22 - Espectro pontual para a partícula de óxido de chumbo na fração não magnética.....	56
Figura 23 –Resultado da análise termogravimétrica da amostra bruta. Curva vermelha mostra a perda de massa em função da temperatura (TG) e a curva azul a primeira derivada da curva vermelha (DTG). Deconvolução dos picos da decomposição da dolomita mostrando a decomposição em dois picos. ....	58
Figura 24 – Resultado de análise termogravimétrica da amostra não magnética. Curva vermelha mostra a perda de massa em função da temperatura (TG) e a curva azul a primeira derivada da curva vermelha (DTG). Deconvolução dos picos da da dolomita mostrando a decomposição em dois picos.....	58
Figura 25 - Balanço de massas da separação magnética.....	59
Figura 26 - Gráfico do percentual de remoção de Cd e Pb nos ensaios variando o cloreto de cálcio como aditivo no forno mufla da amostra bruta.....	61

Figura 27 - Gráfico do percentual de remoção de Cd e Pb nos ensaios variando o cloreto de cálcio com grafite como aditivos no forno mufla da amostra bruta. ....	62
Figura 28 - Gráfico do percentual de remoção de Cd e Pb variando co cloreto de cálcio, carbonato de zinco, a sílica e o grafica como aditivos no forno mufla da amostra bruta. ....	62
Figura 29 – Percentual de remoção do Cd no forno mufla nos ensaios variando a temperatura de 900 a 1150°C da amostra bruta .....	63
Figura 30 – Percentual de remoção de Pb no forno mufla nos ensaios variando a temperatura de 900 a 1150°C da amostra bruta. ....	64
Figura 31 – Percentual de remoção do Cd nos ensaios variando o tempo de 60 a 120 minutos no forno mufla da amostra bruta.....	65
Figura 32 – Percentual de remoção do Pb para os ensaios variando o tempo de 60 a 120 minutos no forno mufla da amostra bruta. ....	66
Figura 33 - Gráfico do percentual de remoção de Cd e Pb dos ensaios variando o cloreto de cálcio no forno mufla, utilizando a fração não magnética .....	67
Figura 34 - Percentual de remoção de Cd e Pb nos ensaios variando cloreto de cálcio e grafite no forno mufla, utilizando a fração não magnética .....	67
Figura 35 - Percentual de remoção de Cd e Pb dos ensaios variando o cloreto de cálcio, carbonato de zinco, sílica e grafite no forno mufla, utilizando a fração não magnética.....	68
Figura 36 - Gráfico do percentual de remoção de Cd nos ensaios variando a temperatura de 900 a 1150°C no forno mufla, utilizando a fração não magnética ....	69
Figura 37 - Gráfico do percentual de remoção de Pb nos ensaios variando a temperatura de 900 a 1150°C no forno mufla, utilizando a fração não magnética ....	69

Figura 38 - Gráfico do percentual de remoção de Cd nos ensaios variando o tempo de 60 a 120 minutos no forno mufla, utilizando a fração não magnética.....	70
Figura 39 - Gráfico do percentual de remoção de Pb nos ensaios variando o tempo de 60 a 120 minutos no forno mufla, utilizando a fração não magnética.....	71
Figura 40 – Percentual de remoção dos dois metais nos ensaios variando a quantidade de agente cloretante no forno rotativo.....	72
Figura 41 - Percentual de remoção dos dois metais nos ensaios variando a temperatura de 950°C a 1100°C no forno rotativo.....	73
Figura 42 - Variação de tempo de 90 e 120 minutos em relação ao percentual de remoção de cádmio e chumbo no forno rotativo. ....	74
Figura 43 - Difratoograma de raios-X das fases encontradas no produto do forno rotativo. O maior pico formado é referente ao óxido de cálcio, e os outros picos são referentes ao óxido de magnésio e ferro e do silicato de cálcio. ....	75
Figura 44 - Diagrama de fases do <i>FactSage</i> com as possíveis fases no ensaio de calcinação com sal. O $PbCl_2$ forma-se em torno de 800°C e o $CdCl_2$ em cerca de 1075°C. ....	76

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades do zinco.....	18
Tabela 2 - Produção e reservas mundiais de zinco em 2019.....	19
Tabela 3 – Propriedades do cádmio.....	29
Tabela 4 - Propriedades do chumbo .....	30
Tabela 5 - Limites máximo de Cd e Pb admitido no solo industrial brasileiro.....	32
Tabela 6 – Experimentos com variação da combinação de aditivos em forno mufla. .....	41
Tabela 7 – Massas utilizadas nos experimentos em forno mufla com variação da combinação de aditivos.....	42
Tabela 8 - Variação de temperatura dos experimentos em mufla para a segunda etapa .....	43
Tabela 9 – Experimentos de variação do tempo de residência em forno mufla .....	43
Tabela 10 – Variação da quantidade de cloreto de cálcio no forno rotativo .....	46
Tabela 11 - Variação temperatura no forno rotativo .....	46
Tabela 12 - Variação de tempo no forno rotativo .....	46
Tabela 13 - Variação da quantidade de NaCl.....	46
Tabela 14 - Massas obtidas e utilizadas no ensaio de granulometria com as peneiras e o agitador .....	50
Tabela 15 - Composição da amostra bruta .....	51
Tabela 16 - Composição da fração magnética .....	51
Tabela 17 - Composição da fração não magnética .....	51
Tabela 18 - Composição mássica obtida por EDS da microrregião analisada .....	54
Tabela 19 - Composição mássica obtida por EDS do espectro pontual analisado ...	54

Tabela 20 - Composição mássica obtida por EDS da microrregião analisada .....	55
Tabela 21 - Composição mássica obtida por EDS do espectro pontual analisado ...	56
Tabela 22 - Composição de carbono e enxofre total presentes no rejeito willemítico .....	56
Tabela 23 - Recuperação mássica e metalúrgica do ferro na separação magnética	59
Tabela 24 – Percentual de remoção de Cd e Pb nos ensaios variando o aditivo no forno mufla .....	61
Tabela 25 - Percentual de remoção de Cd e Pb variando a temperatura nos ensaios realizados no forno mufla da amostra bruta. ....	63
Tabela 26 - Percentual de remoção de Cd e Pb nos ensaios variando o tempo realizados no forno mufla da amostra bruta. ....	65
Tabela 27 - Percentual de remoção de Cd e Pb dos ensaios variando o aditivo no forno mufla, utilizando a fração não magnética .....	66
Tabela 28 - Percentual de remoção de Cd e Pb dos ensaios variando a temperatura no forno mufla, utilizando a fração não magnética .....	68
Tabela 29 - Percentual de remoção de Cd e Pb do ensaio variando o tempo no forno mufla, utilizando a fração não magnética .....	70
Tabela 30 - Percentual de remoção de Cd e Pb nos ensaios variando a quantidade de agente cloretante realizados no forno rotativo.....	71
Tabela 31 - Percentual de remoção dos dois metais nos ensaios variando a temperatura no forno rotativo .....	72
Tabela 32 - Percentual de remoção dos dois metais nos ensaios variando o tempo de residência no forno rotativo .....	73

## 1. INTRODUÇÃO

A geração de rejeitos de mineração de zinco está aumentando com o passar dos anos, segundo (DEMUNER et al, 2019) a barragem Aroeira, localizada em Vazante – MG possui 16 milhões de toneladas de rejeitos provenientes do processo de beneficiamento do minério de zinco.

Com o intuito de evitar que o material seja depositado na barragem e os rejeitos possam ser reaproveitados e os impactos ambientais possam ser reduzidos, foi realizado este estudo.

Em 2019, a produção de zinco no Brasil teve um aumento em comparação ao ano anterior. A produção foi de 2,4 milhões de toneladas em 2018 e 2,6 milhões de toneladas no ano seguinte (ANM, 2019). Com as atividades de mineração, as mineradoras produzem rejeitos de minério, contendo metais tóxicos, com teores superiores aos valores máximos admitidos pela legislação, no qual, são depositados em barragens de rejeitos.

O rejeito do minério de zinco silicatado ( $Zn_2SiO_4$ ) é composto, principalmente, por dolomita, hematita e willemita, também são encontrados óxidos de chumbo e cádmio, onde além de serem prejudiciais à saúde podem contaminar o solo e a água. Uma das dificuldades de se reutilizar o rejeito da mineração de zinco é a presença desses metais, que segundo a resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (Conama) nº 420, de 2013, se encontram acima do limite máximo admitido no solo industrial, porém estudos estão sendo realizados com o intuito de recuperar esses metais ou diminuir os teores dos metais tóxicos e aplicar o rejeito tratado na indústria, que podem ser utilizados como corretivo de acidez de solo (SILVA, 2015).

O método de ustulação tem sido promissor na metalurgia por ter uma elevada seletividade na remoção de metais sólidos. Neste estudo, essa técnica foi utilizada com um agente cloretante para remover o cádmio e o chumbo simultaneamente do rejeito gerado pelo processo de flotação do minério willemítico, visando a obtenção de um subproduto de zinco, de valor econômico, além de evitar o despejo desse material tóxico nas barragens e conseqüentemente, diminuir os impactos ambientais (XING et al, 2020).

## 2. REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 MINÉRIO DE ZINCO

O zinco é um elemento químico facilmente encontrado na natureza, é um metal de transição de elevada resistência a corrosão, possui caráter não magnético e, em temperatura ambiente, é encontrado em estado sólido. Por conta de suas propriedades, mais de 50% do consumo de zinco é destinado ao processo de galvanização, sendo também utilizado na fabricação de ligas de latão e bronze, na fabricação de tintas e nos setores farmacêuticos. Ele não é encontrado naturalmente na forma metálica, normalmente está associado ao oxigênio, enxofre e silício. As propriedades podem ser encontradas na Tabela 1 (VALERIANO et al, 2018).

Tabela 1 - Propriedades do zinco

<b>Elemento químico</b>	Zinco
<b>Símbolo</b>	Zn
<b>Número atômico</b>	30
<b>Massa atômica</b>	65,38
<b>Estado (25°C)</b>	Sólido
<b>Ponto de fusão (1atm)</b>	419°C
<b>Ponto de ebulição (1atm)</b>	920°C
<b>Coloração</b>	Branco-azulada
<b>Magnético</b>	Não

Os minerais encontrados na natureza no qual se pode extrair o zinco são, os mais comuns, o sulfeto de zinco esfalerita ( $ZnS$ ), conhecido como blenda, os silicatos willemita ( $Zn_2SiO_4$ ) e a calamina ( $2ZnO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$ ), os óxidos mais comuns são zincita ( $ZnO$ ) e a franklinita ( $ZnFe_2O_4$ ) e o carbonato é a smithsonita ( $ZnCO_3$ ). No Brasil, a willemita é o mineral mais abundante e é encontrada na região de Vazante-MG (FERREIRA, 2008).

A reserva de minério zinco silicatado, em Vazante-MG, é composta, principalmente, de dolomita, hematita e willemita e o que difere de outros minérios é a densidade dos minerais presentes. O minério é destinado a produção de zinco

metálico, óxidos de zinco e concentrados a partir de processos hidrometalúrgicos (MCGLADREY et al, 2017).

## 2.2 MINERAÇÃO DE ZINCO

### 2.2.1 Localização e reservas de minério de zinco

De acordo com os dados recentes do Serviço Geológico dos Estados Unidos – USGS (2020), os países com maior produção de zinco são a China, Peru, Austrália, Índia e Estados Unidos. Na Tabela 2, é possível observar que as reservas mundiais de zinco atingiram cerca de 250 milhões de toneladas em 2019 e a produção global atingiu 13 milhões de toneladas.

Tabela 2 - Produção e reservas mundiais de zinco em 2019

<b>País</b>	<b>Produção (10<sup>3</sup>t)</b>	<b>Reservas (10<sup>3</sup>t)</b>
China	4.300	44.000
Peru	1.400	19.000
Austrália	1.300	68.000
Índia	800	7.500
Estados Unidos	780	11.000
México	690	22.000
Bolívia	460	4.800
Rússia	300	22.000
Canadá	300	2.200
Cazaquistão	290	12.000
Suécia	230	3.600
Outros países	1.900	34.000
<b>TOTAL</b>	<b>13.000</b>	<b>250.000</b>

U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries (2019)

Segundo a Agência Nacional de Mineração – ANM (2019), Minas Gerais é o estado que tem a maior produção de Zinco do Brasil e possui um total de três lavras de minas, duas minas são subterrâneas e uma mina a céu aberto. Existem duas empresas produtoras de zinco no Brasil, uma situada em Minas Gerais e a outra em Rondônia e o mineral predominante é a willemita.

As lavras a céu aberto são mais comuns do que as subterrâneas devido a possibilidade da utilização de equipamentos de grande porte, gerando um aumento na produção e diminuindo riscos de acidentes por conta do ambiente ser menos agressivo. Porém, existem algumas desvantagens, como, maior custo para recuperação após o processamento da mina e susceptibilidade das operações a fatores climáticos (DE CARLI, 2013).

### 2.2.2 Processamento do minério de zinco

No processo de obtenção do minério de zinco, as etapas para seu beneficiamento, Figura 1, consistem em extrair a rocha na mineração para servir de matéria-prima na indústria, gerando valor econômico e melhorando a qualidade do minério. Após o processo de extração, esse mineral é encaminhado para a primeira etapa do processo de beneficiamento, conhecida como amostragem, para retirar a parte que será utilizada no processo de extração do zinco. Posteriormente, diversas operações são realizadas para poder transformar esse material em um produto, tais como: a diminuição da granulometria através dos processos de britagem e moagem, processo de classificação por tamanho e os processos de concentração dos minerais de interesse, com o intuito de aumentar o teor da amostra (BECHIR et al, 2019).

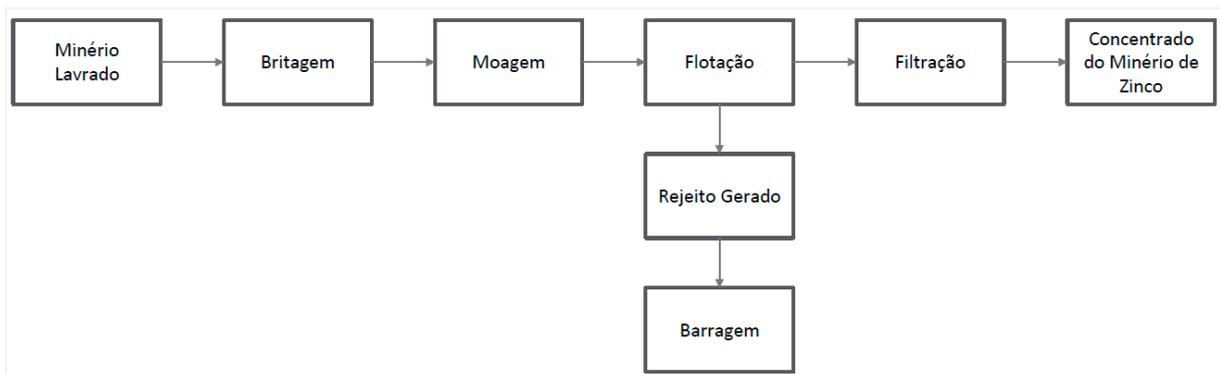


Figura 1 – Fluxograma com as etapas do processo de beneficiamento do minério de zinco

Após o processo de beneficiamento do minério de zinco, para que o minério seja comercializado como metal, é preciso que ele passe por alguns processos.

Quando o concentrado é um minério sulfetado, primeiramente ele passa por um processo de ustulação para remoção do enxofre e em seguida é destinado ao processo de produção do metal (NORGATE; JAHANSHAHI; RANKIN, 2006).

### 2.2.3 Flotação

A flotação é um dos principais processos de beneficiamento do minério de zinco. A técnica consiste em separar o mineral de interesse da ganga. Nessa etapa, a separação é realizada em suspensão em meio líquido (geralmente água) com injeção de gás (geralmente ar) em fluxo ascendente. Deste modo, as partículas do mineral que possuem maior afinidade ao gás irão se aderir às bolhas, diminuindo a densidade, e conseqüentemente, migrando para a superfície da polpa. A outra parte do mineral fica retida no fundo do tanque de flotação. Para uma maior eficiência na separação, são adicionados aditivos com o intuito de aumentar a tensão superficial das bolhas, garantindo uma separação eficaz e seletiva para os materiais de interesse (DELIYANNI; KYZAS; MATIAS, 2017).

Existem diversos processos de flotação utilizados pela indústria mineral, mas os mais comuns são: flotação por espuma, flotação em película e flotação em óleo. A flotação por espuma é considerada como o processo mais importante, no qual os minerais em suspensão, com maior facilidade em se aderir as bolhas de ar, são coletados pelas bolhas e arrastados para a superfície, sendo então removidas pela espuma; a flotação em película se dá quando se é utilizado água e ar, onde os minerais são colocados na superfície da água e as partículas que são solúveis, são levadas ao fundo e as insolúveis permanecem na superfície, sendo assim separadas por transbordamento; a flotação em óleo é utilizada quando estão presentes água e óleo e os minerais são agitados, quando as duas fases se estabilizam, os minerais solúveis em água ficaram retidos na fase da água e os demais na fase do óleo (CHAVES; FILHO; BRAGA, 2010). Na Figura 2, está representado um modelo do equipamento utilizado na flotação.

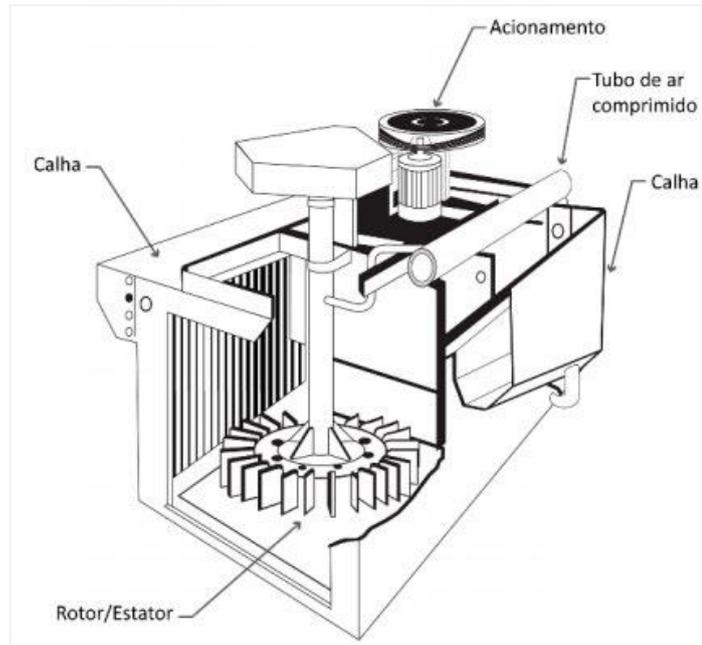


Figura 2 – Equipamento de flotação, modelo Galigher (CHAVES; FILHO; BRAGA, 2010).

#### 2.2.4 Ustulação

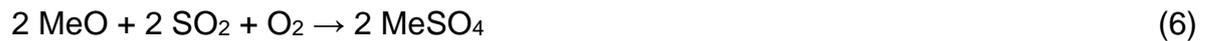
Ustulação é o nome dado ao processo no qual o mineral é aquecido na presença de um gás, gerando uma alteração química. Os concentrados de minérios que normalmente são ustulados são: cobre, zinco e chumbo, onde o principal objetivo é converter o sulfeto em óxido para possibilitar a extração do metal posteriormente (SALES, 2020).

O sistema tem três componentes: metal, enxofre e oxigênio. Podendo ter no máximo, 5 fases em equilíbrio (4 fases condensadas e 1 gasosa). A fase gasosa, contém normalmente  $\text{SO}_2$  e  $\text{O}_2$ , mas  $\text{SO}_3$  e  $\text{S}_2$  também podem estar presentes. Nas equações 1 e 2 estão representados os seguintes equilíbrios.



Para as fases condensadas, as equações que descrevem os diferentes equilíbrios estão representadas pelas equações 3 a 7. O equilíbrio entre as fases e o

gás é função da temperatura e da pressão parcial de dois componentes da fase gasosa ( $\text{SO}_2$  e  $\text{O}_2$ ).



E para cada uma das reações, tem-se:

$$\log P_{\text{O}_2} - \log P_{\text{SO}_2} = \log K_3 \quad (3)$$

$$\log P_{\text{O}_2} = -\log K_4 \quad (4)$$

$$2 \log P_{\text{SO}_2} - 3 \log P_{\text{O}_2} = \log K_5 \quad (5)$$

$$2 \log P_{\text{SO}_2} + \log P_{\text{O}_2} = -\log K_6 \quad (6)$$

$$2 \log P_{\text{O}_2} = -\log K_7 \quad (7)$$

Essas relações de fases no sistema ternário podem ser descritas, a temperatura constante, em um diagrama bidimensional (Figura 3), no qual as duas coordenadas são as pressões parciais de dois componentes da fase gasosa.

