

Mestrado Integrado em Engenharia Química

Extração de Zinco de um Efluente Clorídrico

Tese de Mestrado

de

Ana Sofia da Silva Tavares

Desenvolvida no âmbito da unidade curricular de Dissertação

realizado em

Instituto Superior Técnico - Universidade Técnica de Lisboa



Orientador IST: Professor Jorge de Carvalho

Co-orientador IST: Doutor Remígio Machado



Departamento de Engenharia Química

fevereiro de 2012

“Ninguém disse que seria fácil, apenas que valeria a pena”

Agradecimentos

Gostaria de começar por agradecer ao Professor Luís Miguel Madeira por toda a disponibilidade e apoio antes e durante o projeto.

Ao Professor Jorge de Carvalho, orientador por parte do Instituto Superior Técnico, pela credibilidade que me deu ao aceitar-me neste projeto, por toda a orientação e disponibilidade.

Ao Dr. Remígio Machado, à Dra. Sílvia Santos e ao João Rodrigues por tão bem me terem recebido no IST, por toda a simpatia e por tanto me terem ajudado em todas as etapas deste projeto.

Aos amigos de Lisboa, que me receberam e integraram durante a minha estadia, nomeadamente Catarina Lopes, Cátia Matias, Filipe Bacalhau, Filipe Santos e Hugo Cabrita e às minhas colegas de casa, Beatriz Pereira e Joana Vieira, pelo bom ambiente criado e pela amizade que sempre demonstraram.

Aos amigos de sempre Diana Bastos, Marco Pinto e João Xará e também ao Bruno Rodrigues por todo o apoio a nível pessoal, pela paciência e pelo companheirismo.

À Ana Cardoso, amiga incondicional, pela compreensão e disponibilidade.

À Ana Margarida Sousa e à Sofia Cardoso pelas palavras de apoio em momentos menos bons e por toda a preocupação.

À Ana Pontvianne por todo o apoio e disponibilidade para as burocracias.

A todos os amigos que mesmo longe me acompanharam de alguma forma, não podendo deixar de referir alguns deles, Andreia Freitas, Carlos Costa, Cátia Sousa, Eduardo Fernandes, Filipe Direito, Lara Fraga, Luís Monteiro Gonçalves, Pedro Magalhães, Ricardo Silva, Rúben Casal Ribeiro, Sílvio Monteiro, Tiago Correia e Vítor Oliveira.

Ao Ricardo, à Elizabete e à Alcinda Ferreira por sempre acreditarem e me darem força. À Ariana pela sua alegria contagiante e o seu sorriso inocente.

À minha tia, Eugénia Fonseca, pelas palavras sábias de apoio no momento certo e por me mostrar, com a sua coragem e força de vontade, que se acreditarmos em nós, tudo é possível.

À minha prima Sílvia Tavares, por todo o apoio nos maus momentos que fizeram parte desta etapa.

Por último, agradeço à minha família, em especial aos mais próximos, à minha irmã Sara, à minha avó Cremilda, à minha tia Maria e às pessoas mais importantes, os meus pais, por acreditarem em mim e por todo o apoio incondicional, pois sem eles não teria sido possível.

Resumo

O tema desenvolvido nesta dissertação está inserido num projeto, que em termos globais, visa o desenvolvimento de um processo inovador de valorização de banhos esgotados de decapagem da indústria de galvanização. Através da combinação de tecnologias de extração líquido-líquido com outras tecnologias, pretende-se recuperar o Zn, o Fe e o HCl de um efluente proveniente da Eurogalva, empresa especialista em galvanização por imersão a quente.