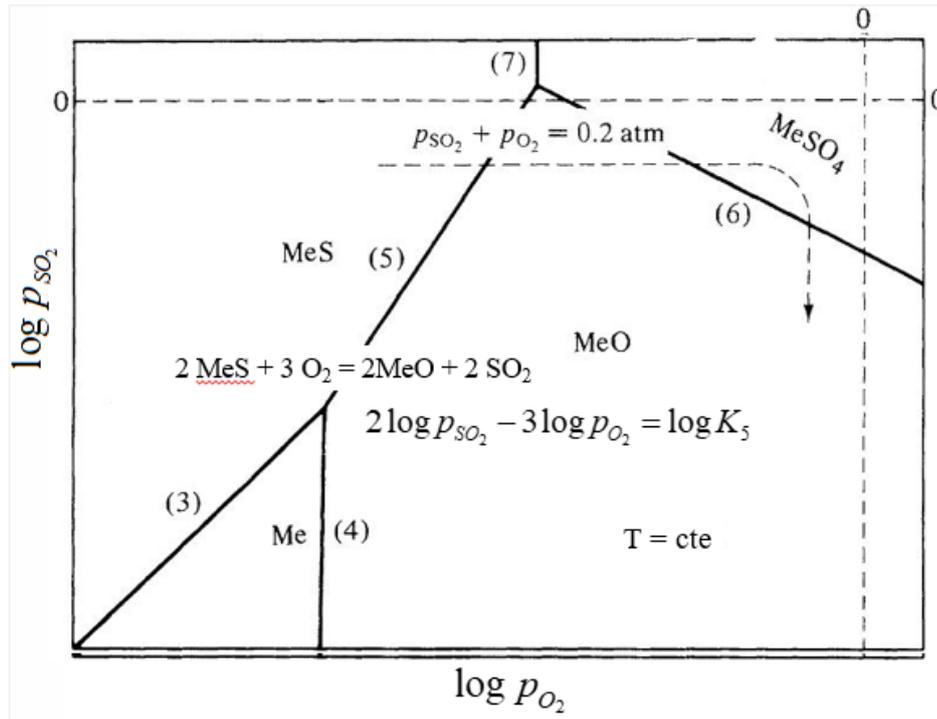


Figura 3 – Fases condensadas do sistema Me-S-O, em função das pressões parciais de O<sub>2</sub> e SO<sub>2</sub> a temperatura constante - Diagrama de Kellogg (ROSENQVIST, 1983).

No processo de ustulação, conforme de ilustrado na Figura 4, o principal objetivo é a oxidação dos sulfetos para a formação de óxidos ou sulfatos, visto que a maioria dos minerais sulfetados não reagem com carbono. Isso é o que ocorre no processo de obtenção do zinco metálico, a partir de um minério sulfetado, onde o concentrado de sulfeto de zinco é oxidado na presença de oxigênio, obtendo-se um óxido de zinco, para então, ser reduzido no forno de cuba obtendo-se o metal, Equações 8 e 9. (SALES, 2020).

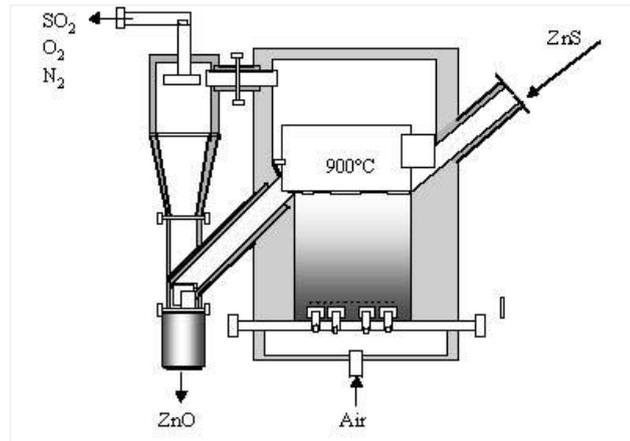


Figura 4 - Processo de ustulação do minério de zinco sulfetado



Existe ainda um tipo de ustulação conhecido como ustulação cloretante. Esse processo é utilizado no tratamento de minério, é um processo utilizado para recuperar metais de interesse econômico, onde compostos contendo elementos metálicos em forma de óxido são transformados com a adição de cloro para a obtenção de um sal, esse processo está representado de maneira simplificada no fluxograma da Figura 5. A reação de ustulação, Equação 10, utiliza um agente cloretante, que pode ou não ter a presença de um agente redutor, visto que essa reação só ocorre se o cloreto for mais estável que o óxido (MANUKYAN; MARTIROSYAN, 2003).

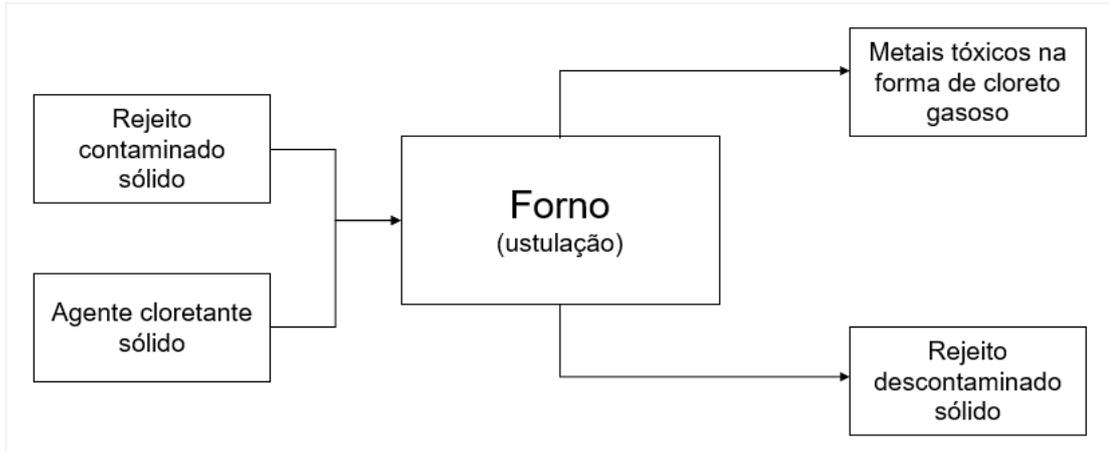


Figura 5 - Fluxograma simplificado do processo de ustulação utilizando um agente cloretante sólido (adaptado de GE et al, 2022).



Os agentes cloretantes sólidos mais comuns são:  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{NaCl}$  e  $\text{MgCl}_2$  que são utilizados por conta do baixo custo e fácil comercialização (ZHANG et al, 2019). O cloreto metálico possui propriedades de baixo ponto de fusão e alta taxa de volatilização que podem ser utilizados em processos de separação e extração (XING et al 2020).

No século XVIII, observou-se que era possível obter uma melhora na recuperação dos metais se adicionado sal ao processo de lixiviação e desde então alguns processos de extração de metais por lixiviação utiliza a cloração, foi o que (LI et al, 2021) utilizou para separar chumbo, cádmio e cobre de um rejeito de ferro. Os métodos de cloração mais utilizados atualmente são: ustulação cloretante e lixiviação com cloro, (CHEN; ZHU; CHEN, 2014) estudou a remoção de metais não ferrosos do ferro na piririta, pelo método de redução por ustulação cloretante.

O processo de ustulação está sendo bem promissor na metalurgia para a recuperação de metais em rejeitos sólidos por demonstrarem bons resultados nos processos de separação, porém a aplicação dessa tecnologia ainda necessita de compreensão dos mecanismos de reação e suas condições para diferentes metais (GE et al, 2022).

Atualmente, os processos de ustulação são feitos utilizando reatores de leito fixo e leito fluidizado e a escolha do tipo de reator dependerá das condições termodinâmicas que serão utilizadas. No processo utilizando o cloro, deve-se levar em consideração a reatividade do cloro com os metais de interesse a serem estudados. Os fatores que mais influenciam nas reações de ustulação cloretante são: a estabilidade do agente cloretante e a energia livre de Gibbs, quanto mais negativo for a energia, mais favorável é a reação e a volatilização do agente cloretante (JAAFAR, 2014).

Se o processo utilizar um agente cloretante gasoso, normalmente utiliza-se gás cloro e cloreto de hidrogênio é preciso se atentar nos metais presentes no material e na finalidade que o cloro tem em reagir com eles. Se o material possuir sulfeto metálico ao invés de um óxido, o enxofre seria mais facilmente substituído pelo cloro, visto que a afinidade do enxofre com o metal é menor do que a do metal com o oxigênio (ZHANG, 2004). A dificuldade de se utilizar um agente cloretante gasoso é a corrosão dos equipamentos nas indústrias, diminuindo o tempo de vida, e por essa razão não é muito utilizado.

Os agentes cloretantes sólidos reagem com os óxidos metálicos de acordo com a afinidade dos elementos metálicos, os agentes se decompõem para produzir o cloro e então reagir com os óxidos do material. A reação pode ser expressa pelas Equações 11 e 12.



Estudos foram realizados utilizando os processos de ustulação para a remoção de metais de diversos rejeitos de mineração. (Li et al, 2016) estudou a extração de Ni, Co e Mn sobre Fe e Mg em minérios de laterita, utilizando uma mistura de NaCl e MgCl<sub>2</sub> como agente cloretante. (SANTOS, 2008), estudou a recuperação de zinco de um rejeito industrial, utilizando cloreto de cálcio como agente cloretante, já (HONG et al, 2020), estudou o efeito do cloro na volatilização de metais pesados por ustulação

cloretante nos rejeitos de ferro, onde o cloreto de cálcio obteve um percentual de remoção de 99% Pb.

### 2.3 GERAÇÃO DE REJEITOS

A mineração é um conjunto de processos, com o intuito de extrair minerais de valor econômico encontrados na natureza. Com o aumento dos processos de extração e beneficiamento do minério, houve um aumento significativo na geração dos rejeitos (THOMÉ; PASSINI, 2018). O destino mais comum para esses rejeitos são o descarte em barragens, porém elas possuem risco de rompimento, o que acaba prejudicando o meio ambiente (SIRKECI et al, 2006).

Os rejeitos de mineração, são partículas que não foram aproveitadas no processo de beneficiamento, são também os efluentes utilizados no processo, impurezas e rejeitos em geral. Um dos problemas enfrentados é a destinação desses rejeitos produzidos pelos processos de mineração, sendo que uma das maiores produtoras de zinco no mundo, registrou, em 2018, um total de 19,2 milhões de toneladas de rejeito minero metalúrgicos dispostos em barragens, pilhas e interior de mina. Na literatura, são encontrados diversos estudos voltados para o reaproveitamento dos rejeitos de mineração, o que permite a redução de volume dos mesmos e menor necessidade de depósito em barragens (NEXA RESOURCES, 2018).

Uma das mineradoras de zinco, localizada em Vazante- MG, gera após, o processo de beneficiamento mineral, três tipos de rejeitos: o rejeito gerado no processamento do minério de zinco silicatado (willemita e calamina) e a lama de calamina. Segundo (COSTA et al, 2019), um rejeito proveniente do processo de flotação do minério willemítico possui cálcio, magnésio e ferro, como os principais elementos, além de chumbo e cádmio, que se torna um problema quando encontrados em concentrações acima dos limites máximos admitidos pela legislação, pois dificulta no tratamento desse rejeito.

### 2.3.1 Cádmiu e Chumbo

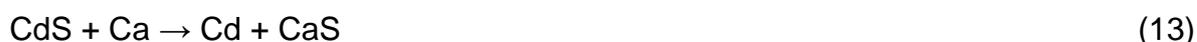
O Cádmiu é um metal pouco abundante na crosta terrestre, em temperatura ambiente encontra-se no estado sólido, tem coloração cinza claro, é extremamente tóxico e dificilmente encontrado na fase metálica, geralmente ele está ligado a outros elementos como: oxigênio, enxofre e cloro. As propriedades desse elemento estão apresentadas na Tabela 3. O mineral mais comum é o sulfeto de cádmio (CdS), conhecido como greenockita, encontrado em minérios de zinco. Este metal também pode ser encontrado, mesmo que em pequenas quantidades, na água, no solo e nos alimentos. O cádmio, mesmo sendo um dos metais mais tóxicos, possui diversas aplicações na indústria, é muito utilizado na produção de pigmentos, baterias e plásticos (FERNANDES; MAINIER, 2014).

Tabela 3 – Propriedades do cádmio

<b>Elemento químico</b>	Cádmiu
<b>Símbolo</b>	Cd
<b>Número atômico</b>	48
<b>Massa atômica</b>	112,4
<b>Estado (25°C)</b>	Sólido
<b>Ponto de fusão (1atm)</b>	321,07°C
<b>Ponto de ebulição (1atm)</b>	766,85°C
<b>Coloração</b>	Cinza claro

Adaptado: Propriedades físicas e químicas cádmio <https://www.asae.gov.pt/>

O cádmio pode ser obtido como subproduto na obtenção do zinco, na forma de sulfeto de cádmio, que sofre um processo de redução utilizando cálcio metálico para se obter o cádmio na forma de metal, Equação 13, ou se ele estiver na forma de óxido, CdO, pode ser reduzido com carvão, Equação 14 (MAINIER; SANTOS, 2015).



Já o chumbo é um metal tóxico, encontrado em abundância na crosta terrestre, tem coloração cinza azulado, possui alta resistência a corrosão e pode ser encontrado tanto na forma livre quanto associado a outros elementos. Na Tabela 4, é possível observar as principais propriedades do elemento. O mineral mais comum encontrado é o sulfeto de chumbo (PbS), conhecido como galena. O chumbo é muito utilizado na indústria química por ser resistente ao ataque de ácidos, na fabricação de pigmentos e munição para armas de fogo (PANTALEÃO; CHASIN, 2012).

Tabela 4 - Propriedades do chumbo

<b>Elemento químico</b>	Chumbo
<b>Símbolo</b>	Pb
<b>Número atômico</b>	82
<b>Massa atômica</b>	207,2
<b>Estado (25°C)</b>	Sólido
<b>Ponto de fusão (1atm)</b>	327°C
<b>Ponto de ebulição (1atm)</b>	1740°C
<b>Coloração</b>	Cinza azulado

Adaptado: Português (Brasil) (www.gov.br) 2009.

O processo de obtenção do chumbo metálico se inicia por meio de ustulação do sulfeto de chumbo, com o intuito de separar o enxofre do metal, obtendo-se o óxido de chumbo, que posteriormente é encaminhado para o processo de redução em alto forno para se obter chumbo metálico. Se o chumbo passar por um processo de refinação, pode apresentar um teor de pureza de até 99,9% (SANTOS, 2009).

Os dois metais são considerados tóxicos por provocarem efeitos adversos a saúde. Os casos mais comuns de exposição ao cádmio ocorrem através da inalação, pelo fato de estar presente nos cigarros, já o chumbo pode ser introduzido no organismo por meio do ar, água e solo. Quando em contato com o organismo, esses metais causam sérios problemas na saúde, como danos aos rins e fígado, também interferem no funcionamento de membranas celulares e enzimas (MOREIRA; MOREIRA, 2014).

### 2.3.2 Impactos Ambientais e Legislação

Com as atividades de extração e beneficiamento, é gerado um aumento na produção dos rejeitos de mineração que são depositados nas barragens, que correm o risco de romper e acabar contaminando o meio ambiente, provocando inúmeros impactos ambientais, como aconteceu em Brumadinho-MG, Figura 6. As consequências foram significativas por todo o trajeto percorrido pelo rejeito, causando a morte dos seres vivos pela poluição dos rios e a contaminação do solo.



Figura 6 – Desastre ambiental causado pelo rompimento da barragem de Brumadinho-MG (BBC, 2019).

Por conta da quantidade de rejeito gerado contendo metais considerados tóxicos, as consequências ambientais são muito sérias quando se tem a exposição desse rejeito, tanto para a saúde humana quanto para o meio ambiente ecológico, devido a isso é de extrema importância que esses metais sejam recuperados de forma econômica e tecnológica (Ge et al, 2022).

Como alternativa de gerar valor econômico para os rejeitos dispostos nas barragens e contribuir com o meio ambiente, estudos são feitos com inúmeras rotas para a recuperação de metais de interesse, como foi realizado por (SIRKECI et al, 2007), que estudou a recuperação de Co, Ni e Cu do rejeito de ferro utilizando a

flotação. Já (HAILI et al, 2019) estudou a recuperação de Cu, Pb e Zn do rejeito de ferro pelo método de ustulação cloretante.

Por causa da presença desses metais nos rejeitos, como o cádmio e o chumbo, os órgãos ambientais, exigem um limite máximo permitido para as concentrações desses metais presentes no solo industrial. Os valores estão representados na Tabela 5 (PANTALEÃO; CHAIN, 2012).

Tabela 5 - Limites máximo de Cd e Pb admitido no solo industrial brasileiro

<b>Metal</b>	<b>Valor máximo admitido em mg/kg</b>	<b>Legislação</b>
Cádmio	20	CONAMA N° 420/2013
Chumbo	900	

### **3. OBJETIVOS**

O presente estudo tem por objetivo remover o cádmio e chumbo do rejeito gerado pelo processo de flotação do minério de zinco silicatado por ustulação utilizando um agente cloretante.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DO REJEITO

Para iniciar o estudo da descontaminação de Pb e Cd, foi necessário a caracterização do rejeito para identificar os componentes, assim como, os teores de cádmio e chumbo presentes. O material foi recebido seco e já tinha passado pelos processos de operações unitárias antes de seguir com a etapa de caracterização, tais como, britagem, moagem, quarteamento e homogeneização. Foram analisados o tamanho das partículas, a composição, densidade, a mineralogia, a área específica e a decomposição dos carbonatos.

Após a etapa de caracterização, o material foi testado em um processo de separação magnética, com o intuito de identificar a localização dos metais, cádmio e chumbo, para então definir se esta etapa seria ou não viável para o projeto, uma vez que o processo de separação magnética já é utilizado pelas mineradoras. Os produtos foram caracterizados pelas análises químicas somente para o cádmio e o chumbo.

Com todas as informações sobre o material, iniciou os ensaios de ustulação em forno mufla com o objetivo de eliminar os teores de cádmio e chumbo presentes no rejeito. Após os resultados obtidos pelo forno mufla, foram realizados os ensaios em forno rotativo, observando se a rotação iria influenciar no percentual de remoção dos dois metais. No fluxograma da Figura 7 estão apresentadas todas as etapas realizadas no trabalho.

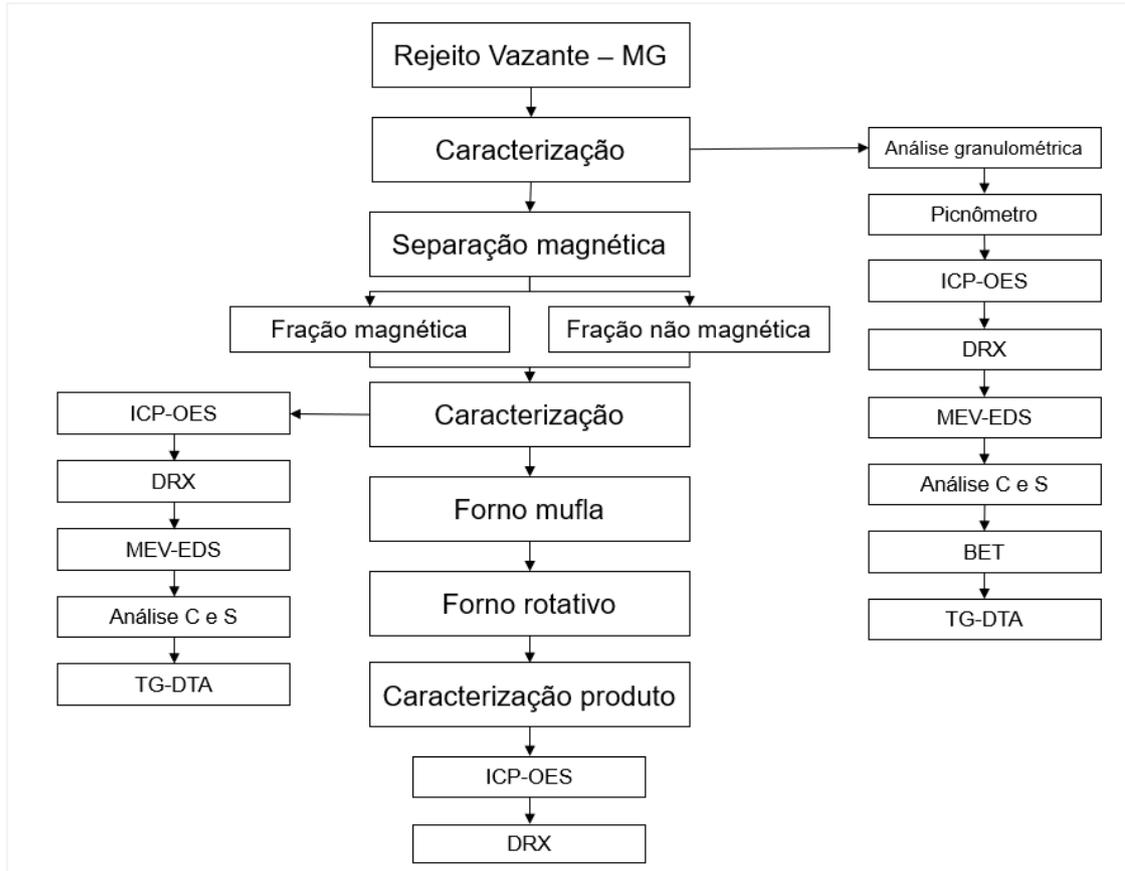


Figura 7 – Fluxograma global do planejamento experimental

Foram recebidos 10kg de material seco provenientes do processo de flotação do minério de zinco silicatado de uma mineradora, as técnicas utilizadas para a caracterização do rejeito foram:

- Distribuição granulométrica;
- Análise de densidade (picnômetro);
- Espectrometria de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES);
- Difração de raios-X;
- Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia dispersiva de energia (MEV-EDS);
- Análise de carbono e enxofre;
- Análise de área superficial e porosidade (BET);
- Análise termogravimétrica.

#### 4.1.1 Distribuição granulométrica

A análise granulométrica foi realizada utilizando as peneiras de 35, 65, 80, 100, 120, 200 e 400 mesh (0,5; 0,25; 0,175; 0,15; 0,125; 0,074 e 0,038 mm) junto ao agitador, representada na Figura 8, para a determinação do tamanho das partículas da amostra bruta.



Figura 8 - Agitador e peneiras utilizadas na distribuição granulométrica

As peneiras foram pesadas, individualmente, antes e depois de colocar o rejeito e então foram calculadas as frações: retida, passante e o acumulado nas peneiras. Foi utilizado, aproximadamente, 300g de material bruto para realizar esse processo.