Inicialmente foi feita uma caracterização química/física do efluente, de forma a conhecer as quantidades presentes de Zinco, Ferro (II), Ferro (III), Cádmio e HCl. A composição típica do efluente a tratar é 60 g/L de HCl, 6 g/L de Zn e 150 g/L de Fe^{2+} . De seguida, o trabalho desenvolvido focou-se na extração do zinco a partir do efluente da Eurogalva, com tributílfosfato - TBP - (1ª etapa) e posterior recuperação do referido metal com ácido di(2-etilhexil) fosfórico - D2EHPA - (2ª etapa). Foram traçadas isotérmicas de extração e reextração tanto para o efluente da Eurogalva como para soluções sintéticas com características semelhantes em termos de concentração de Zinco e de ácido clorídrico, mas sem Ferro e outros metais contaminantes. Foi calculado o número de andares necessários através do diagrama de *McCabe-Thiele*, chegando-se à conclusão que para a extração com TBP, numa razão $\frac{Q_{aq}}{Q_{org}} = 3,5$ para extrair 99,2% de Zinco são necessários 2 andares enquanto que para uma razão $\frac{Q_{aq}}{Q_{org}} = 1$ é necessário apenas 1 andar. Foram ainda realizados ensaios com variação de pH e com diferentes fases orgânicas na 2ª Etapa deste projeto.

Analisando todos os resultados obtidos, pode concluir-se que o TBP extrai ácido em grandes quantidades o que faz com que a fase aquosa resultante da regeneração com água apresente um valor de pH muito baixo que não é favorável à etapa seguinte de recuperação com D2EHPA. Por esse motivo, após o final do plano de trabalhos, foram realizados contactos de extração com Alamine 308, uma amina terciária. Estes resultados permitem perceber que em termos de extração de HCl a Alamine 308 adequa-se melhor ao pretendido, pois extrai pouco ácido, transferindo assim pouco ácido também, na etapa de reextração, para a fase aquosa que posteriormente será tratada com o D2EHPA. Os resultados para a extração de zinco com esta amina são favoráveis e portanto esta será uma alternativa viável.

Palavras Chave (Tema):

Extração líquido-líquido, Recuperação de Zinco, Efluentes de Galvanização.

Abstract

The theme developed in this dissertation is inserted in a project, which in general, is to develop an innovative process for recovery of exhausted pickling baths from electroplating industry. By combining technologies, liquid-liquid extraction with other technologies, we intend to recover Zn, Fe and HCl from the effluent of Eurogalva, a company specialized in hot dip galvanizing.

Initially, we made a chemical/physical characterization of the effluent in order to know the quantities present of Zinc, Iron (II), Iron (III), Cadmium and HCl. The typical composition of the effluent to be treated is 60 g/L of HCl, 6 g/l Zn and 150 g/l Fe^{2+} . Then, the work focused on the extraction of zinc from the effluent from Eurogalva with TBP (Step 1) and subsequent recovery of that metal with D2EHPA (Step 2). Isotherms of the extraction and stripping were plotted for the effluent from Eurogalva and for solutions having similar characteristics in terms of concentration of zinc and hydrochloric acid but without Iron and other metals. We calculated the number of stages required by the *McCabe-Thiele* diagram, reaching the conclusion that for the extraction with TBP, a ratio $\frac{Q_{\text{aq}}}{Q_{\text{org}}} = 3,5$ to extract 99.2% zinc are needed, while for a reason $\frac{Q_{\text{aq}}}{Q_{\text{org}}} = 1$ is required only 1 stage. We also performed tests with varying pH and organic phases in Stage 2 of this project.

Upon analyzing the results, it can be concluded that the acid extraction with TBP is high which makes that the resulting aqueous phase of regeneration with water present a very low pH which is not favorable to the next step of recovery with D2EHPA. Therefore, after the end of the work plan, contacts have been made by extraction with Alamine 308, a tertiary amine. These results allow to realize that, in terms of HCl extraction, Alamine 308 is more suited because the extraction of acid is lower, thereby sending little acid in the stripping step, to the aqueous phase is subsequently treated with D2EHPA. The results for the extraction of zinc with this amine are favorable and therefore this is a viable alternative.