#### 4.1.2 Densidade (Picnômetro)

Para determinar a densidade do material, foi realizado um ensaio de picnometria utilizando um picnômetro de 25mL, a densidade foi calculada pela Equação 15 e os dados utilizados foram as massas do picnômetro (A1), o picnômetro com a amostra (A2), do picnômetro com água deionizada e amostra (A3) e do picnômetro com água deionizada (A4). Segundo (LIDE, 2005), a densidade absoluta da água a 20°C é de 0,9982 g/cm<sup>3</sup>.

$$\rho = \frac{(A2) - (A1)}{(A4 + A2) - (A1 - A3)} \times \rho_{\text{Água}} \quad (15)$$

#### 4.1.3 Espectrometria de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES)

Para que as amostras fossem analisadas, foi necessário a abertura do material no digestor microondas, modelo Mars 6, utilizando três ácidos: ácido nítrico P.A (HNO<sub>3</sub>), ácido clorídrico P.A (HCl) e ácido fluorídrico P.A (HF), focando no mineral da dolomita para que houvesse a digestão total dos sólidos contidos para então serem analisados no ICP-OES. Os metais analisados foram: Al, Si, Ca, Mg, Fe, Zn, Pb e Cd.

Primeiramente, foram pesados 0,25g de material (rejeito bruto, fração magnética e fração não magnética), em seguida foram adicionados os ácidos, a quantidade dos ácidos foi diferente para cada um dos materiais. Para a amostra bruta, foram utilizados 10ml de HNO<sub>3</sub>, 2ml de HCl e 2 ml de HF, para a fração não magnética foram utilizados 3ml de HNO<sub>3</sub>, 5ml HCl e 2ml HF. Na fração magnética, foi utilizado o método de óxido de ferro no digestor microondas, com 5ml de HNO<sub>3</sub>, 8ml de HCl e 1ml de HF. Foi realizado em um estágio, a uma temperatura de 200°C, rampa 15mm, espera 10mm e pressão 900-1050 psi. Após a primeira etapa, foi realizado uma etapa de neutralização do HF, utilizando o ácido bórico (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>), o cálculo realizado, para determinar a quantidade de ácido bórico utilizado foi: para cada 1ml de HF, utilizar 0,45g de ácido bórico com 5ml de água deionizada.

#### 4.1.4 Difração de raios-X

As análises de difração de raios-X foram realizadas no difratômetro MiniFlex 300 da Rigaku, utilizando os seguintes parâmetros: ângulo de 10 – 80°, com passo de 0,02° a uma velocidade de 1,5°/min no modo *continuous*, para a determinação qualitativa da composição mineralógica do rejeito. As amostras foram deixadas na estufa por 24 horas e a granulometria foi reduzida utilizando o almofariz de ágata.

#### 4.1.5 Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia dispersiva de energia (MEV-EDS)

A microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia por energia dispersiva foi realizada através do equipamento Phenon modelo ProX, para observar a morfologia das partículas e suas composições químicas da amostra bruta e da fração não magnética.

#### 4.1.6 Análise de carbono e enxofre

A análise de C e S total presente no rejeito foi feita por meio do equipamento Eltra modelo CS-2000, utilizando consumíveis para forno de indução relativos ao calcário. Nos cadinhos cerâmicos, foram pesados 0,8 g de acelerador de tungstênio, 1,8 g de acelerador de ferro e 250 mg de amostra. Esses cadinhos foram então colocados no pedestal do equipamento para que ocorresse a combustão das amostras. Em seguida, foi feita a análise via *software* do conteúdo de carbono e enxofre. A calibração do equipamento, foi utilizada uma amostra com 3,28% de carbono e 0,055% de enxofre.

#### 4.1.7 Análise de porosidade e área superficial (BET)

Para analisar a área superficial e a porosidade do material bruto, foi utilizado o analisador de área superficial por isotermas Brunauer, Emmett e Teller, da Micromeritics, modelo ASAP 2020. O material foi previamente seco em estufa por 24 horas a uma temperatura de 60°C, seguido por uma etapa degas a 300°C por 12 horas. Foi utilizado nitrogênio como gás de adsorção e o material foi aquecido a 300°C por 12 horas.

#### 4.1.8 Termogravimetria (TG-DTA)

Foi analisada a perda de massa do rejeito bruto e da fração não magnética por meio de análises térmicas diferencial, utilizando o analisador térmico simultâneo da marca Netzsch, nas condições de 30 – 1300°C, taxa de aquecimento de 10°C/min, 50ml/min de purga de N<sub>2</sub> e 20ml/min de N<sub>2</sub> de purga protetiva. Esta análise foi realizada com o intuito de observar a decomposição dos carbonatos.

### 4.2 SEPARAÇÃO MAGNÉTICA

Os ensaios de separação magnética foram realizados com o intuito de analisar se os teores de cádmio e chumbo concentram em alguma das frações, visto que as empresas já utilizam essa etapa no processo de obtenção do metal. Foram encaminhados, aproximadamente, 10kg de material seco para a etapa de separação magnética, foi utilizado o separador magnético WHIMS, da marca Inbras, onde o material é separado a úmido, os ensaios ocorreram utilizando 8000 Gauss de intensidade de campo magnético com uma corrente elétrica de 2A. O recipiente que retém o material magnético é chamado de matriz, com abertura de 2,5mm, a rota utilizada foi a *Rogher e Cleaner*, representada pela Figura 9, onde a amostra magnética foi reprocessada para se obter um concentrado com maior teor de ferro, visto que poderia haver um arraste da hematita na fração não magnética.

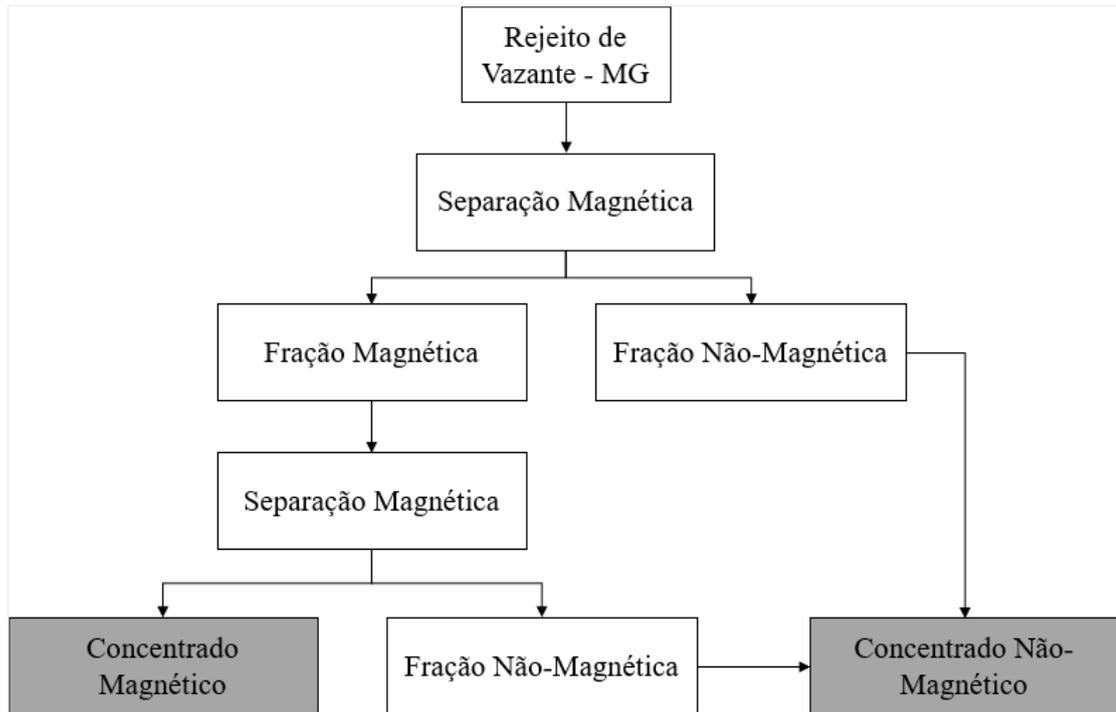


Figura 9 - Fluxograma da etapa de separação magnética

#### 4.3 ENSAIOS EM FORNO MUFLA

Após a caracterização inicial, foram realizados os ensaios de calcinação com sal em forno mufla do material bruto e do material não magnético, visto que o cádmio está associado a dolomita, utilizando misturas de carbonato de zinco, cloreto de cálcio, carbono grafite e sílica. Os produtos de cada ensaio foram analisados quantitativamente em relação aos teores de Cd e Pb, através de ICP-OES. Os teores encontrados por meio desta caracterização foi o critério para a escolha das melhores condições, sendo que as escolhidas foram as que atingiram o menor teor desses elementos.

Os experimentos em forno mufla foram divididos em 3 etapas sequenciais, a saber:

- 1- Variação dos aditivos
- 2- Variação da temperatura

### 3- Variação do tempo experimento

Esta sequência foi desenvolvida para se explorar uma maior quantidade de variáveis. A cada etapa as melhores eficiências obtidas foram utilizadas para a etapa seguinte.

Para a etapa dos experimentos (Tabela 6), foram analisadas diferentes combinações de aditivos. Para os ensaios que utilizaram o grafite, foram feitos os cálculos com 10, 20 e 30% em excesso e foram utilizadas as equações químicas 16, 17 e 18, correspondente a redução do óxido de chumbo, óxido de cádmio e da hematita.



Tabela 6 – Experimentos com variação da combinação de aditivos em forno mufla.

Aditivo	Temperatura (°C)	Tempo (min)
2% CaCl <sub>2</sub>	1150	120
4% CaCl <sub>2</sub>		
8% CaCl <sub>2</sub>		
4% CaCl <sub>2</sub> + 4% ZnCO <sub>3</sub> + 4% SiO <sub>2</sub>		
20% C		
2% CaCl <sub>2</sub> + 10% C		
4% CaCl <sub>2</sub> + 20% C		
8% CaCl <sub>2</sub> + 30% C		
2% CaCl <sub>2</sub> + 2% ZnCO <sub>3</sub> + 2% SiO <sub>2</sub> + 10% C		
4% CaCl <sub>2</sub> + 4% ZnCO <sub>3</sub> + 4% SiO <sub>2</sub> + 20% C		
8% CaCl <sub>2</sub> + 4% ZnCO <sub>3</sub> + 4% SiO <sub>2</sub> + 30% C		

Foram utilizados em todos os ensaios 10 g de rejeito e as massas dos aditivos foram adicionadas relativamente as proporções descritas na Tabela 7. Foi utilizado o cloreto de cálcio P.A como agente cloretante, pois, segundo (BARBOSA; GONZALEZ; RUIZ, 2015) o CaCl<sub>2</sub> tem apresentado resultados melhores em minerais contendo sílica.

Tabela 7 – Massas utilizadas nos experimentos em forno mufla com variação da combinação de aditivos.

Aditivo	Massa dos aditivos - Rejeito Bruto (g)	Massa dos aditivos - Fração Não Magnética (g)	Temperatura (°C)	Tempo (min)
2% CaCl <sub>2</sub>	0,2	0,2	1150	120
4% CaCl <sub>2</sub>	0,4	0,4		
8% CaCl <sub>2</sub>	0,8	0,8		
4% CaCl <sub>2</sub> + 4% ZnCO <sub>3</sub> + 4% SiO <sub>2</sub>	12g (0,4 + 0,4 + 0,4)	12g (0,4 + 0,4 + 0,4)		
20% C	0,43	0,1		
2% CaCl <sub>2</sub> + 10% C	0,2 + 0,096	0,2 + 0,4		
4% CaCl <sub>2</sub> + 20% C	0,4 + 0,43	0,4 + 0,1		
8% CaCl <sub>2</sub> + 30% C	0,8 + 0,11	0,8 + 0,47		
2% CaCl <sub>2</sub> + 2% ZnCO <sub>3</sub> + 2% SiO <sub>2</sub> + 10% C	0,2 + 0,2 + 0,2 + 0,096	0,2 + 0,2 + 0,2 + 0,4		
4% CaCl <sub>2</sub> + 4% ZnCO <sub>3</sub> + 4% SiO <sub>2</sub> + 20% C	0,4 + 0,4 + 0,4 + 0,43	0,4 + 0,4 + 0,4 + 0,1		
8% CaCl <sub>2</sub> + 4% ZnCO <sub>3</sub> + 4% SiO <sub>2</sub> + 30% C	0,8 + 0,4 + 0,4 + 0,11	0,8 + 0,4 + 0,4 + 0,47		

Após a pesagem dos reagentes, as amostras foram colocadas em cadinhos navícula e mantidas a 1150°C por 120 min no forno mufla Jung. Com o término do ensaio, os produtos foram analisados por ICP-OES para quantificar os teores de Pb e Cd. Na Figura 10, é possível observar os cadinhos contendo as amostras antes e depois da primeira etapa, todos os testes obtiveram o mesmo aspecto.

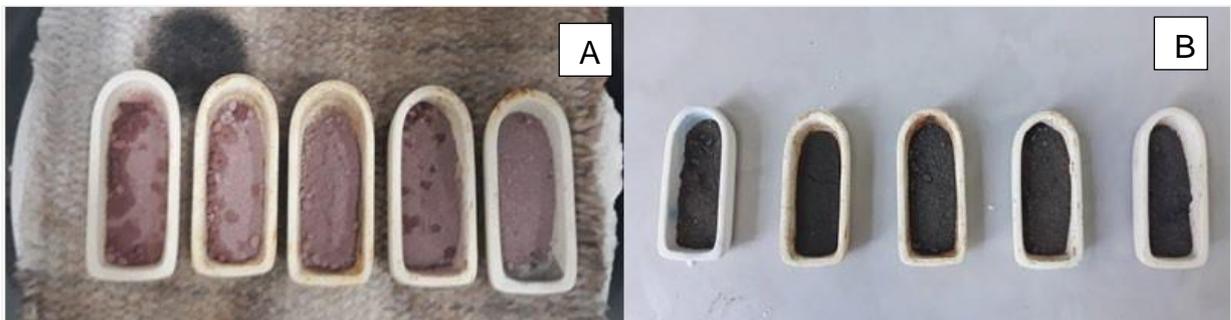


Figura 10 – Amostras utilizadas nos experimentos em mufla. A- Aspecto da amostra antes do experimento. B- Aspecto da amostra depois do experimento.

Após as análises químicas dos produtos da primeira etapa de ensaios, foram definidas as três melhores condições para a continuação dos ensaios em forno mufla. Na segunda etapa foram avaliadas as variações de temperatura, o ensaio ocorreu em 900 e 1050°C e os parâmetros utilizados estão representados na Tabela 8, foram determinados a partir das pesquisas já realizadas, citadas na revisão.

Tabela 8 - Variação de temperatura dos experimentos em mufla para a segunda etapa

Aditivo	Temperatura (°C)	Tempo (min)
8% CaCl <sub>2</sub>	1150	120
8% CaCl <sub>2</sub> + 30% C		
8% CaCl <sub>2</sub> + 4% ZnCO <sub>3</sub> + 4% SiO <sub>2</sub> + 30% C		
8% CaCl <sub>2</sub>	1050	
8% CaCl <sub>2</sub> + 30% C		
8% CaCl <sub>2</sub> + 4% ZnCO <sub>3</sub> + 4% SiO <sub>2</sub> + 30% C		
8% CaCl <sub>2</sub>	900	
8% CaCl <sub>2</sub> + 30% C		
8% CaCl <sub>2</sub> + 4% ZnCO <sub>3</sub> + 4% SiO <sub>2</sub> + 30% C		

Após a segunda etapa de ensaios, os produtos foram analisados por ICP-OES e então com a melhor temperatura e as melhores combinações de aditivos, foi avaliado a variação do tempo de residência. A terceira etapa de ensaios ocorreu utilizando os parâmetros apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 – Experimentos de variação do tempo de residência em forno mufla

Aditivo	Temperatura (°C)	Tempo (min)
8% CaCl <sub>2</sub>	1150	120
8% CaCl <sub>2</sub> + 30% C		
8% CaCl <sub>2</sub> + 4% ZnCO <sub>3</sub> + 4% SiO <sub>2</sub> + 30% C		
8% CaCl <sub>2</sub>		90
8% CaCl <sub>2</sub> + 30% C		
8% CaCl <sub>2</sub> + 4% ZnCO <sub>3</sub> + 4% SiO <sub>2</sub> + 30% C		
8% CaCl <sub>2</sub>		60
8% CaCl <sub>2</sub> + 30% C		
8% CaCl <sub>2</sub> + 4% ZnCO <sub>3</sub> + 4% SiO <sub>2</sub> + 30% C		

#### 4.4 ENSAIOS EM FORNO ROTATIVO

Na sequência, para os ensaios em forno rotativo, foi selecionada a melhor condição obtida pelos ensaios em forno mufla, com o objetivo de avaliar se a rotação influenciaria nos resultados. Os ensaios foram realizados utilizando atmosfera inerte

com gás argônio 500ml/min, rotação de 3rpm, temperatura 1100°C, tempo de residência de 120min e 8% de CaCl<sub>2</sub>.

Foi montado um equipamento para a realização dos ensaios no forno rotativo, Figura 11, o equipamento é composto por um forno elétrico tubular com controlador de temperatura de 25 a 1200°C, válvula de vazão do gás e medidor de tempo e rotação.



Figura 11 – Forno elétrico tubular utilizado nos ensaios do forno rotativo.

O forno tubular possui uma retorta metálica horizontal fabricada em aço inox. Possui entrada e saída de gases controladas por flanges. A saída de gás (purga) é borbulhada em uma solução água deionizada antes de ser eliminada. Para acondicionamento da amostra, foi fabricado um porta amostra cilíndrico de com 30mm de diâmetro em aço inoxidável com duas hastes que se prendem nas flanges para auxiliar na rotação, Figuras 12 e 13.



Figura 12 - Porta amostras de aço inoxidável com duas hastes.



Figura 13 - Porta amostras sendo inserido no forno elétrico tubular

O material é colocado no porta amostras e inserido no forno tubular para o início ao ensaio, após o término, é resfriado com o auxílio de ventiladores até chegar em temperatura ambiente para poder retirar a amostra do porta amostra metálico.

Após a análise dos produtos dos ensaios realizados com a melhor condição obtida pelo forno mufla, por ICP-OES, foram realizados novos ensaios com o intuito de diminuir o consumo das variáveis e encontrar o valor mínimo para cada uma das variáveis. Esses ensaios estão representados nas Tabelas 10 a 12.

Tabela 10 – Variação da quantidade de cloreto de cálcio no forno rotativo

<b>Aditivo</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Tempo (min)</b>
4% CaCl <sub>2</sub>	1100	120
5% CaCl <sub>2</sub>		
6% CaCl <sub>2</sub>		
8% CaCl <sub>2</sub>		

Tabela 11 - Variação temperatura no forno rotativo

<b>Aditivo</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Tempo (min)</b>
5% CaCl <sub>2</sub>	1100	120
	1050	
	1000	
	950	

Tabela 12 - Variação de tempo no forno rotativo

<b>Aditivo</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Tempo (min)</b>
5% CaCl <sub>2</sub>	1000	120
		90

Após os ensaios do forno rotativo, foi selecionada a melhor condição de temperatura, tempo de residência e quantidade de aditivo e então foi realizando um ensaio substituindo o agente cloretante atual por cloreto de sódio. Foi optado pela realização desse ensaio, com o intuito de testar a eficácia do novo agente cloretante, visto que o cloreto de sódio tem um custo de mercado menor quando comparado com o cloreto de cálcio, porém com os estudos já realizados utilizando os dois cloretos, os que obtiveram os melhores resultados foram os que utilizaram cloreto de cálcio como agente cloretante, segundo (LIU; CHEN; HUANG, 2015). As condições utilizadas estão representadas na Tabela 13.

Tabela 13 - Variação da quantidade de NaCl

<b>Aditivo</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Tempo (min)</b>
5% NaCl	1000	120

#### 4.5 SIMULAÇÃO NO FACTSAGE

O programa FactSage foi utilizado para avaliar condições termodinâmicas favoráveis para a eliminação de Cd e Pb na forma de cloretos. Para isso, utilizou-se a versão FactSage 8.1, no modo de Equilib, com os bancos de dados FactPS e FToxid. Dessa forma, foi possível obter informações de temperatura que ocorre a formação dos respectivos cloretos e quais fases são prováveis termodinamicamente de se formarem nos experimentos.

A simulação foi realizada variando-se a temperatura de 100°C até 1200°C a cada 2°C. Foram utilizadas quantidades teóricas e hipotéticas de CdO e PbO, acima do limite estabelecido na norma ambiental vigente (CONAMA n° 420/2013), conforme mostrado na revisão bibliográfica. Também foi adicionado o reagente CaCl<sub>2</sub> em excesso para garantir a cloração dos óxidos de Cd e Pb. Para cada 1000g de CaCl<sub>2</sub> foram avaliadas adições de 200g de PbO e 50g de CdO.

Dessa maneira, o Factsage auxiliou em prever as possíveis fases e temperaturas de formação dos cloretos de chumbo e de cádmio, desejados para eliminação destes contaminantes do rejeito estudado.

Uma imagem do aspecto da tela inicial do programa *FactSage* é mostrado na Figura 14.

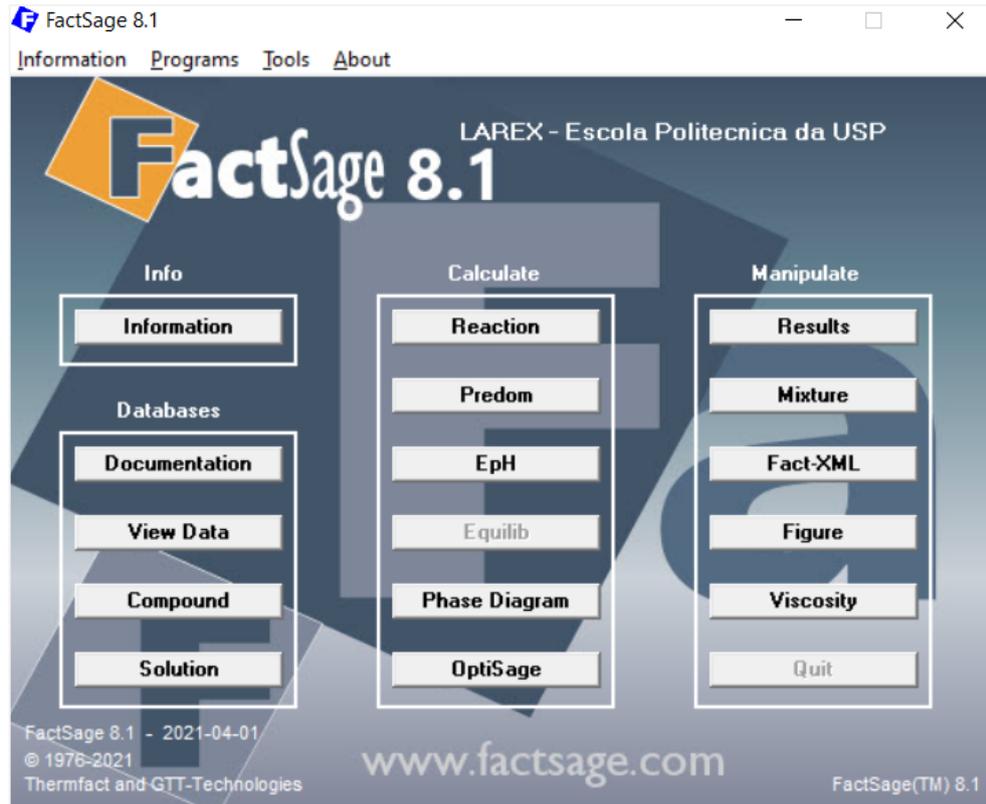


Figura 14 – Aspecto da tela inicial do programa *FactSage* utilizado para simular a formação das fases de cloreto dos experimentos

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA

No rejeito bruto, é possível observar, na Figura 15, que 50% do material possui diâmetro abaixo de 0,125 mm, assim como o  $d_{10}$  e  $d_{90}$  que correspondem a 0,050 e 0,250 mm, respectivamente.



Figura 15 – Gráfico da distribuição granulométrica do tamanho das partículas realizado utilizando as peneiras.

Na Tabela 14, estão representadas as massas obtidas e utilizadas no ensaio realizado para a determinação do tamanho das partículas do rejeito bruto, assim como a fração retida e passante em cada uma das peneiras, também se encontram o valor acumulado.

Tabela 14 - Massas obtidas e utilizadas no ensaio de granulometria com as peneiras e o agitador

Peneira		Amostra Bruta					
Mesh	mm	Massa peneira (g)	Massa final (g)	Fração retida (g)	Fração retida (%)	Fração passante (%)	Acumulado (%)
35	0,5	333	334	1,00	0,33	99,67	0,33
65	0,25	324	348,9	24,90	8,26	91,40	8,60
80	0,175	337,7	357,8	20,10	6,67	84,73	15,27
100	0,15	337,6	369,6	32,00	10,62	74,11	25,89
120	0,125	293,3	376,4	83,10	27,58	46,53	53,47
200	0,074	279,9	355,3	75,40	25,02	21,51	78,49
400	0,038	287,2	344,3	57,10	18,95	2,56	97,44
Fundo	< 0,038	353,4	361,1	7,70	2,56	0,00	100,00
<b>Total</b>				301,30	100		

Segundo a ABNT NBR 6502:95, a amostra se classifica como areia fina, pois estão com diâmetro abaixo de 0,2 mm. Segundo (RUSSO, 2007), esse material possui granulometria fina devido o processo de flotação, que para se obter uma melhor recuperação, recomenda-se que o minério esteja entre 0,01 e 0,100 mm.

## 5.2 DENSIDADE (PICNOMETRIA)

De acordo com o ensaio de picnometria, o material apresentou uma densidade de 1,92 g/cm<sup>3</sup>, o que significa que o rejeito proveniente da etapa de flotação é menos denso que o minério willemítico bruto, que segundo (MCGLADREY et al, 2017), o minério da mina de Vazante-MG tem densidade média de 4 g/cm<sup>3</sup>.

## 5.3 ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ÓPTICA POR PLASMA ACOPLADO INDUTIVAMENTE (ICP-OES)

Por essa técnica, foram identificadas as concentrações dos principais elementos do rejeito bruto e das frações magnética e não magnética, (Tabela 15, Tabela 16 e Tabela 17). Foi possível observar que o chumbo não sofre alteração em nenhuma das frações após o ensaio de separação magnética, porém o teor de cádmio

diminui na fração magnética, o que pode determinar que o cádmio está associado a dolomita.

Tabela 15 - Composição da amostra bruta

<b>Ca</b>	<b>Fe</b>	<b>Zn</b>	<b>Mg</b>	<b>Si</b>	<b>Al</b>	<b>Cd</b>	<b>Pb</b>
8,6%	11,1%	1,6%	10,3%	7,7%	0,4%	0,04%	0,17%

Tabela 16 - Composição da fração magnética

<b>Ca</b>	<b>Fe</b>	<b>Zn</b>	<b>Mg</b>	<b>Si</b>	<b>Al</b>	<b>Cd</b>	<b>Pb</b>
2,5%	60,6%	1,7%	1,8%	1,8%	0,3%	0,01%	0,18%

Tabela 17 - Composição da fração não magnética

<b>Ca</b>	<b>Fe</b>	<b>Zn</b>	<b>Mg</b>	<b>Si</b>	<b>Al</b>	<b>Cd</b>	<b>Pb</b>
10%	2,7%	1,5%	11,5%	8,2%	0,4%	0,05%	0,17%

Em comparação com (COSTA et al, 2019), foram encontrados os mesmos elementos presente numa amostra de rejeito willemítico, porém, foram observadas concentrações de ferro, cádmio e silício superiores, 7,97%, 0,02% e 1,47% respectivamente.

#### 5.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Segundo (VINHAL et al, 2019), o minério de zinco silicatado está associado a dolomita, a sílica e a hematita, sendo identificado no rejeito bruto, pela difração de raios-X, as fases de: dolomita, hematita e quartzo. Nas frações da separação magnética, os picos identificados foram de: dolomita e hematita e para a fração não magnética os picos de maior intensidade foram os da dolomita e na fração magnética os picos de maior intensidade estão relacionados a hematita. Os difratogramas podem ser observados nas Figuras 16 a 18.

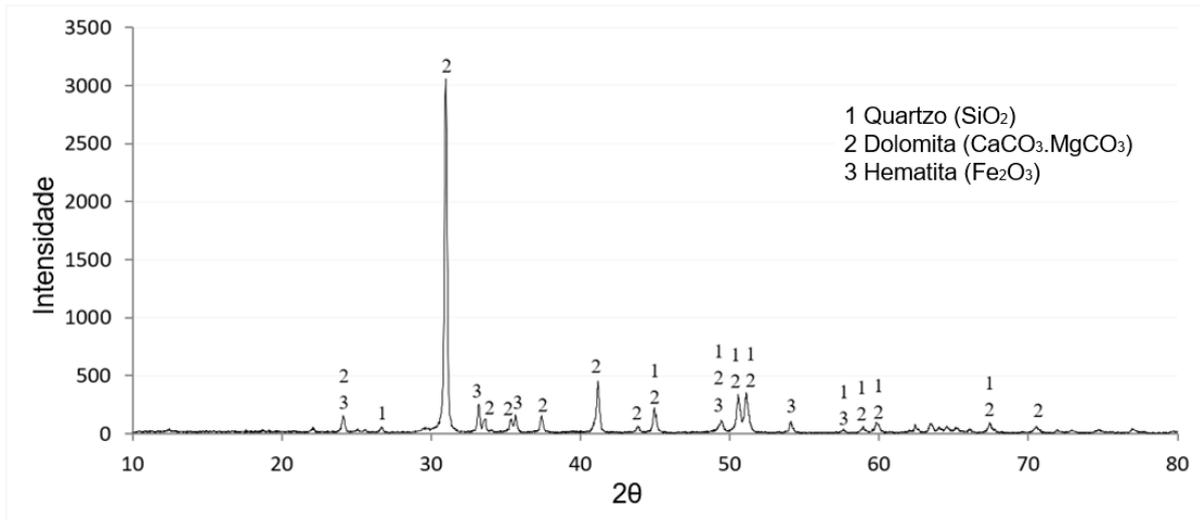


Figura 16 - Difratoograma das fases encontradas no rejeito bruto. O pico de maior intensidade é referente a dolomita e os outros picos são referentes a hematita e o quartzo.

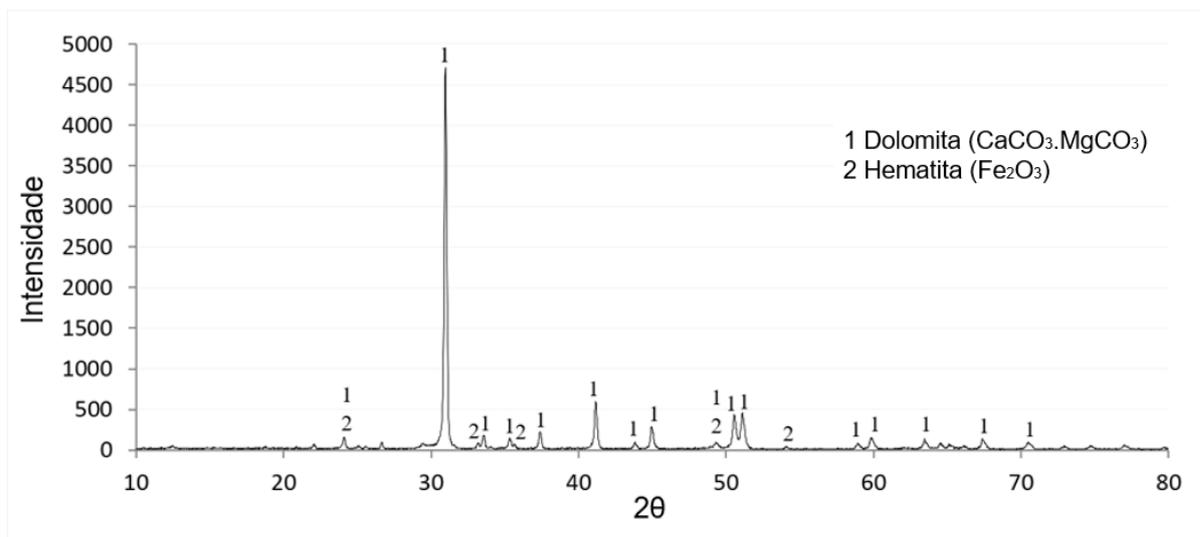


Figura 17 - Difratoograma das fases encontradas na fração não magnética. O maior pico é referente a dolomita.

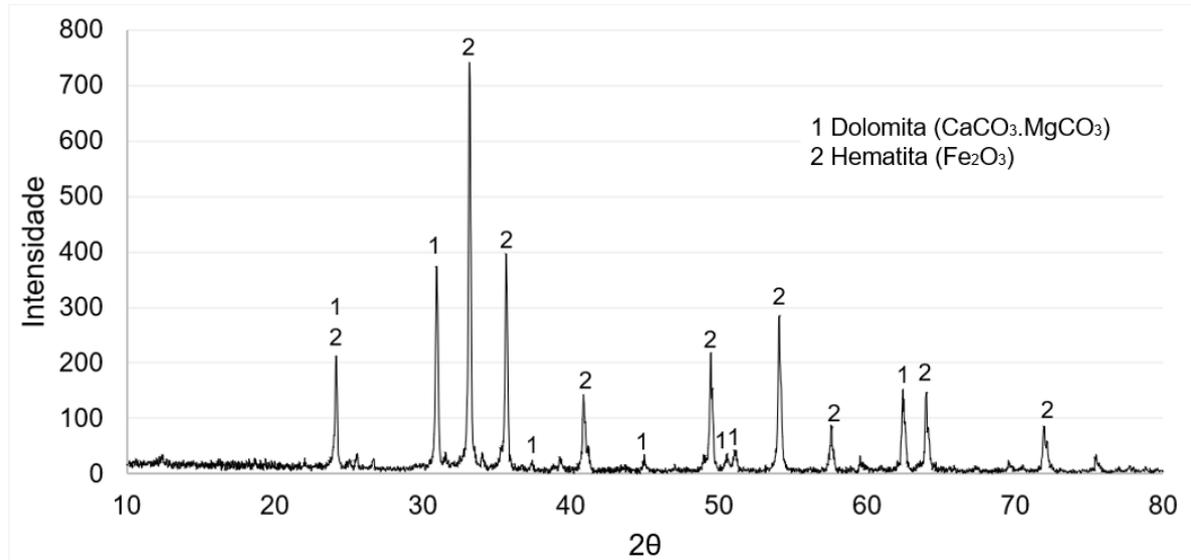


Figura 18 - Difratoograma das fases encontradas na fração magnética. O maior pico é referente a hematita.

## 5.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) COM EDS ACOPLADO

No espectro da microrregião da amostra bruta, Figura 19, observa-se a presença de oxigênio, cálcio e magnésio, referentes ao mineral dolomita. O ferro e o oxigênio estão associados à hematita e o oxigênio e o silício ao quartzo. Na Tabela 18, está representada a composição mássica obtida por EDS.

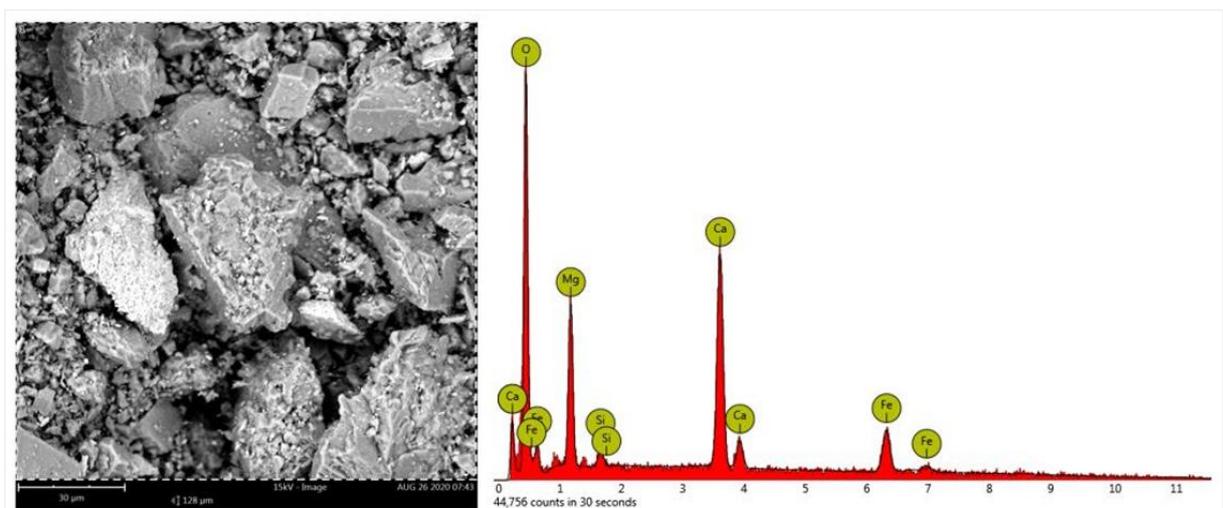


Figura 19 - Espectro da microrregião da amostra bruta

Tabela 18 - Composição mássica obtida por EDS da microrregião analisada

Elemento	Concentração mássica (%)
O	56,51
Ca	18,16
Fe	12,8
Mg	11,45
Si	1,09

Na análise do espectro pontual da Figura 20, observou-se a presença de uma partícula de chumbo junto ao oxigênio, o que pode determinar que ele está na forma de óxido de chumbo e a composição mássica está representada na Tabela 19. Não foi possível observar a presença do cádmio por MEV-EDS.

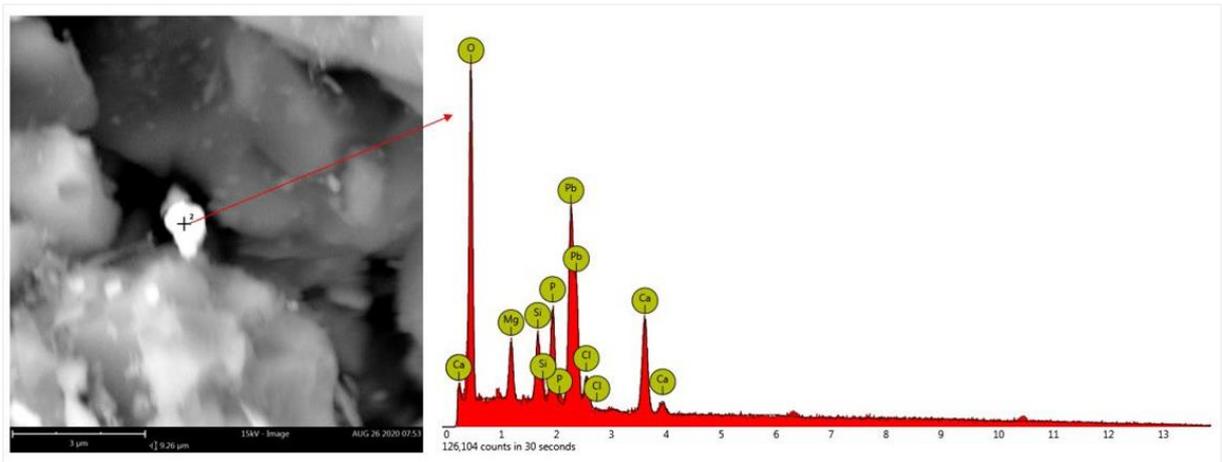


Figura 20 – Imagem obtida do MEV e espectro pontual do óxido de chumbo da amostra bruta

Tabela 19 - Composição mássica obtida por EDS do espectro pontual analisado

Elemento	Concentração mássica (%)
Pb	53,14
O	32,69
Ca	6,06
P	3,02
Mg	2,09
Si	1,88
Cl	1,12

Na Figura 21, é possível observar o espectro da microrregião da amostra não magnética, na Tabela 20 estão indicados os teores dos elementos. A presença dos elementos cálcio, magnésio e oxigênio evidenciam a presença da dolomita, enquanto

o oxigênio e o ferro podem determinar a presença da hematita. Além do zinco e o silício, referentes a willemita, visto que o rejeito é proveniente do processo de flotação do minério willemítico.

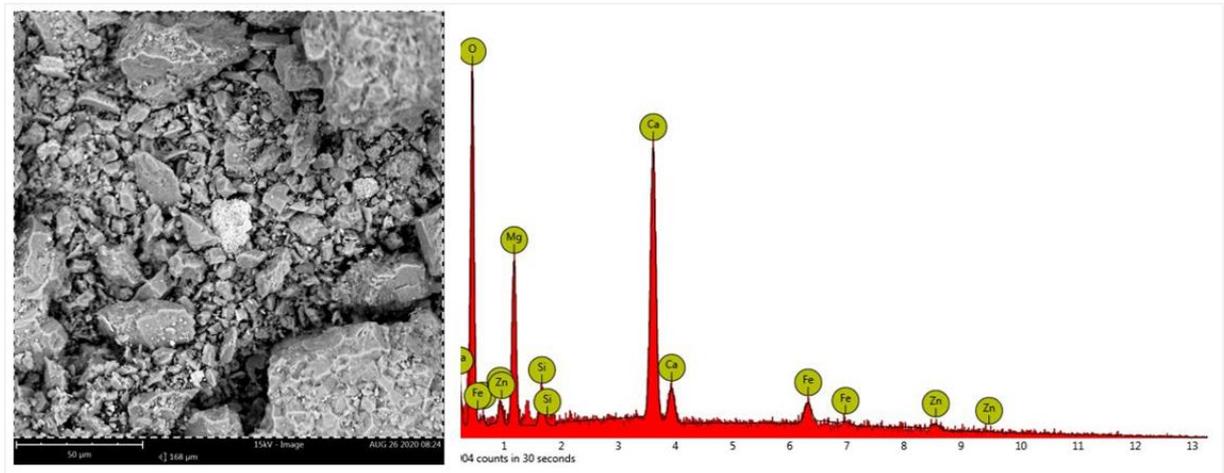


Figura 21 – Imagem obtida do MEV da microrregião da amostra não magnética

Tabela 20 - Composição mássica obtida por EDS da microrregião analisada

Elemento	Concentração mássica (%)
O	54,3
Ca	21,65
Mg	11,09
Fe	5,63
Zn	5,55
Si	1,78

Na Figura 22, é possível observar uma partícula de chumbo junto ao oxigênio e o cálcio e magnésio no espectro pontual. O que aparenta é que a partícula seja de óxido chumbo e não está associada a dolomita. A composição mássica obtida pelo EDS está representada pela Tabela 21.