Índice

Índice de figuras	vi
Índice de tabelas.....	viii
1 Introdução.....	1
1.1 Enquadramento e Apresentação do Projeto	1
1.1.1 Trabalho realizado	2
1.2 Contributos do Trabalho.....	4
1.3 Organização da Tese	4
2 Estado da Arte	5
3 Descrição Técnica.....	8
3.1 Extração líquido-líquido	8
3.1.1 Aspetos de equilíbrio na extração	11
3.1.2 Representação Gráfica	17
3.1.3 Características do Solvente	19
4 Resultados e Discussão.....	22
4.1 Caracterização do efluente	22
4.2 Isotérmicas de extração	23
4.2.1 Isotérmicas de extração - Soluções Sintéticas	24
4.2.2 Isotérmicas de extração - Efluente da Eurogalva	26
4.3 Isotérmicas de reextração.....	30
4.4 Abordagem para a recuperação de Zinco - 2ª Etapa	34
4.5 Representação Gráfica	38
5 Conclusões	41
6 Avaliação do trabalho realizado.....	43
6.1 Objetivos Realizados	43
6.2 Outros Trabalhos Realizados.....	43
6.3 Limitações e Trabalho Futuro	47
6.4 Apreciação final	47

7	Bibliografia	48
Anexo 1	Reagentes, Equipamento e Técnicas Analíticas	50
1.1	Reagentes	50
1.2	Equipamento.....	50
1.3	Técnicas Analíticas	51
1.3.1	Determinação da concentração de metais por espectroscopia de chama de absorção atômica (15)	51
1.3.2	Titulação da acidez livre utilizando KI como agente redutor de Fe^{3+}	54
1.3.3	Titulação do ferro ferroso com dicromato de potássio.....	55
1.3.4	Técnica para determinação da concentração de Fe(III)	56
Anexo 2	Descrição de todos os resultados obtidos para os ensaios realizados.....	58

Índice de figuras

Figura 1 - Etapas do processo de galvanização por imersão a quente. Legenda: 1 - Desengorduramento, 2 - Lavagem em água, 3 - Decapagem química em ácido, 4 - Lavagem, 5 - Fluxagem, 6 - Pré-Secagem, 7 - Banho em Zinco fundido. (5)	1
Figura 2 - Esquema de um processo de extração líquido-líquido (14).	8
Figura 3 - Esquema geral de um processo de extração líquido-líquido	10
Figura 4 - Isotérmicas de extração para M^{n+}	13
Figura 5 - Efeito da razão A:O na extração líquido-líquido (15).	14
Figura 6 - Efeito da concentração de extractante na extração líquido-líquido (15).	15
Figura 7 - Efeito do número de oxidação do metal na razão de distribuição (15).	16
Figura 8 - Isotérmicas de extração. a) quando ocorrem elevadas razões de extração (mais favorável); b) comum (menos favorável); c) extração ineficiente (15).	18
Figura 9 - Diagrama de McCabe-Thiele (15).	19
Figura 10 - Efluente da Eurogalva (banho de decapagem) antes e depois da redução de Fe^{3+} a Fe^{2+} , respetivamente.	23
Figura 11 - Isotérmicas obtidas para a extração de zinco. Fase aquosa inicial: Sistema 1: $[HCl] = 14,2$, $[Zn] = 5,46$ g/L e $pH = -0,32$; Sistema 2: $[HCl] = 63,4$ g/L, $[Zn] = 5,20$ g/L e $pH = -0,45$. Fase orgânica: TBP - 100% (v/v) em ambos os sistemas.	26
Figura 12 - Isotérmicas obtidas para a extração de zinco. Fase aquosa inicial: Sistema 1: $[Zn] = 8,50$ g/L, $[HCl] = 58,3$ g/L, $[Fe^{2+}] = 152,2$ g/L e $pH = -0,86$; Sistema 2: $[Zn] = 3,20$ g/L, $[HCl] = 26,6$ g/L, $[Fe^{2+}] = 80,3$ g/L e $pH = -0,32$. Fase orgânica: TBP - 100% (v/v) em ambos os sistemas.	29
Figura 13 - Comparação das isotérmicas de extração. Sistema 1: Fase aquosa: Solução Sintética com $[Zn] = 5,20$ g/L, $[HCl] = 63,4$ g/L e $pH = -0,45$; Sistema 2: Fase aquosa: $[Zn] = 8,50$ g/L, $[HCl] = 58,3$ g/L, $[Fe^{2+}] = 152,2$ g/L e $pH = -0,86$; Fase orgânica: TBP - 100% em ambos os sistemas.	30
Figura 14 - Isotérmica de reextração do zinco. Fase aquosa: água; Fase orgânica: após scrubbing (Tabela 8) com $[Zn] = 24,3$ g/L, $[HCl] = 18,5$ g/L e TBP - 100% (v/v).	34
Figura 15 - Diagrama de McCabe Thiele para a extração de zinco a partir do efluente da Eurogalva com uma razão $Q_{aq}/Q_{org} = 3,5$. Fase aquosa: $[Zn] = 8,5$ g/L, $[HCl] = 58,3$ g/L, $[Fe^{2+}] = 152,2$ g/L e $pH = -0,86$; Fase orgânica: TBP - 100%.	39
Figura 16 - Diagrama de McCabe Thiele para a extração de zinco a partir do efluente da Eurogalva com uma razão $Q_{aq}/Q_{org} = 1$. Fase aquosa: $[Zn] = 8,5$ g/L, $[HCl] = 58,3$ g/L, $[Fe^{2+}] = 152,2$ g/L e $pH = -0,86$; Fase orgânica: TBP - 100%.	40