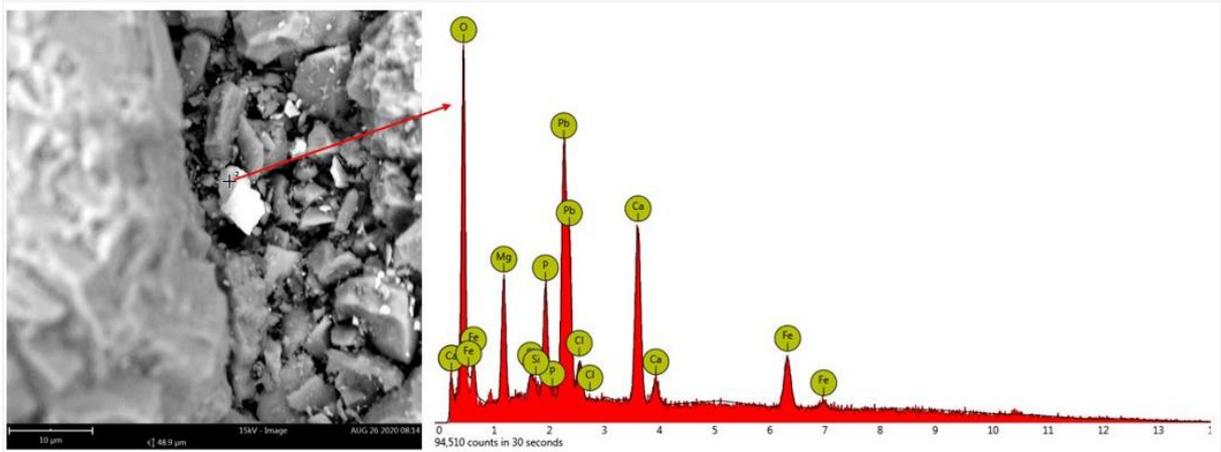


Figura 22 - Espectro pontual para a partícula de óxido de chumbo na fração não magnética

Tabela 21 - Composição mássica obtida por EDS do espectro pontual analisado

Elemento	Concentração mássica (%)
Pb	50,95
O	26,35
Ca	8,42
Fe	6,77
Mg	3,47
P	2,65
Cl	0,93

## 5.6 ANÁLISE DE CARBONO E ENXOFRE

Os resultados referentes a análise de carbono e enxofre presentes nos materiais estão dispostos na Tabela 22. Foi possível observar que os valores referentes ao carbono são mais elevados que os teores de enxofre, isso se dá por conta da presença de carbonatos no material. A amostra bruta apresentou 9,8% de C e 0,02% de S e na fração não magnética os valores encontrados foram 11,4% e 1,62ppm de carbono e enxofre, respectivamente.

Tabela 22 - Composição de carbono e enxofre total presentes no rejeito willemítico

Análise de C e S		
Amostras	Elementos	
	C	S
Bruta	9,8%	0,02%
Não Magnética	11,4%	2,62ppm

## 5.7 ANÁLISE DE SUPERFÍCIE ESPECÍFICA (BET)

A análise de superfície específica pelo método BET mostrou que o rejeito bruto possui uma área superficial de 1,078 m<sup>2</sup>/g. Em comparação com (PEREIRA, 2016), a área superficial do rejeito do minério de zinco é maior do que para o minério de ferro, 0,80 m<sup>2</sup>/g, com granulometria de 0,150 mm.

## 5.8 TERMOGRAVIMETRIA (TG-DTA)

A amostra bruta apresentou uma perda de massa de aproximadamente 36% referente à liberação de CO<sub>2</sub> da dolomita, como mostra na Figura 23. Segundo o estudo de Soares et al (2014), é possível identificar que os picos apresentados na curva DTA, para a decomposição da dolomita, são respectivamente de MgO e CaO. Portanto através do balanço de massas, foi possível determinar que 46% da amostra inicial refere-se ao CaCO<sub>3</sub> e 30,1% ao MgCO<sub>3</sub>. Já para a amostra não magnética, a perda de massa de CO<sub>2</sub> foi de aproximadamente 43%, representada na Figura 24, 54,7% da amostra inicial corresponde ao CaCO<sub>3</sub> e 36,3% ao MgCO<sub>3</sub>. Essa reação de decomposição está representada pela Equação 19.



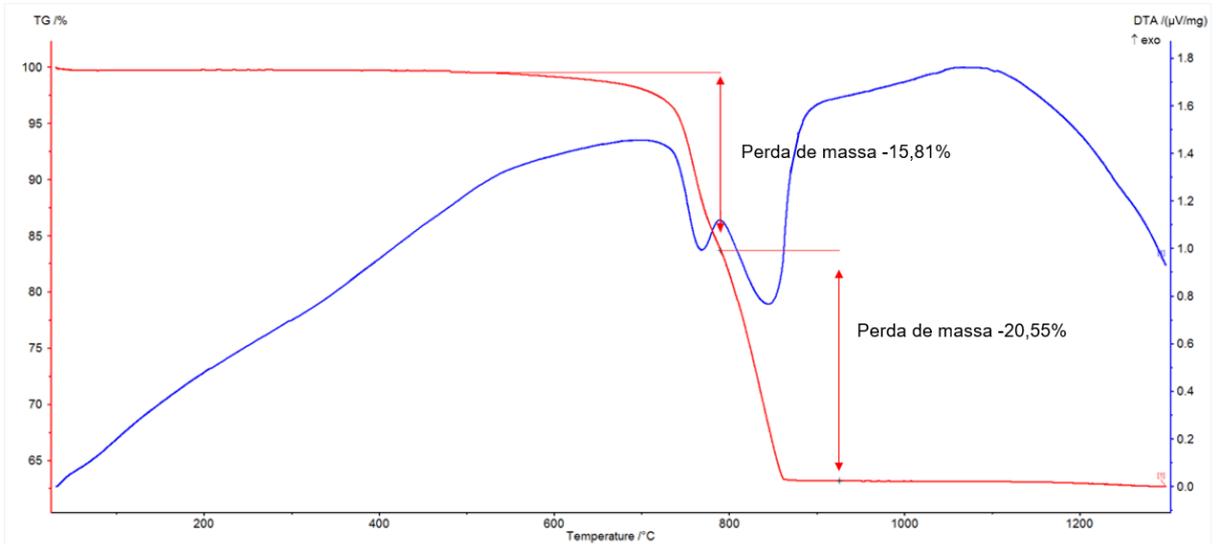


Figura 23 –Resultado da análise termogravimétrica da amostra bruta. Curva vermelha mostra a perda de massa em função da temperatura (TG) e a curva azul a primeira derivada da curva vermelha (DTG). Deconvolução dos picos da decomposição da dolomita mostrando a decomposição em dois picos.

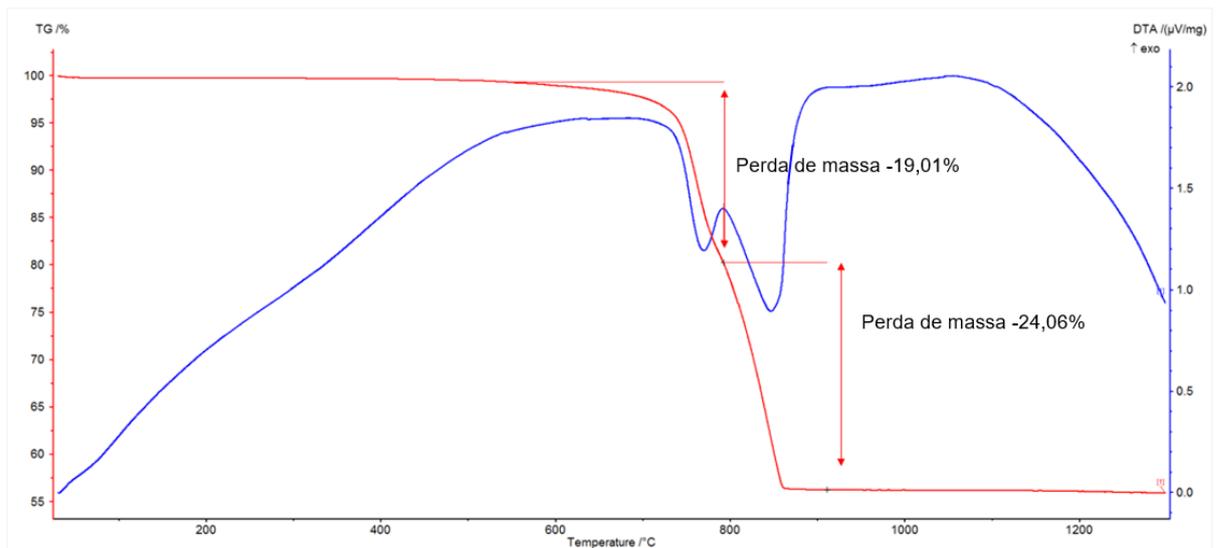


Figura 24 – Resultado de análise termogravimétrica da amostra não magnética. Curva vermelha mostra a perda de massa em função da temperatura (TG) e a curva azul a primeira derivada da curva vermelha (DTG). Deconvolução dos picos da da dolomita mostrando a decomposição em dois picos.

## 5.9 SEPARAÇÃO MAGNÉTICA

Após a etapa de separação magnética e com as análises químicas, foi determinado que para este estudo não tem a necessidade da realização dessa etapa,

porém, houve a concentração dos teores de ferro na fração magnética que pode ser utilizada para a recuperação de ferro, como foi feito por VINHAL (2020). No trabalho citado, foi estudado a recuperação de ferro do rejeito do minério de zinco por separação magnética e reduções carbotérmicas, obtendo 67% de recuperação. Foram realizados os balanços de massas, Figura 25, no qual foi possível verificar que a recuperação mássica da fração não magnética foi de 85,4% e 14,6 da fração magnética. A recuperação metalúrgica para o ferro é apresentada na Tabela 23.

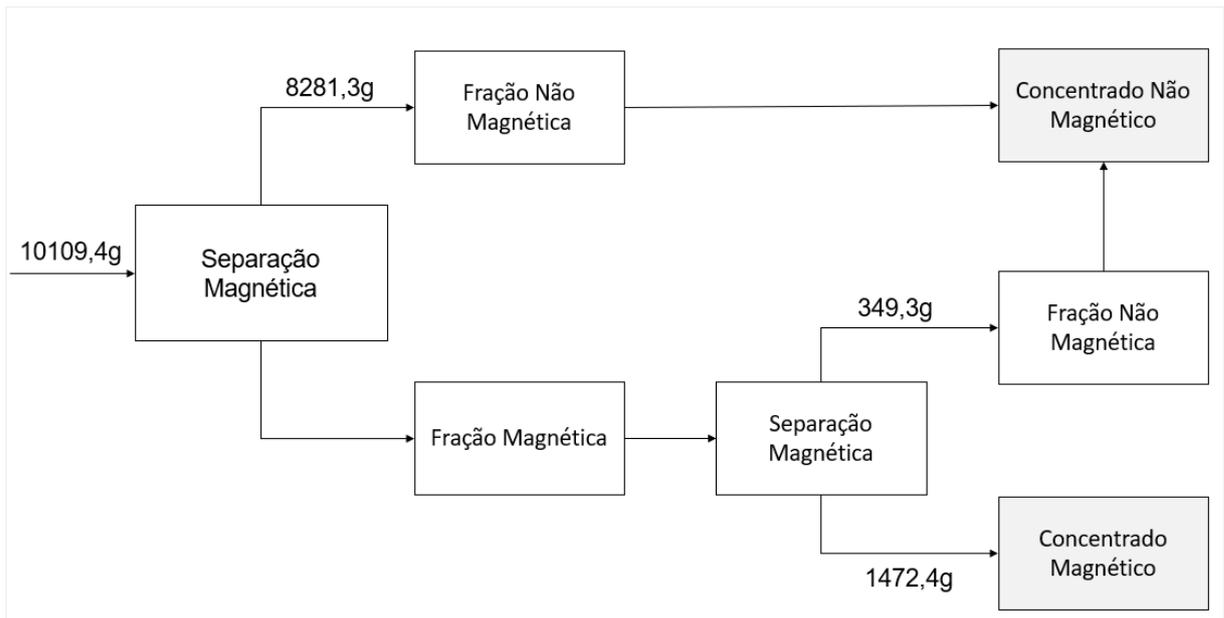


Figura 25 - Balanço de massas da separação magnética

Tabela 23 - Recuperação mássica e metalúrgica do ferro na separação magnética

SEPARAÇÃO MAGNÉTICA				Balanço com massas		Balanço com teores			
Simbologia	Fe%	massa (g)	massa Fe (g)	R mas (%) C/A	R met (%) Cc/Aa	R mas(%) (a-e)/(c-e)	R met (%) c(a-e)/a(c-e)	Enriquecimento c/a	
A	A	11,1	10109,4	1122,14	100,0%	100,0%	100%	100,0%	1,00
C	M	60,6	1472,4	892,27	14,6%	79,5%	15%	79,2%	5,46
E	NM	2,7	8630,6	233,03	85,4%	20,8%	85%	20,8%	0,24

## 5.10 ENSAIOS EM FORNO MUFLA

Foram definidas que as melhores condições ocorreram nos ensaios que utilizaram cloreto de cálcio e a mistura de  $\text{CaCl}_2$  com grafite como aditivos na amostra

bruta. A melhor temperatura foi de 1150°C com o tempo de residência de 120 minutos. Os ensaios utilizando essas condições obtiveram um percentual de remoção de até 99% de chumbo e 90% de cádmio na amostra bruta.

Nos ensaios em forno mufla variando os aditivos, foi possível observar que os três melhores resultados obtidos foram dos ensaios que utilizaram 8% de cloreto de cálcio como agente cloretante que apresentou um percentual de remoção de cd de 90% e 99% de chumbo, o ensaio que utilizou 8% de cloreto de cálcio e 30% de grafite como aditivo apresentou um percentual de remoção de cádmio de 90% já pro chumbo, o percentual foi de 88% e para o ensaio que utilizou 8% de cloreto de cálcio, 4% de carbonato de zinco, 4% de sílica e 30% de grafite obteve um percentual de remoção de 80% de cádmio e 98% de chumbo, a 1150°C por 120 minutos. Em comparação com o estudo de Li et al (2021), onde foi obtido um percentual de remoção de 96,57% Cd e 97,8% Pb para um rejeito de ferro, utilizando 10% de cloreto de cálcio á 1000°C, é possível observar que com o aumento da quantidade de aditivo, maior o percentual de remoção para o cádmio.

Os ensaios que continham o carbonato de zinco e a sílica não foram seletivos para a remoção do cádmio, quando comparados com os ensaios utilizando cloreto de cálcio e grafite. Já para a remoção do chumbo, foi o contrário, o ensaio que utilizou cloreto de cálcio e grafite não foi seletivo para a remoção do chumbo quando comparado com o ensaio que continha o carbonato de zinco e a sílica. A sílica ( $\text{SiO}_2$ ) foi utilizada pois, segundo (ZHANG; LI; HAN, 2014), favorece na dissociação do  $\text{CaCl}_2$ . Os resultados de todos os ensaios da amostra bruta, estão representados nas Tabelas 24 a 26 e pelos gráficos das Figuras 26 a 32.

Tabela 24 – Percentual de remoção de Cd e Pb nos ensaios variando o aditivo no forno mufla

Aditivos	Percentual de remoção (%)		Temp. (°C)	Tempo (min)
	Cd	Pb		
2% CaCl <sub>2</sub>	0	97	1150	120
4% CaCl <sub>2</sub>	50	97		
8% CaCl <sub>2</sub>	90	99		
4% CaCl <sub>2</sub> + 4% ZnCO <sub>3</sub> + 4% SiO <sub>2</sub>	50	88		
20% C	25	82		
2% CaCl <sub>2</sub> + 10% C	15	98		
4% CaCl <sub>2</sub> + 20% C	55	97		
8% CaCl <sub>2</sub> + 30% C	90	88		
2% CaCl <sub>2</sub> + 2% ZnCO <sub>3</sub> + 2% SiO <sub>2</sub> + 10% C	15	95		
4% CaCl <sub>2</sub> + 4% ZnCO <sub>3</sub> + 4% SiO <sub>2</sub> + 20% C	55	88		
8% CaCl <sub>2</sub> + 4% ZnCO <sub>3</sub> + 4% SiO <sub>2</sub> + 30% C	80	98		

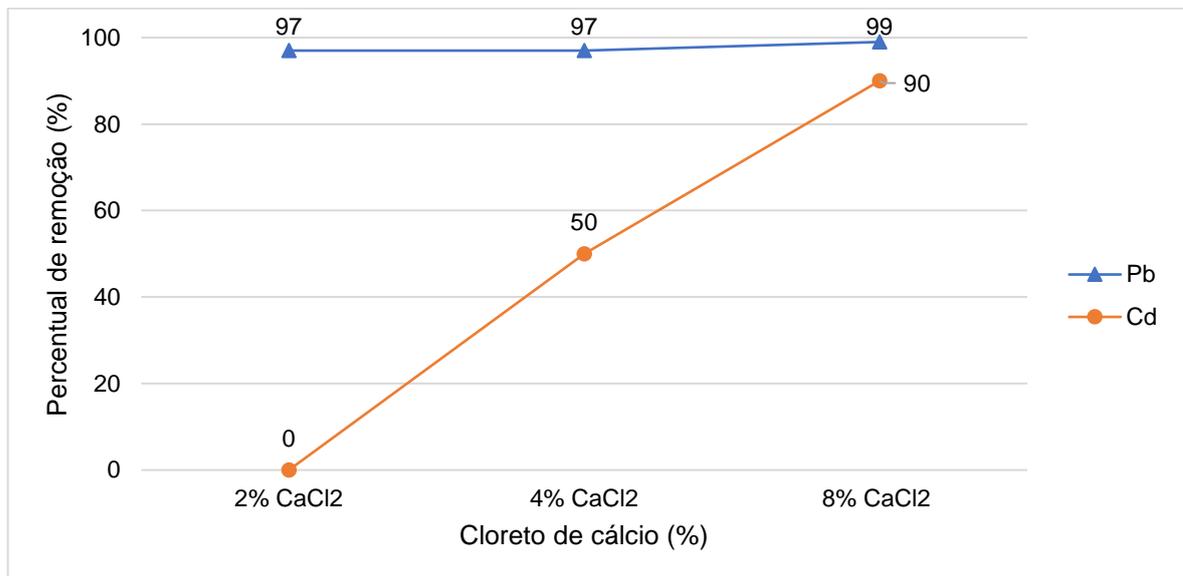


Figura 26 - Gráfico do percentual de remoção de Cd e Pb nos ensaios variando o cloreto de cálcio como aditivo no forno mufla da amostra bruta.

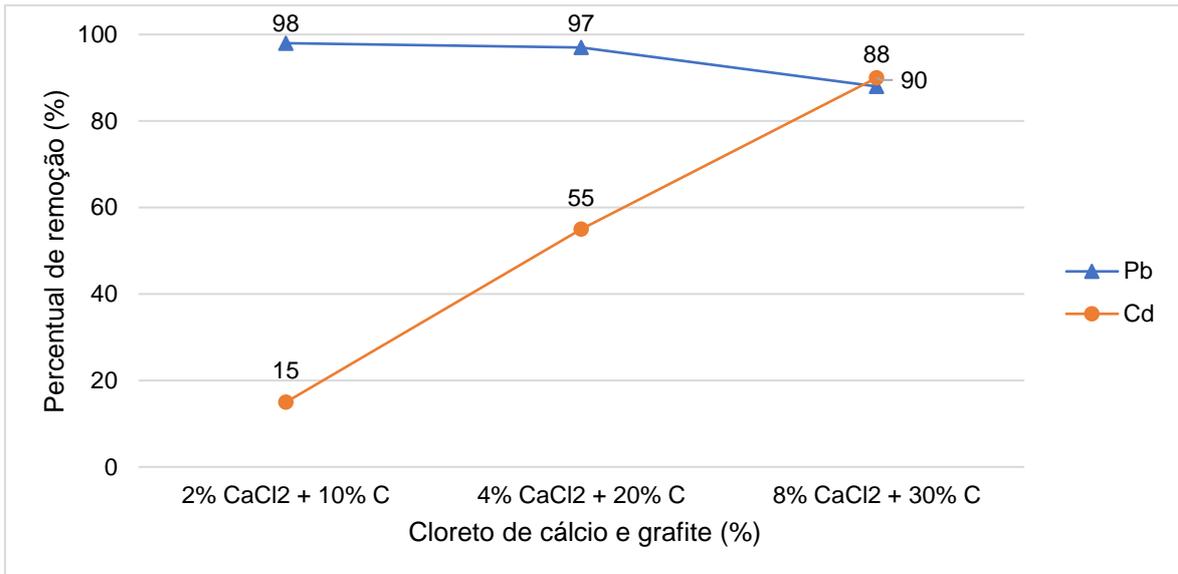


Figura 27 - Gráfico do percentual de remoção de Cd e Pb nos ensaios variando o cloreto de cálcio com grafite como aditivos no forno mufla da amostra bruta.

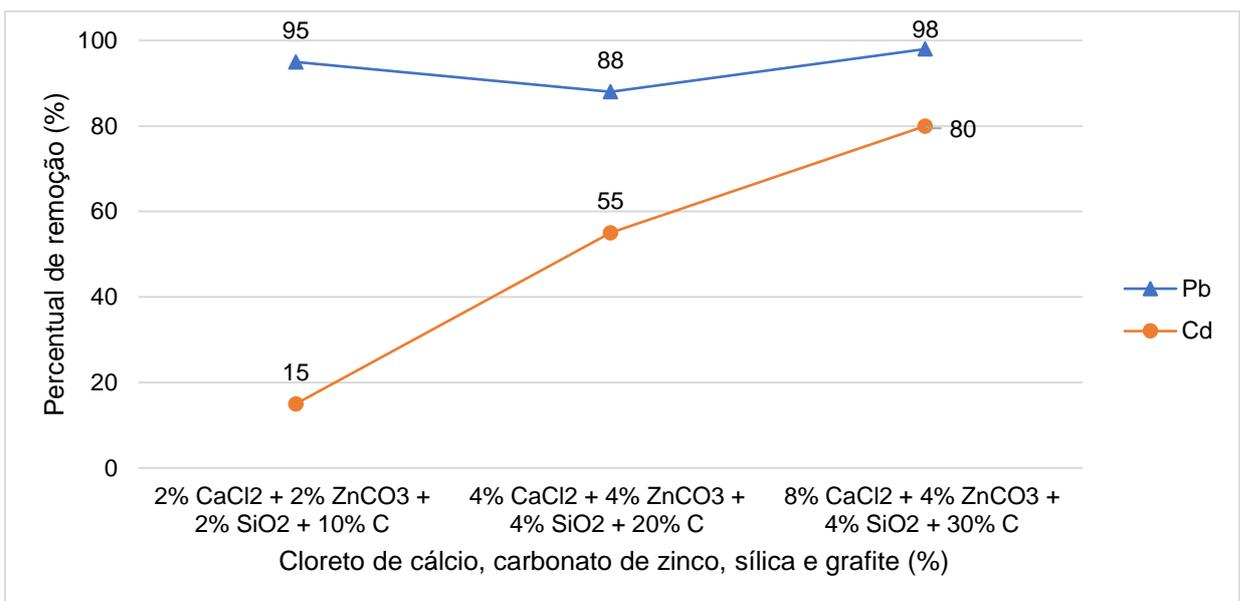


Figura 28 - Gráfico do percentual de remoção de Cd e Pb variando o cloreto de cálcio, carbonato de zinco, a sílica e o grafite como aditivos no forno mufla da amostra bruta.