Figura 17 - Isotérmica obtida para a extração de zinco. Fase aquosa inicial: $[Zn] = 6,0 \text{ g/L}$; $[HCl] = 59,0 \text{ g/L}$; $[Fe^{2+}] = 154,1$; Fase orgânica: Alamine 308 - 20% (v/v), Isotridecanol - 20% (v/v) em SSD 70..... 45

Figura 18 - Diagrama de McCabe Thiele para a extração de zinco a partir do efluente da Eurogalva com uma razão $Q_{aq}Q_{org} = 1$. Fase aquosa: $[Zn] = 6,0 \text{ g/L}$, $[HCl] = 59,0 \text{ g/L}$, $[Fe^{2+}] = 154,2 \text{ g/L}$ e $pH = -1,1$; Fase orgânica: Alamine 308 - 20% (v/v), Isotridecanol - 20% (v/v) em SSD 70. 46

Índice de tabelas

Tabela 1 - Especificações para produção de zinco de elevada pureza e solução de eletrólito (15).....	9
Tabela 2 - Características dos efluentes.	22
Tabela 3 - Resultados da extração de zinco de uma solução sintética com 5,2 g/L de Zn, 63,4 g/L de HCl, pH = -0,45, com extractante TBP - 100% de acordo com diferentes razões de fases A:O.....	24
Tabela 4 - Resultados da extração de zinco de uma solução sintética com 5,46 g/L de Zn, 14,2 g/L de HCl, pH = -0,32, com extractante TBP - 100% de acordo com diferentes razões de fases A:O.....	25
Tabela 5 - Resultados da extração de zinco do efluente da Eurogalva com 8,5 g/L de Zn, 58,3 g/L de HCl, 152,2 g/L de Fe^{2+} e pH = -0,86 com extractante TBP - 100% de acordo com diferentes razões de fases A:O.	27
Tabela 6 - Resultados da extração de zinco do efluente da Eurogalva com 3,20 g/L de Zn, 26,6 g/L de HCl, 80,3 g/L de Fe^{2+} e neutralizada com NaOH até pH = -0,32 com extractante TBP - 100% de acordo com diferentes razões de fases A:O.....	28
Tabela 7 - Resultados da extração de zinco do efluente da Eurogalva com 6,30 g/L de Zn, 62,0 g/L de HCl, 149,4 g/L de Fe^{2+} e pH = -0,67 com extractante TBP - 100% numa razão de fases A:O de 5:1.....	31
Tabela 8 - Resultados obtidos para a etapa de scrubbing realizada antes dos contactos de reextração. Fase aquosa: água desionizada; Fase Orgânica: Fase orgânica obtida após extração (Tabela 7) com [Zn] = 25,8 g/L e [HCl] = 32,8 g/L.	32
Tabela 9 - Resultados da reextração de zinco. Fase aquosa: água; Fase orgânica: após scrubbing (Tabela 8) [Zn] = 24,3 g/L, [HCl] = 18,5 g/L e TBP - 100% (v/v) de acordo com diferentes razões de fases A:O.	33
Tabela 10 - Resultados obtidos para: - Extração de zinco do efluente da Eurogalva com [Zn] = 5,70 g/L, [HCl] = 57,1 g/L, [Fe^{2+}] = 149,4 g/L e pH = -0,98; - Scrubbing e Reextração, da fase orgânica obtida, com água.	35
Tabela 11 - Resultados obtidos para a recuperação de zinco do efluente da Eurogalva após extração com TBP, scrubbing e reextração com água - [Zn] = 10,0 g/L, [HCl] = 21,5 g/L e pH = 0,16 - numa razão de fases A:O de 1:1 com diversas fases orgânicas diferentes.	36
Tabela 12 - Resultados para a extração de zinco do efluente da Eurogalva após extração com TBP, scrubbing e reextração com água - [Zn] = 10,0 g/L e [HCl] = 21,5 g/L - para pH = 1, pH = 2 e pH = 3 com uma fase orgânica contendo D2EHPA - 10% (v/v) em SSD 70.	37
Tabela 13 - Resultados para a reextração de zinco. Fase aquosa: Solução aquosa com H_2SO_4 - 100g/L; Fase orgânica: D2EHPA (10%) em SSD 70, [Zn] = 21,8 g/L e [HCl] = 36,5 g/L.....	38

Tabela 14 - Resultados da extração de zinco. Fase aquosa: Efluente da Eurogalva com 6 g/L de Zn, 59,0 g/L de HCl, 154,1 g/L de Fe^{2+} e pH = -1,1; Fase orgânica: Alamine 308 - 20% (v/v), Isotridecanol - 20% (v/v) em SSD 70 de acordo com diferentes razões de fases A:O. 44

Tabela 15 - Isotérmica de reextração do zinco. Fase aquosa: água; Fase orgânica: Alamine 308 - 20% (v/v), Isotridecanol - 20% (v/v) em SSD 70 com [Zn] = 14,5 g/L, [HCL] = 20 g/L. 45

Notação e Glossário

D	Razão de distribuição de metal pelas fases aquosa e orgânica	
E	Percentagem de metal extraído	%
K_{eq}	Constante de equilíbrio	
Q	Caudal	L.min ⁻¹
V	Volume de fase aquosa	L
$\bar{V}$	Volume da fase orgânica	L
X	Concentração de soluto na fase aquosa	g.L ⁻¹
Y	Concentração de soluto na fase orgânica	g.L ⁻¹
pH	Medida de acidez ou basicidade	

Índices

i índice ou contador

Lista de Siglas

D2EHPA	Ácido di(2-etilhexil) fosfórico
JMT	Amina primária alifática
MQN	<i>Metalquímica del Nervion SA</i>
MZP	<i>Modified Zincex Process</i>
SSD 70	<i>ShellSOLD 70</i>
TBP	<i>Tributilfosfato</i>

1 Introdução

1.1 Enquadramento e Apresentação do Projeto

Este projeto foi desenvolvido no âmbito da unidade curricular Dissertação, do 5ºano do Mestrado Integrado em Engenharia Química da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto. Por sua vez, foi realizado no Instituto Superior Técnico da Universidade Técnica de Lisboa ao abrigo do programa Almeida Garrett.