Com os ensaios variando a temperatura, é possível observar que para o ensaio utilizando cloreto e grafite, a melhor temperatura para remoção de cádmio é 1150°C e para o chumbo é 1050°C e para a mistura contendo carbonato de zinco, cloreto de cálcio, sílica e grafite é 1150°C para os dois metais. O que se observa é que, para o cádmio, quanto menor a temperatura, menor é o percentual de remoção, isso porque, segundo o estudo feito por (LIU; CHEN; HUANG, 2015), o ponto de ebulição do CdO

é 964°C, acima dessa temperatura o percentual de remoção começa a subir e ele começa a vaporizar. O mesmo acontece com o PbO, que tem dificuldade de se decompor, porém fácil de volatilizar a partir de 900°C.

Tabela 25 - Percentual de remoção de Cd e Pb variando a temperatura nos ensaios realizados no forno mufla da amostra bruta.

Aditivos	Percentual de remoção (%)		Temperatura (°C)	Tempo (min)
	Cd	Pb		
8% CaCl <sub>2</sub>	90	99	1150	120
8% CaCl <sub>2</sub> + 30% C	90	88		
8% CaCl <sub>2</sub> + 4% ZnCO <sub>3</sub> + 4% SiO <sub>2</sub> + 30% C	80	98		
8% CaCl <sub>2</sub>	55	95	1050	
8% CaCl <sub>2</sub> + 30% C	55	96		
8% CaCl <sub>2</sub> + 4% ZnCO <sub>3</sub> + 4% SiO <sub>2</sub> + 30% C	65	98		
8% CaCl <sub>2</sub>	0	71	900	
8% CaCl <sub>2</sub> + 30% C	5	74		
8% CaCl <sub>2</sub> + 4% ZnCO <sub>3</sub> + 4% SiO <sub>2</sub> + 30% C	0	76		

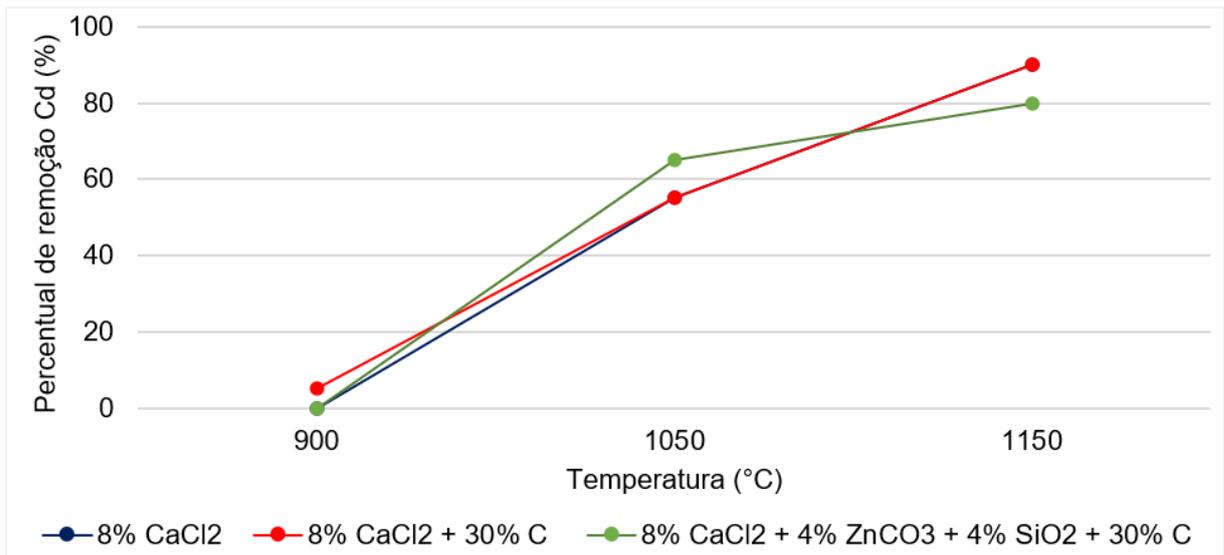


Figura 29 – Percentual de remoção do Cd no forno mufla nos ensaios variando a temperatura de 900 a 1150°C da amostra bruta

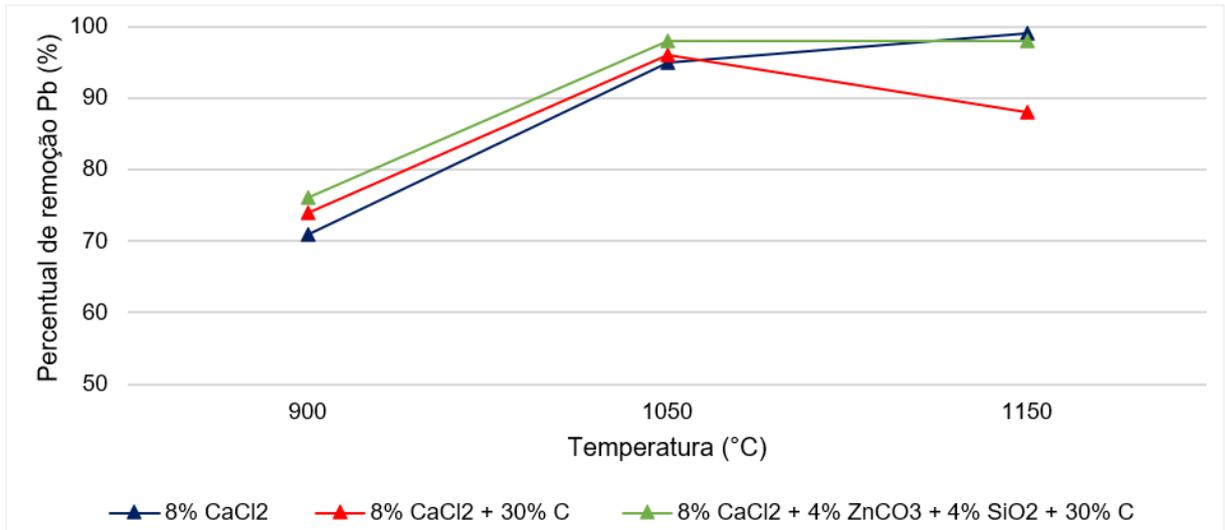


Figura 30 – Percentual de remoção de Pb no forno mufla nos ensaios variando a temperatura de 900 a 1150°C da amostra bruta.

Com os ensaios variando o tempo, é possível observar que o tempo não influencia no percentual de remoção de chumbo nos ensaios contendo o cloreto de cálcio e na mistura com carbonato de zinco, sílica e grafite, eles se mantem constante em 99%. Já para o cádmio o melhor tempo de remoção é 120 minutos utilizando cloreto de cálcio e na mistura com grafite. O carbonato de zinco foi testado com o intuito de servir como catalizador para a remoção dos metais e que pôde ser observado nesses ensaios variando o tempo. Houve aumento do percentual de remoção do cádmio, de 60 para 90 minutos só que ele acaba diminuindo quando chega nos 120 minutos, enquanto o chumbo já obtém o maior percentual em 60 minutos.

Tabela 26 - Percentual de remoção de Cd e Pb nos ensaios variando o tempo realizados no forno mufla da amostra bruta.

Aditivos	Percentual de remoção (%)		Temperatura (°C)	Tempo (min)
	Cd	Pb		
8%CaCl <sub>2</sub>	90	99	1150	120
8% CaCl <sub>2</sub> + 30% C	90	88		
8% CaCl <sub>2</sub> + 4% ZnCO <sub>3</sub> + 4% SiO <sub>2</sub> + 30% C	80	98		
8%CaCl <sub>2</sub>	80	99		90
8% CaCl <sub>2</sub> + 30% C	80	88		
8% CaCl <sub>2</sub> + 4% ZnCO <sub>3</sub> + 4% SiO <sub>2</sub> + 30% C	85	98		
8%CaCl <sub>2</sub>	75	99		60
8% CaCl <sub>2</sub> + 30% C	70	99		
8% CaCl <sub>2</sub> + 4% ZnCO <sub>3</sub> + 4% SiO <sub>2</sub> + 30% C	75	99		

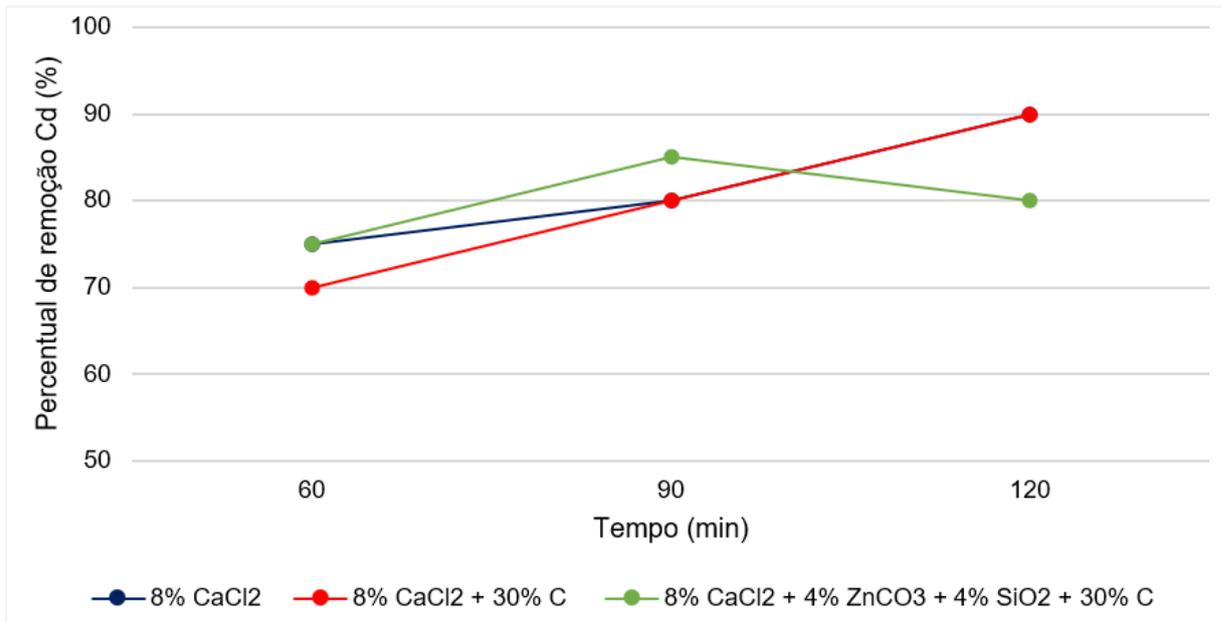


Figura 31 – Percentual de remoção do Cd nos ensaios variando o tempo de 60 a 120 minutos no forno mufla da amostra bruta.

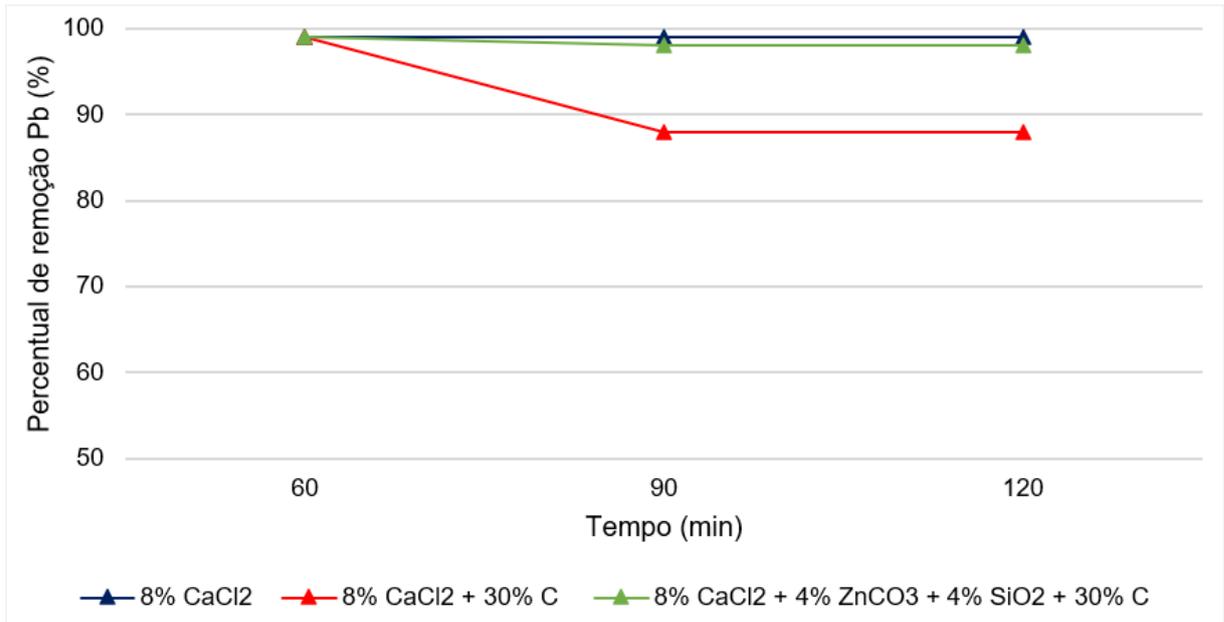


Figura 32 – Percentual de remoção do Pb para os ensaios variando o tempo de 60 a 120 minutos no forno mufla da amostra bruta.

Foram realizados alguns ensaios no rejeito não magnético, com o intuito de verificar se seriam obtidos resultados diferentes dos ensaios em que foi utilizado o rejeito bruto, visto que a etapa de separação magnética se mostrou não necessária para a realização deste estudo. Nas Tabelas 27 a 29, estão representados os resultados dos ensaios utilizando o material não magnético, assim como nos gráficos das Figuras 33 a 39.

Tabela 27 - Percentual de remoção de Cd e Pb dos ensaios variando o aditivo no forno mufla, utilizando a fração não magnética

Aditivos	Percentual de remoção (%)		Temperatura (°C)	Tempo (min)
	Cd	Pb		
2% CaCl <sub>2</sub>	0	99	1150	120
4% CaCl <sub>2</sub>	60	97		
8%CaCl <sub>2</sub>	60	99		
4% CaCl <sub>2</sub> + 4% ZnCO <sub>3</sub> + 4% SiO <sub>2</sub>	60	85		
20% C	20	90		
2% CaCl <sub>2</sub> + 10% C	0	99		
4% CaCl <sub>2</sub> + 20% C	60	97		
8% CaCl <sub>2</sub> + 30% C	60	91		
2% CaCl <sub>2</sub> + 2% ZnCO <sub>3</sub> + 2% SiO <sub>2</sub> + 10% C	0	97		
4% CaCl <sub>2</sub> + 4% ZnCO <sub>3</sub> + 4% SiO <sub>2</sub> + 20% C	60	95		
8% CaCl <sub>2</sub> + 4% ZnCO <sub>3</sub> + 4% SiO <sub>2</sub> + 30% C	60	99		

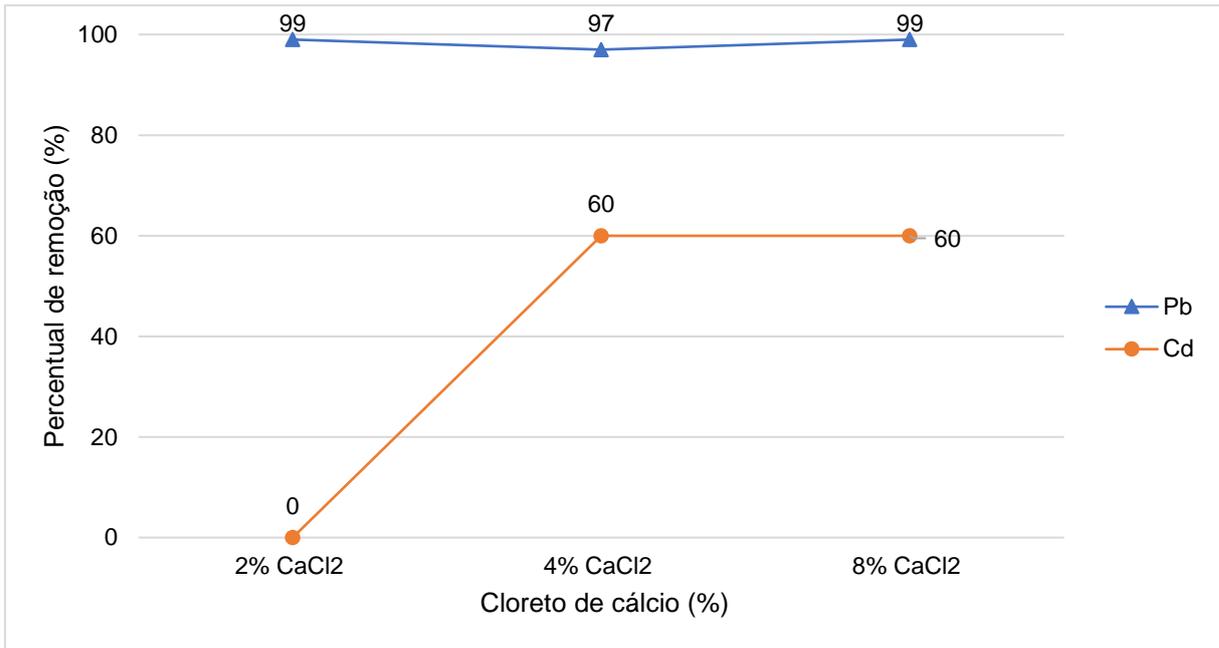


Figura 33 - Gráfico do percentual de remoção de Cd e Pb dos ensaios variando o cloreto de cálcio no forno mufla, utilizando a fração não magnética

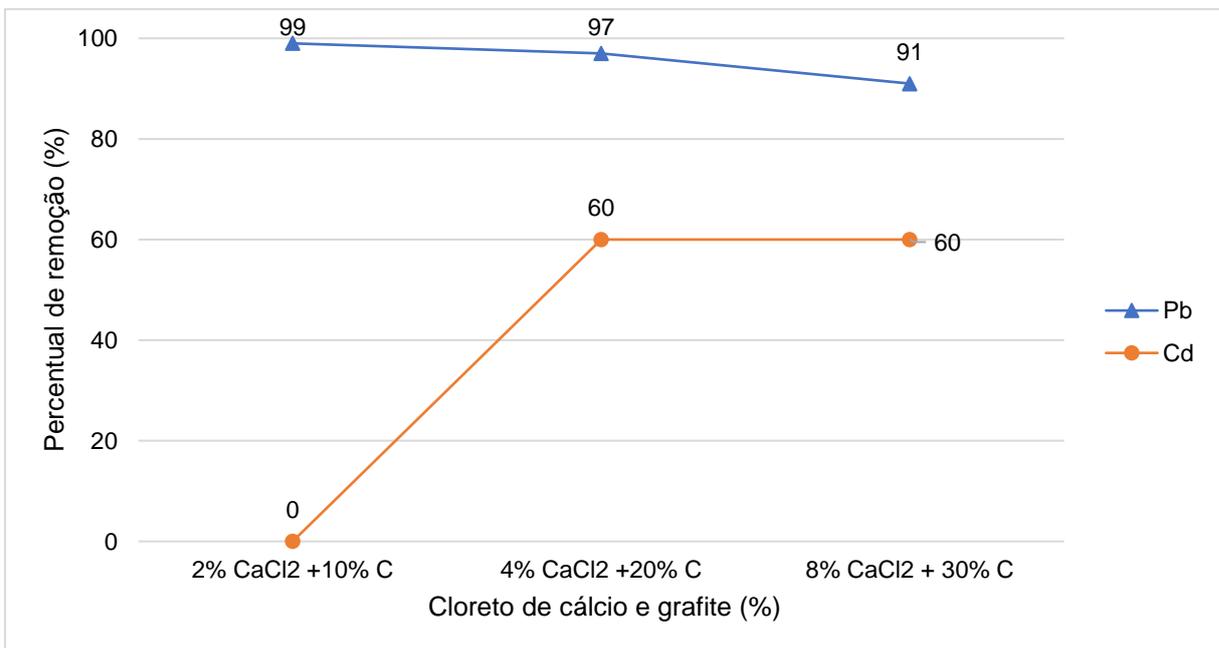


Figura 34 - Percentual de remoção de Cd e Pb nos ensaios variando cloreto de cálcio e grafite no forno mufla, utilizando a fração não magnética

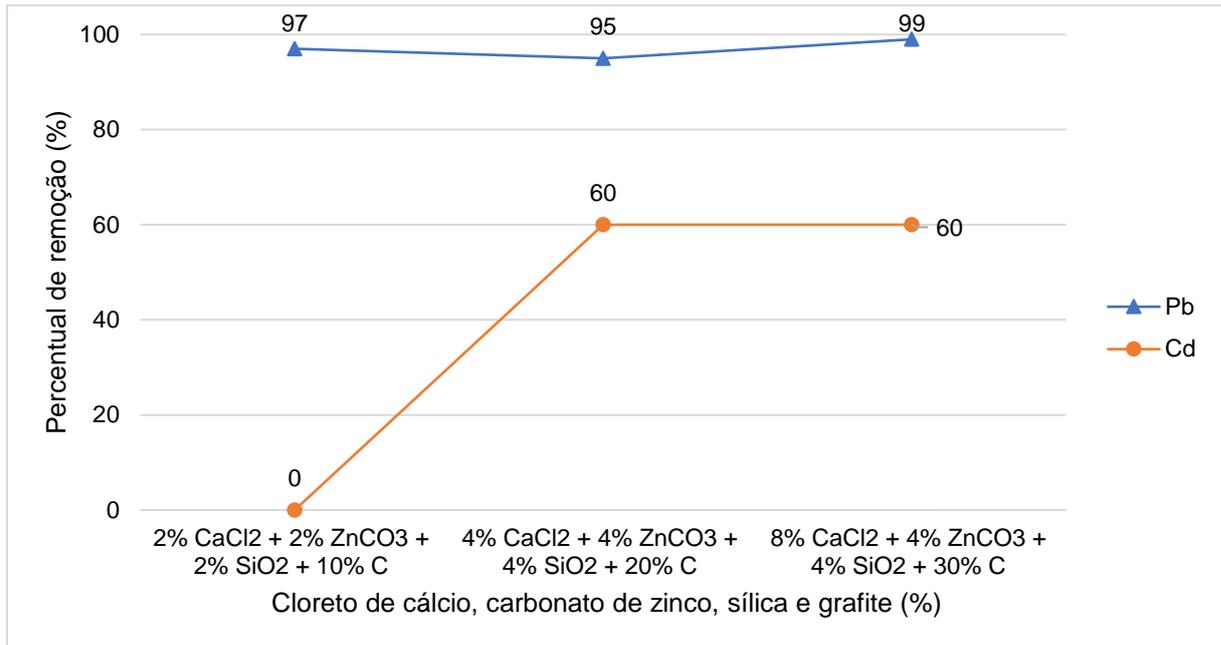


Figura 35 - Percentual de remoção de Cd e Pb dos ensaios variando o cloreto de cálcio, carbonato de zinco, sílica e grafite no forno mufla, utilizando a fração não magnética.