O tema desenvolvido nesta Dissertação está inserido num projeto, que em termos globais, visa o desenvolvimento de um processo inovador de valorização de banhos esgotados de decapagem da indústria de galvanização. Através da combinação de tecnologias de extração líquido-líquido com outras tecnologias, pretende-se recuperar o Zn, o Fe e o HCl.

O efluente utilizado neste projeto provém da empresa Eurogalva, especialista em galvanização por imersão a quente.

A importância da galvanização prende-se com o facto de a corrosão ser responsável pela perda de 20% do ferro e aço no mundo. Através do processo de galvanização por imersão a quente consegue-se um aumento da vida útil dos materiais assim como a proteção dos mesmos nas mais adversas condições. Além disso, no fim de vida, o produto pode ser reciclado sem a libertação de ferrugem. A galvanização é utilizada em quase todos os setores da engenharia industrial, como sistemas de armazenamento, contentores, transportadores, tanques, andaimes, sistemas de ar condicionado e antenas de telecomunicações (1).

O processo completo de galvanização por imersão a quente passa por várias etapas, descritas na Figura 1.

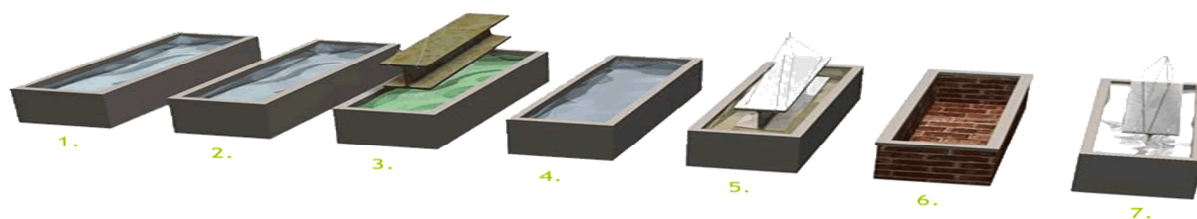


Figura 1 - Etapas do processo de galvanização por imersão a quente. Legenda: 1 - Desengorduramento, 2 - Lavagem em água, 3 - Decapagem química em ácido, 4 - Lavagem, 5 - Fluxagem, 6 - Pré-Secagem, 7 - Banho em Zinco fundido (2).

A primeira etapa deste processo, o desgorduramento, consiste num banho ácido para remoção de óleos, massas e outras gorduras, seguindo-se a lavagem em água para evitar a contaminação dos banhos seguintes. No ponto 3 da Figura 1, dá-se a decapagem química em ácido - banho em HCl - para remoção de óxidos e carepas, seguindo-se novamente uma etapa de lavagem (2). A fluxagem, ponto número 5 da Figura 1, consiste na preparação da superfície através de uma camada cristalizada impedindo a oxidação até à imersão no zinco fundido (3). Seguidamente, existe uma etapa de pré-secagem em estufa a 60°C de forma a vaporizar e aumentar o rendimento térmico. Por último, no ponto 7 da Figura 1, dá-se a imersão em Zinco fundido, a uma temperatura desde os 440°C até 460°C de forma a haver uma reação entre o Ferro e o Zinco que constituem o revestimento de proteção final. (2)

O banho de decapagem consiste numa solução ácida onde as peças a tratar são mergulhadas. Quando esse banho atinge concentrações de ≈ 60 g/L de HCl e acima dos 100 g/L de Fe^{2+} este passa a denominar-se de banho esgotado de decapagem, sendo este o efluente a tratar.

1.1.1 Trabalho realizado

De uma forma mais específica o trabalho desenvolvido focou-se na extração do Zinco, metal a ser recuperado. Além do Zinco, o efluente tratado possui outros metais como o Ferro (em grande quantidade), Níquel, Chumbo, Cádmio, alguns em quantidades tão pequenas, como por exemplo o Cádmio, que estão abaixo do limite de deteção.

Inicialmente foi feita uma caracterização química/física do efluente, de forma a conhecer a as quantidades presentes de Zinco, Ferro, Cádmio e ácido clorídrico.

A concentração de Zinco e Cádmio é determinada por espectroscopia de chama de absorção atómica enquanto que para determinar o teor em Ferro (Fe^{2+} e Fe^{3+}) e em HCl são utilizadas técnicas de titulação.

Para cada ensaio de extração realizado é analisada não só a fase aquosa no final do ensaio mas também a fase aquosa inicial, uma vez que as amostras de efluente recolhidas na Eurogalva podem ter pequenas variações no teor de metais e de ácido.

Depois de caracterizado o efluente, foram realizadas quatro curvas de extração de Zinco com o extractante Tributilfosfato (TBP), que é um extractante de solvatação.

As fases aquosas foram as seguintes:

- Solução sintética contendo 14,2 g/L de HCl e 5,46 g/L de Zn - sem Fe;
- Solução sintética contendo 63,4 g/L de HCl e 5,20 g/L de Zn - sem Fe;
- Efluente da Eurogalva após redução do Fe^{3+} a Fe^{2+} com pH = -0,86;

- Efluente da Eurogalva após redução do Fe^{3+} a Fe^{2+} e neutralizada com NaOH até pH = -0,32.¹

Estas curvas de extração permitem tirar algumas conclusões tais como a influência da presença de Ferro e do valor de pH na extração do zinco.

É de referir que o Fe^3 tem grande afinidade com o TBP e iria contaminar a fase de reextração em grandes quantidades, logo opta-se por reduzi-lo a Fe^{2+} . Ao reduzir o Fe^{3+} a Fe^{2+} garante-se que o ferro total não é praticamente extraído. Deve referir-se que a presença de ferro na fase aquosa que vai para a eletrólise diminui drasticamente o rendimento da mesma e ter atenção ao facto de o Fe^{2+} em meio fortemente ácido é facilmente oxidado a Fe^{3+} .

Após a extração com TBP foram realizados ensaios de reextração com vista a traçar a isotérmica da regeneração. Os ensaios de reextração foram realizados com água destilada.

Seguidamente, o regenerado obtido após extração com TBP (razão de fases A:O de 5:1) e reextração com água (razão de fases A:O de 1:2) foi contactado, numa razão de fases A:O de 1:1, com as seguintes fases orgânicas:

- Ácido di(2-etilhexil) fosfórico (D2EHPA) - 10% (v/v) em SSD 70;
- Cyanex - 10 % (v/v) em SSD 70;
- D2EHPA -10% (v/v) + JMT - 5% (v/v) em SSD 70;
- Cyanex - 10% (v/v) + JMT - 5% (v/v) em SSD 70;
- D2EHPA -10% (v/v) + Cyanex - 10% (v/v) em SSD 70.

O Ácido di(2-etilhexil) fosfórico (D2EHPA) é um extractante ácido com excelentes propriedades para a extração de zinco. O D2EHPA também tem grande afinidade para o Fe^{3+} , ou seja, novamente se verifica a necessidade da etapa de redução pois neste caso iria não só contaminar a fase orgânica como também saturar o D2EHPA.

O Ácido di(2,4,4-trimetilpentil) fosfínico (Cyanex 272), por sua vez, é também um extractante ácido que em estudos encontrados na bibliografia consultada mostrou uma boa recuperação para o zinco (4).

Outro extractante utilizado foi uma amina primária alifática - o azoto está ligado a um carbono terciário de um grupo alquilo ramificado - (JMT), que se insere no grupo dos extractantes básicos. A extração com aminas é fortemente dependente do pH (5).