Tabela 28 - Percentual de remoção de Cd e Pb dos ensaios variando a temperatura no forno mufla, utilizando a fração não magnética

Aditivos	Percentual de remoção (%)		Temperatura (°C)	Tempo (min)
	Cd	Pb		
8%CaCl <sub>2</sub>	28	97	1050	120
8% CaCl <sub>2</sub> + 30% C	28	96		
8% CaCl <sub>2</sub> + 4% ZnCO <sub>3</sub> + 4% SiO <sub>2</sub> + 30% C	32	97		
8%CaCl <sub>2</sub>	0	73	900	
8% CaCl <sub>2</sub> + 30% C	0	73		
8% CaCl <sub>2</sub> + 4% ZnCO <sub>3</sub> + 4% SiO <sub>2</sub> + 30% C	0	79		

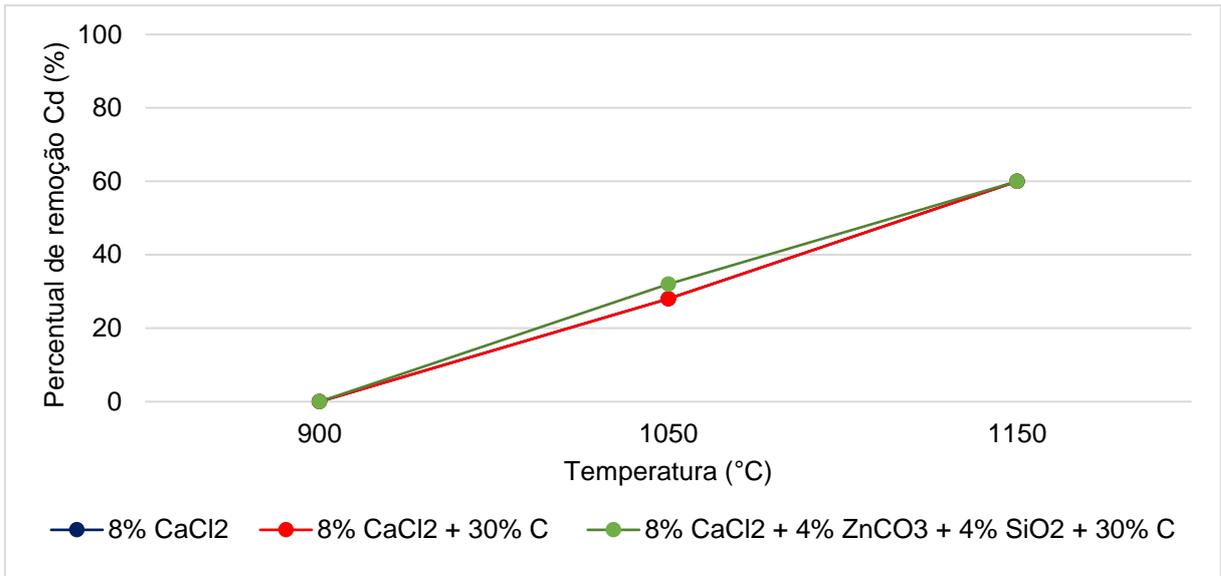


Figura 36 - Gráfico do percentual de remoção de Cd nos ensaios variando a temperatura de 900 a 1150°C no forno mufla, utilizando a fração não magnética

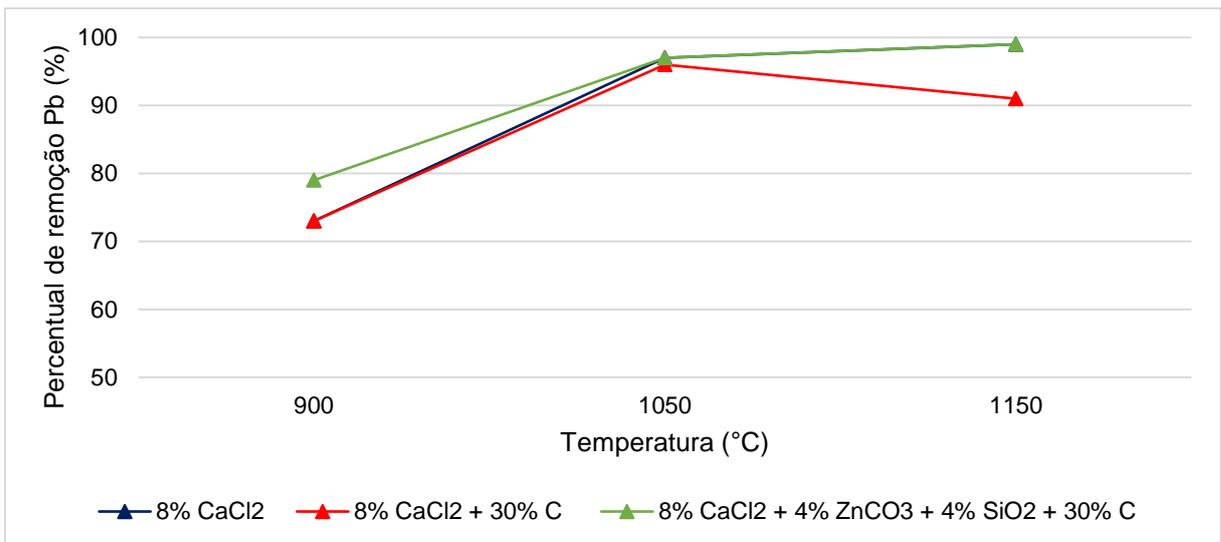


Figura 37 - Gráfico do percentual de remoção de Pb nos ensaios variando a temperatura de 900 a 1150°C no forno mufla, utilizando a fração não magnética

Tabela 29 - Percentual de remoção de Cd e Pb do ensaio variando o tempo no forno mufla, utilizando a fração não magnética

Aditivos	Percentual de remoção (%)		Temperatura (°C)	Tempo (min)
	Cd	Pb		
8%CaCl <sub>2</sub>	48	99	1150	90
8% CaCl <sub>2</sub> + 30% C	52	99		
8% CaCl <sub>2</sub> + 4% ZnCO <sub>3</sub> + 4% SiO <sub>2</sub> + 30% C	56	98		
8%CaCl <sub>2</sub>	32	99		60
8% CaCl <sub>2</sub> + 30% C	36	98		
8% CaCl <sub>2</sub> + 4% ZnCO <sub>3</sub> + 4% SiO <sub>2</sub> + 30% C	64	79		

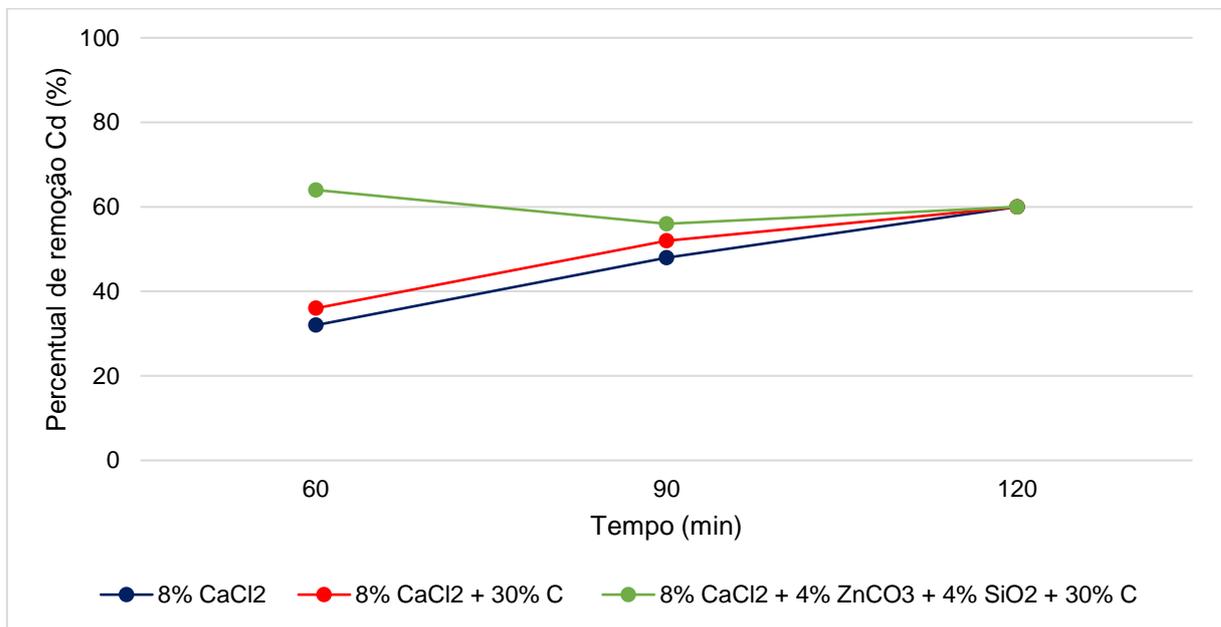


Figura 38 - Gráfico do percentual de remoção de Cd nos ensaios variando o tempo de 60 a 120 minutos no forno mufla, utilizando a fração não magnética

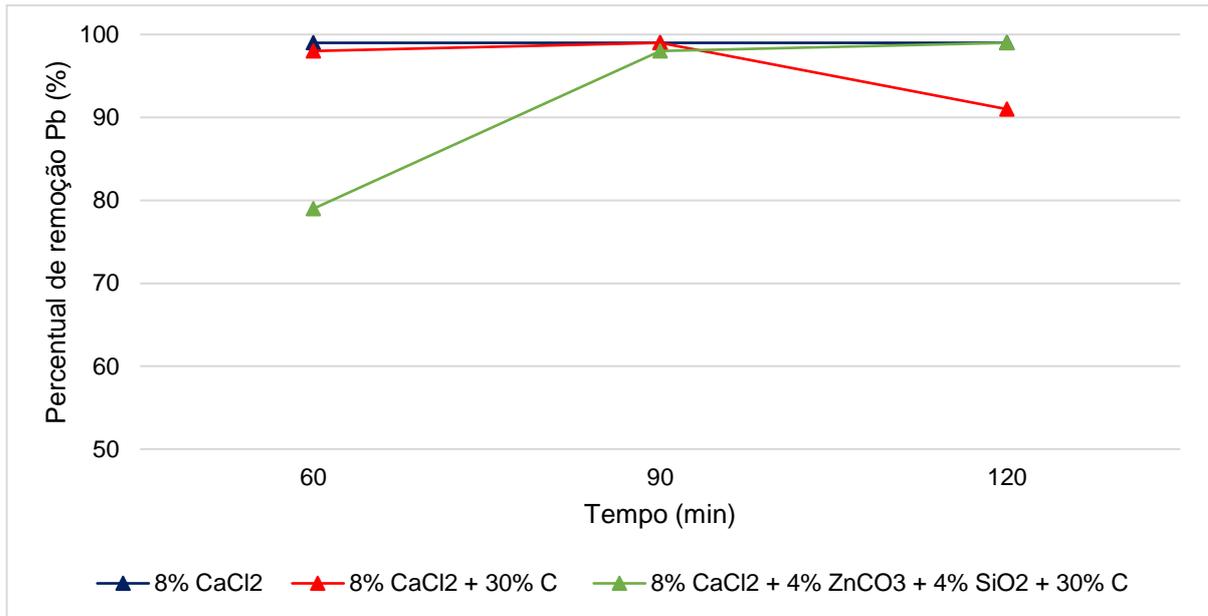


Figura 39 - Gráfico do percentual de remoção de Pb nos ensaios variando o tempo de 60 a 120 minutos no forno mufla, utilizando a fração não magnética

### 5.11 ENSAIOS EM FORNO ROTATIVO

Com os ensaios realizados no forno rotativo, para a determinação da quantidade mínima de aditivos para se obter um percentual de remoção de 100% para os dois metais, foi possível observar, no gráfico da Figura 40 e na Tabela 30, que 5%, é a quantidade mínima necessária de agente cloretante, para que os teores de cádmio e chumbo se mantêm abaixo do limite de detecção do ICP-OES (1ppm), abaixo disso, o percentual de remoção do chumbo passa a ser 98,8%.

Tabela 30 - Percentual de remoção de Cd e Pb nos ensaios variando a quantidade de agente cloretante realizados no forno rotativo

Aditivos	Percentual de remoção (%)		Temperatura (°C)	Tempo (min)
	Cd	Pb		
4% CaCl <sub>2</sub>	100	98,8	1100	120
5% CaCl <sub>2</sub>	100	100		
6% CaCl <sub>2</sub>	100	100		
8% CaCl <sub>2</sub>	100	100		

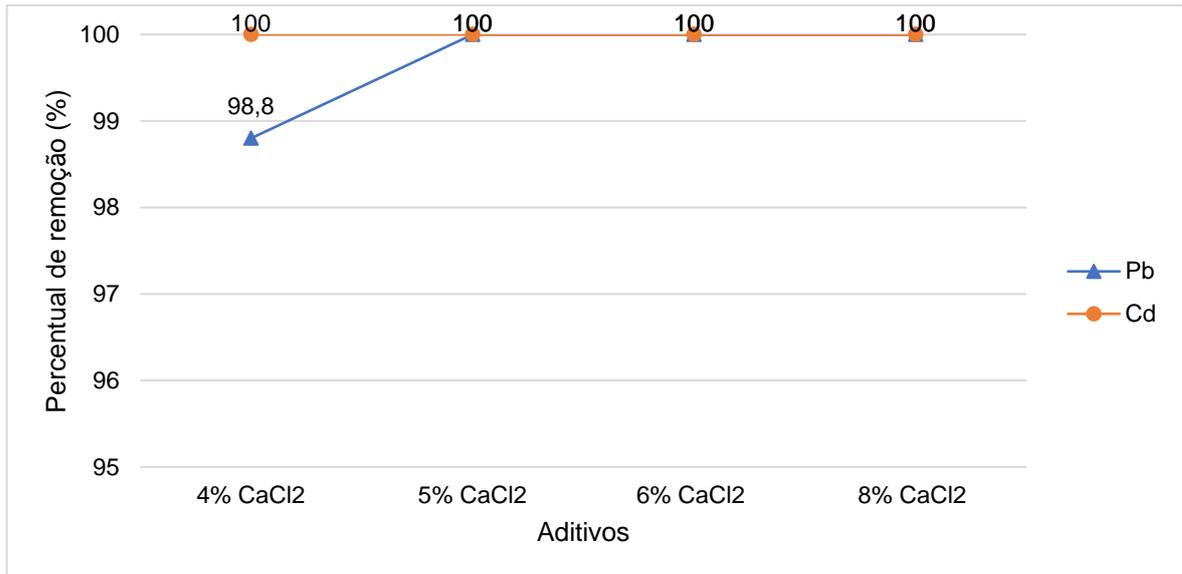


Figura 40 – Percentual de remoção dos dois metais nos ensaios variando a quantidade de agente cloretante no forno rotativo.

Com a quantidade mínima de agente cloretante determinada, de 5%, foi possível observar que abaixo de 1000°C o percentual de remoção do chumbo diminuiu. A relação do percentual de remoção dos dois metais com a temperatura está apresentada no gráfico da Figura 41 e na Tabela 31.

Tabela 31 - Percentual de remoção dos dois metais nos ensaios variando a temperatura no forno rotativo

Aditivos	Percentual de remoção (%)		Temperatura (°C)	Tempo (min)
	Cd	Pb		
5% CaCl <sub>2</sub>	100	100	1100	120
	100	100	1050	
	100	100	1000	
	100	88,2	950	

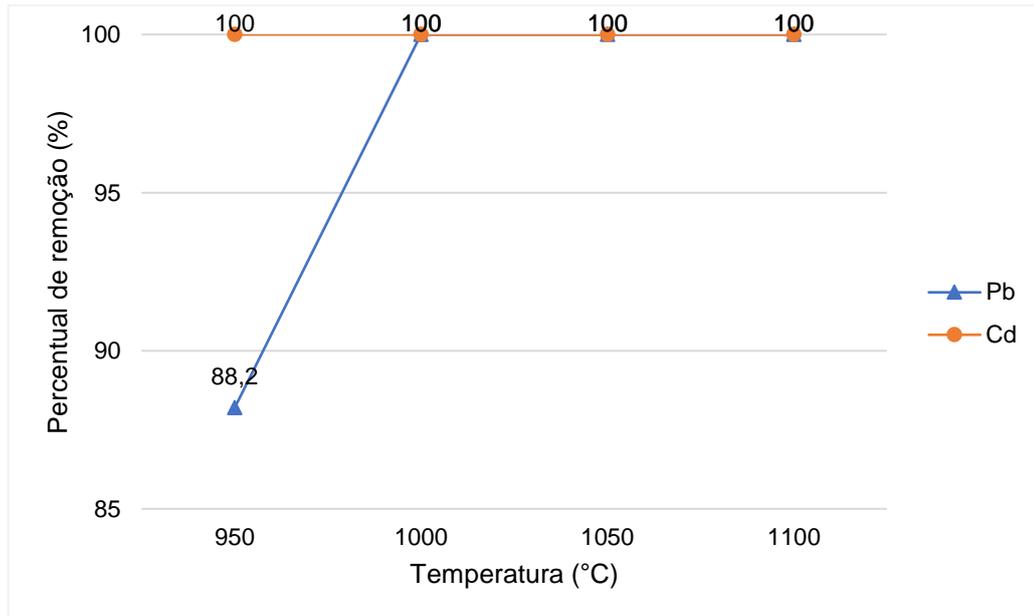


Figura 41 - Percentual de remoção dos dois metais nos ensaios variando a temperatura de 950°C a 1100°C no forno rotativo.

Após a determinação da quantidade de aditivo de 5%, da temperatura de 1000°C, foram avaliadas as variações de tempo de residência para a obtenção do maior percentual de remoção para os dois metais com o menor tempo possível, observa-se que abaixo de 120 minutos o percentual de cádmio já diminui, Figura 42 e Tabela 32.

Tabela 32 - Percentual de remoção dos dois metais nos ensaios variando o tempo de residência no forno rotativo

Aditivos	Percentual de remoção (%)		Temperatura (°C)	Tempo (min)
	Cd	Pb		
5% CaCl <sub>2</sub>	100	100	1000	120
	100	96,6		90

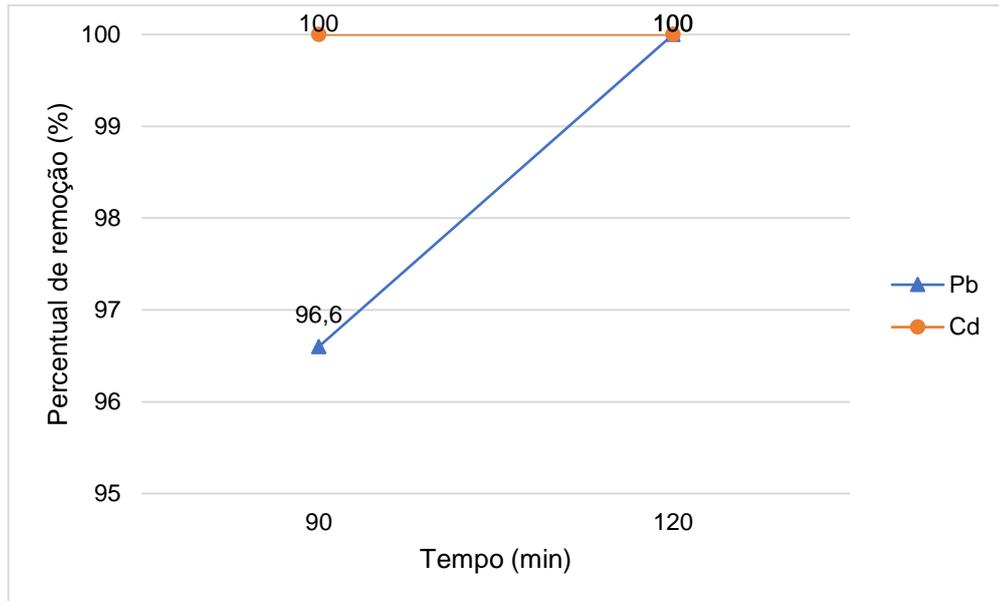


Figura 42 - Variação de tempo de 90 e 120 minutos em relação ao percentual de remoção de cádmio e chumbo no forno rotativo.

Após a determinação da melhor condição, foram analisados os teores de cádmio e chumbo utilizando cloreto de sódio como agente cloretante. No ensaio contendo 5% de NaCl, o teor de chumbo ficou abaixo do limite de detecção do ICP-OES (1ppm), porém não foi possível analisar o teor de cádmio, pois estava com interferência nos picos do equipamento, sendo assim, o resultado não era confiável.

## 5.12 CARACTERIZAÇÃO DO PRODUTO DO FORNO ROTATIVO

Após os ensaios realizados no forno rotativo, o produto obtido da melhor condição (5% CaCl<sub>2</sub> á 1000°C com o tempo de 120 minutos) foi caracterizado. Por ICP-OES foi possível observar 25,8% Ca, 15,9% Mg, 15,6% Fe, 5,6% Si, 0,5% Zn. O cádmio e o chumbo ficaram abaixo do limite de detecção do equipamento (1ppm). O DRX apresentou as fases de: óxido de cálcio (CaO), óxido de magnésio e ferro ((MgO)<sub>0,77</sub>).(FeO)<sub>0,23</sub>) e silicato de cálcio (Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>), o difratograma está representado na Figura 43.

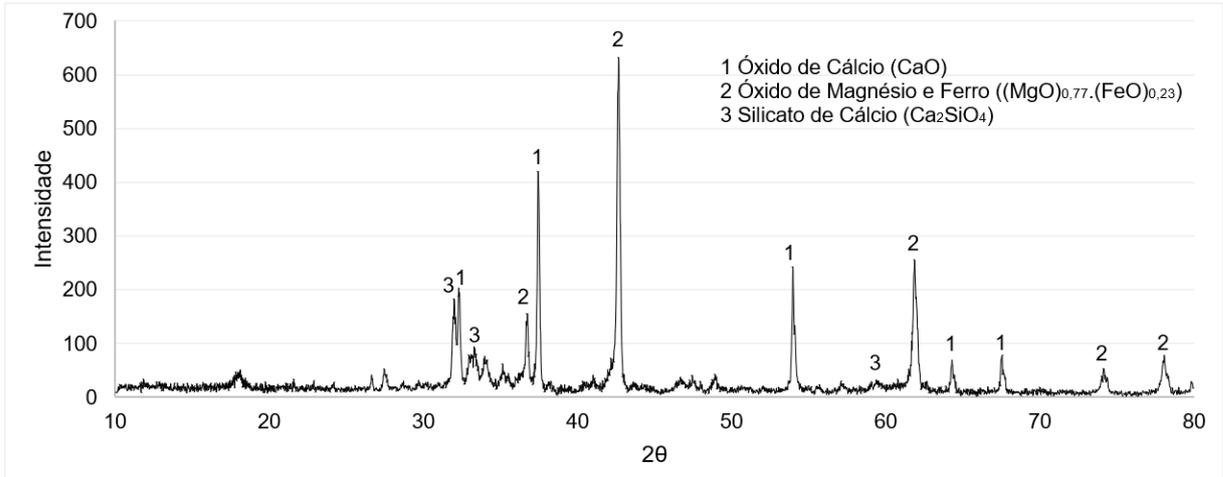


Figura 43 - Difratoograma de raios-X das fases encontradas no produto do forno rotativo. O maior pico formado é referente ao óxido de cálcio, e os outros picos são referentes ao óxido de magnésio e ferro e do silicato de cálcio.

### 5.13 SIMULAÇÃO FACTSAGE

A Figura 44 ilustra o resultado obtido para a Simulação termodinâmica realizada com o programa Factsage para prever a formação dos cloretos de cádmio e chumbo durante os experimentos com sal de cloreto de cálcio.

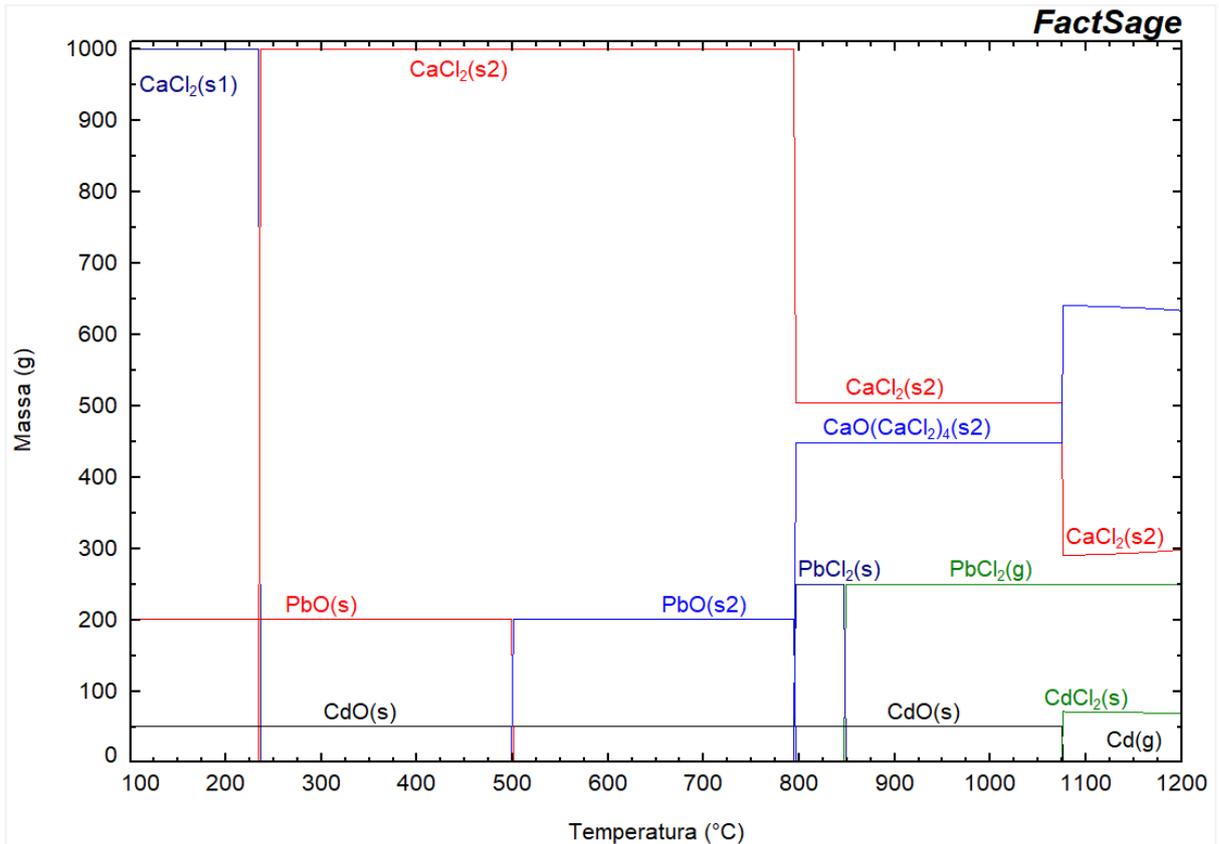


Figura 44 - Diagrama de fases do *FactSage* com as possíveis fases no ensaio de calcinação com sal. O  $\text{PbCl}_2$  forma-se em torno de 800°C e o  $\text{CdCl}_2$  em cerca de 1075°C.

A partir da simulação termodinâmica realizada, foi possível observar que, nas condições avaliadas, o óxido de chumbo e de cádmio reagem em temperaturas distintas com o cloreto de cálcio formando cloretos de cádmio e chumbo.

Observa-se a partir da Figura 43 que o  $\text{CdCl}_2$  é formado em temperaturas acima de 1000°C, enquanto o  $\text{PbCl}_2$  começa a ser formado em temperaturas de aproximadamente 800°C.

No caso do  $\text{PbCl}_2$  o *FactSage* mostra que em 800°C há a formação de uma fase sólida deste cloreto e em 850°C a sua volatilização na forma gasosa. Já para o cádmio em 1075°C há a formação de  $\text{CdCl}_2$  em uma fase sólida. Entretanto, segundo pesquisa realizada no próprio banco de dados *FactPs* do *FactSage* e em sub-bancos de dados do programa, observa-se que o mesmo não contempla a formação de uma fase gasosa de cloreto de cádmio. Dessa forma, não foi possível indicar uma temperatura para volatilização do cloreto de cádmio.

No caso do reagente  $\text{CaCl}_2$  adicionado, a partir da Figura 44, pode-se observar a adição em excesso do composto. Onde ao final do cálculo de equilíbrio a  $1200^\circ\text{C}$  ainda restam cerca 300g do total de 1000g adicionados. É possível observar ainda que, termodinamicamente além dos cloretos de Pb e Cl formados, ocorre a formação de um composto  $\text{CaO}(\text{CaCl}_2)_4$  e que também, a  $1200^\circ\text{C}$ , forma-se aproximadamente 630g deste composto.

## 6. CONCLUSÃO

Com os resultados obtidos pelos ensaios realizados em forno mufla e forno rotativo, conclui-se que no forno mufla, o ensaio que utilizou apenas 8% de  $\text{CaCl}_2$  como aditivo foi o que obteve os menores teores de Pb e Cd, sendo possível eliminar 99% de chumbo e 90% de cádmio, a uma temperatura de  $1150^\circ\text{C}$  para a eliminação de cádmio e com o tempo de residência de 120 minutos para a remoção de cádmio.

Já para os ensaios realizados em forno rotativo, a rotação influenciou no percentual de remoção para os dois metais, sendo o ensaio que obteve o maior percentual de remoção para os dois metais, utilizando uma mínima quantidade de agente cloretante para se obter esse resultado, o ensaio que utilizou 5%  $\text{CaCl}_2$ , com a temperatura mínima de  $1000^\circ\text{C}$  e um tempo de residência de 120 minutos, sendo que os teores residuais de cádmio e chumbo ficaram abaixo do limite de detecção do ICP-OES (menor que 1ppm), que segundo a CONAMA nº 420/2013, os teores de Cd e Pb estão abaixo do valor máximo admitido em solo industrial, de 20 e 900 ppm, respectivamente, podendo ser classificado como um rejeito descontaminado.

O ensaio que utilizou NaCl como agente cloretante não foi conclusivo para o cádmio, pois não foi possível analisar o teor por ICP-OES, porém para o chumbo, o teor ficou abaixo do limite de detecção do equipamento.

## REFERÊNCIAS

- ANM – Agência Nacional de Mineração. Anuário Mineral Brasileiro 2020. Disponível em: (www.gov.br)
- BARBOSA, L. I.; GONZALEZ, J. A.; RUIZ, M. D. C. *Extraction of lithium from  $\beta$ -spodumene using chlorination roasting with calcium chloride. Thermochimica Acta. Volume 605, pages 63-67, April 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tca.2015.02.009>*
- BBC NEWS. 2020. Disponível em: <https://www.bbc.com/portuguese/brasil-47002609> 2019. Acesso fevereiro 2020.
- BECHIR, J. L. C.; BAPTISTA, J. R.; SOUZA, A. D.; MARTINS, E. *Determination of maximum zinc recovery of Vazante mine ore by flotation process. REM - International Engineering Journal, Ouro Preto, v. 72, n. 2, p. 315-320, June 2019.*
- CAI, H.; NING, Z.; BAI, X.; LU, X.; LI, R.; SHEN, W. *Recovering Cu, Pb and Zn in iron tailings by chlorination roasting with  $\text{CaCl}_2$ . Chinese Journal of Environmental Engineering, 2019, 13(9): 2217-2224. doi: 10.12030/j.cjee.201812210*
- CHAVES, A. P.; FILHO; L. L. S.; BRAGA, P. F. A. Flotação. In. Tratamento de minérios, 5.ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT. Cap. 11. p. 465-512. 2010.
- CHEN, D.; ZHU, D.; CHEN, Y. *Preparation of Prerduced Pellets by Pyrite Cinder Containing Nonferrous Metals with High Temperature Chloridizing-reduction Roasting Technology. Volume 54 Issue 10 Pages 2162-2168. 2014. Doi: <https://doi.org/10.2355/isijinternational.54.2162>*
- COSTA, R. H.; VINHAL, J. T.; ESPINOSA, D. C. R.; TENÓRIO, J. A. S. Caracterização do resíduo da flotação do minério de zinco. 20° Simpósio de mineração ABM, 2019.
- DE CARLI, C. Análise de projeto limite: lavra a céu aberto vs lavra subterrânea. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Escola de Engenharia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Porto alegre, 2013.
- DELIYANNI, E.A.; KYZAS, G. Z.; MATIS, K. A. *Various flotation techniques for metal ions removal. Journal of molecular liquids. Vol. 225. Pages 260-264, 2017.*
- DEMUNER, L. R.; BECHIR, J. L. C.; SOUZA, A. D.; PINA, P.; METSAVAHT, V.; ROCHA, V. Estudo da recuperação de zinco das barragens de rejeito de vazante. XXVIII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa Belo Horizonte-MG. 2019.
- FERNANDES, L. H.; MAINIER, F. B. Os Riscos Da Exposição Ocupacional Ao Cádmiio. Pag. 194-199. 2014.
- GE, Y.; XIAO, Y.; KUANG, J.; LIU, X. *Research progress of chlorination roasting of heavy metals in solid waste. Surfaces and Interfaces. Volume 29, 101744, April, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2022.101744>*

Legislação Ambiental CONAMA – Disponível em: [www.ibama.gov.br](http://www.ibama.gov.br)

LI, L.; WANG, H.; HU, J. *Smelting chlorination method applied to removal of copper from copper slags*. Vol. 22. Pag. 59-65. 2015. Doi: 10.1007/s11771-015-2494-x

LI, R.; CAI, H.; NING, X.; BAI, X.; LU, X.; HONG, Y. *Separation of lead, copper, cadmium in iron tailings by CaCl<sub>2</sub> chlorination roasting method*. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2021, 15(3): 1083-1091. doi: 10.12030/j.cjee.202002097

LIDE, R. D. *Handbook of Chemistry and Physics*. Internet version. CRC Press, 2005. Disponível em: <http://www.hbcnetbase.com>

LIU, J. CHEN, J.; HUANG, L. *Heavy metal removal from MSS fly ash by thermal and chlorination treatments*. Scientific reports. Vol. 5. 17270. 2015. Doi: <https://doi.org/10.1038/srep17270>

MAGNA, G. A. M.; MACHADO, S. L.; PORTELLA, R. B.; CARVALHO, M. F. Chumbo e cádmio detectados em alimentos vegetais e gramíneas no município de Santo Amaro-Bahia. *Química Nova* 36 (7). 2013. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422013000700012>

MAINIER, F. B.; SANTOS, F. B. Os revestimentos de cádmio e as contaminações ambientais. III SEGeT – Simpósio de Excelência em Gestão e Tecnologia. Universidade Federal Fluminense. Rio de Janeiro, 2015.

MATSUURA, H.; TSUKIHASHI, F. *Recovery of metals from steelmaking dust by selective chlorination-evaporation process*. Mineral processing and extractive metallurgy. Vol. 117. Pag. 123-128. 2008. Doi: 10.1179/174328508x290920

MCGLADREY, A. J.; OLIVO, G. R.; SILVA, A. M.; OLIVEIRA, G. D.; NETO, B. B.; PERROUTY, S. *The integration of physical rock properties, mineralogy and geochemistry for the exploration of large zinc silicate deposits: A case study of the Vazante zinc deposits, Minas Gerais, Brazil*. Journal of Applied Geophysics. Vol. 136. Pag 400-416. 2017. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jappgeo.2016.11.013>

MESQUITA, R. T. P. Caracterização do rejeito de zinco da mina de vazante. Ouro preto. 2019.

Ministry of Mines and Energy. Mineral Sector Bulletin 2020. Disponível em: [mme.gov.br](http://mme.gov.br)

MOREIRA, F. R.; MOREIRA, J. C. Os efeitos do chumbo sobre o organismo humano e seu significado para a saúde. *Rev Panam Salud*. 15(2):119–29. 2014.

NEXA RESOURCES. Resíduos | Nexa ([nexareport.com](http://nexareport.com)), 2018. Disponível em <https://www.nexareport.com/2018/residuos/>. Acesso em julho 2021.

NOGUEIRA, F. C.; OSTI, J.; PEREIRA, C. A.; LOPES, M. M. Avaliação da recuperação dos metais prata, chumbo e zinco presentes em rejeito de processamento hidrometalúrgico de zinco. 2017. Doi: 10.15628/holos.2017.6393

NORGATE, T.; JAHANSHAHI, S.; RANKIN, W. *Assessing the environmental Impact of metal production processes*. Journal of Cleaner Production. 15. Pag. 838-848. 2006. Doi: 10.1016/j.jclepro.2006.06.018

PANTALEÃO, S. Q.; CHASIN, A. A. M. O chumbo como agente contaminante do meio ambiente. Centro de pós-graduação Oswaldo Cruz, 2012.

PEREIRA, P. M. Influência do Antracito adicionado a mistura de pelotização sobre características físicas das pelotas queimadas. Universidade federal de minas gerais. 2016.

ROSENQVIST, T. *Principles of extractive metallurgy*. New York: McGraw-Hill. Chapter 8, 2<sup>nd</sup> ed, 506 pages, 1983.

SALES, F. A. Efeito da troca térmica sobre o processo de ustulação para produção de zinco metálico. Universidade Federal de Campina Grande, Paraíba, Brasil. março 2020.

SANTOS, J. F. Projeto de assistência técnica ao setor de energia. Ministério de minas e energia – MME. Setembro, 2009.

SILVA, J. D. Estudo da eficiência da utilização de coletores associados na redução dos teores de cádmio e chumbo na flotação de zinco e chumbo. Universidade Federal de Goiás. Novembro, 2015.

SINIR. Plano nacional de resíduos sólidos. Governo federal. 2012. Disponível em: PNRS\_Revisao\_Decreto\_280812.doc (sinir.gov.br)

SIRKECI, A. A.; GÜL, A.; BULU, G.; ARSLAN, F.; ONAI, G.; YUCE, A. E. *Recovery of Co, Ni, and Cu from the tailings of divrigi iron ore concentrator*. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 27, 131–141. 2006. doi:10.1080/08827500600563343

SOARES, R. A. L.; NASCIMENTO, R. M.; PASKOCIMAS, C. A.; CASTRO, R. J. S. *Evaluation of the addition of dolomite to red ceramic mass for the production of glazed ceramics*. Cerâmica 60, 516-523. 2014. Doi: <https://doi.org/10.1590/S0366-69132014000400009>

THOMÉ, R.; PASSINI, M.L. Barragens de rejeitos de mineração: características do método de alteamento para montante que fundamentaram a suspensão de sua utilização em Minas Gerais. Ciências Sociais Aplicadas em Revista – UNIOESTE/MCR – v.18, n.34. p. 49-65, 2018.

USGS – United States Geological Survey. 2020. *Mineral Commodity Summaries 2020*. Disponível em <https://www.usgs.gov/centers/nmic/mineral-commodity-summaries>. Acesso em junho, 2021.

VALERIANO, C. M.; DIAS, P. H. A.; CARVALHO, M. O.; HEILBRON, M. Zinco e Chumbo. Recursos minerais de minas gerais - RMMG, 2018.

VIDAL, F. W. H.; BALTAR, C. A. M.; GOMES, J. I. A.; SILVA, L. A.; FIGUEIRA, H. V.; LUZ, A. B.; BÔAS, R. C. V. Estudos de flotação do minério oxidado de zinco de minas gerais. 1987.

VINHAL, J. T.; HÚNGARO, R. C.; ESPINOSA, D. C. R.; TENÓRIO, J. A. S. Caracterização de rejeito proveniente do processo de flotação do minério willemítico. XXVIII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa Belo Horizonte-MG. 2019.

VINHAL, J. T.; COSTA, R. H.; COLETI, J. L.; ESPINOSA, D. C. *Iron recovery from zinc mine tailings by magnetic separation followed by carbothermal reduction of self-reducing briquettes*. The Canadian Journal of Chemical Engineering. 2020. Doi: <https://doi.org/10.1002/cjce.23845>

WANG, G.; NING, X.; LU, X.; LAI, X.; CAI, H.; LIU, Y.; ZHANG, T. Effect of sintering temperature on mineral composition and heavy metals mobility in tailings bricks. Waste Management. Vol. 93. Pag 112-121. 2019. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.04.001>

XING, Z.; CHENG, G.; YANG, E.; XUE, X.; JIANG, P. *Mechanism, and application of the ore with chlorination treatment: A review*. Minerals Engineering. Vol. 154. 106404. 2020. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2020.106404>

YAN, Q.; LI, X.; WANG, Z.; WANG, J.; GUO, H.; HU, Q.; PENG, W.; WU, X. *Extraction of lithium from lepidolite using chlorination roasting–water leaching process*. Transactions of Nonferrous Metals Society of China. Vol. 22. Pag. 1753-1759. 2012. Doi: [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(11\)61383-6](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(11)61383-6)

ZHANG, R.; LI, L.; HAN, W. *Thermodynamic Study on the Copper Recovery from Copper Slags Using Chlorination Roasting Process*. Volume 43, pages 4-9. 2014. Doi: [10.3969/j.issn.1002-1639.2014.01.002](https://doi.org/10.3969/j.issn.1002-1639.2014.01.002)

ZHANG, X.; ALDAHRI, T.; TAN, X.; LIU, W.; ZHANG, L.; TANG, S. *Efficient co-extraction of lithium, rubidium, cesium, and potassium from lepidolite by process intensification of chlorination roasting*. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification. 2019. Doi: [10.1016/j.cep.2019.107777](https://doi.org/10.1016/j.cep.2019.107777)