Todos os extractantes referidos anteriormente foram utilizados em pequenas percentagens, sendo diluídos em ShellSol D70 (SSD 70). O SSD 70 é um diluente alifático, com elevada estabilidade (6).

¹ O pH foi neutralizado até ao valor de -0,32 pois este foi o valor lido, com o eléctrodo de pH, para a solução sintética com ≈ 10 g/L de HCl, sendo assim possível analisar o efeito da presença de Ferro.

Por fim, de forma a estudar o efeito do pH na recuperação do zinco, o regenerado resultante da extração com TBP (A:O = 5:1), *scrubbing* (A:O = 1:5) e posterior reextração com água (A:O = 1:2) foi neutralizado com NaOH até valores de pH = 1, pH = 2 e pH = 3 e foi contactado com uma fase orgânica contendo D2EHPA - 10% (v/v) em SSD 70 numa razão de fases A:O de 5:1. A reextração das fases orgânicas foi realizada com uma fase aquosa contendo H₂SO₄ - 100 g/L numa razão de fases A:O de 5:1.

1.2 Contributos do Trabalho

Desenvolvimento de processo tecnológico para a extração de zinco dos banhos esgotados de decapagem e concentração do mesmo em meio de sulfatos.

Estudo da minimização da co-extração de ferro.

1.3 Organização da Tese

A presente tese encontra-se dividida em seis capítulos.

No Capítulo 1, introdução, é feita uma breve descrição e apresentação do projeto desenvolvido.

O Capítulo 2 diz respeito ao estado da arte. São mencionadas soluções de estudos já realizados acerca da mesma temática e faz-se uma análise aos concorrentes diretos da empresa.

No Capítulo 3, é descrita a técnica de extração líquido-líquido assim como os aspetos relevantes da mesma.

No Capítulo 4, é onde são descritos e discutidos todos os resultados obtidos.

No Capítulo 5 são apresentadas as principais conclusões do projeto.

Por último, no Capítulo 6 faz-se uma análise e avaliação de todo o trabalho realizado e apresentam-se propostas para um trabalho futuro.

2 Estado da Arte

A extração líquido-líquido é uma operação unitária de grande implementação na indústria química. Tem um vasto campo de aplicação que vai desde a indústria petrolífera, onde se separam compostos aromáticos dos alifáticos, até à indústria farmacêutica em que se separa a penicilina das misturas altamente complexas em que esta normalmente se encontra (7).

A extração líquido - líquido é também designada de extração por solventes e envolve a distribuição do soluto entre duas fases de líquidos imiscíveis, uma fase aquosa que contém o soluto a extrair, e uma fase orgânica, também chamada solvente, que irá necessariamente interatuar com o soluto (8).

Nesta tecnologia, o metal em questão é separado da fase aquosa através do contacto desta com uma fase orgânica imiscível ou parcialmente miscível. O metal de interesse apresenta maior afinidade para a fase orgânica, em função de condições operatórias específicas que favoreçam a transferência deste metal da fase aquosa para a fase orgânica. A fase orgânica é constituída pelo extractante, diluente e modificador. O extractante é uma espécie ativa responsável pela remoção do metal da fase aquosa, mediante uma reação química entre o metal e o extractante (8).

Pode, ainda, dizer-se que esta operação unitária surgiu como verdadeira alternativa a outras técnicas separativas, como por exemplo a destilação e a evaporação, por as mesmas requererem elevados consumos de energia (8).

Nos últimos 30/40 anos, esta técnica tem vindo, também, a ser largamente implantada na metalurgia extrativa para recuperação dos metais existentes na fase aquosa resultante da lixiviação de minérios e concentrados. Até então a aplicação dessa técnica separativa a uma escala industrial cingia-se à indústria nuclear (obtenção de urânio) e à recuperação de metais menos comuns como por exemplo o zircónio, o háfnio, nióbio e tântalo. A razão de tal facto era o reduzido número de reagentes seletivos (extractantes) existentes no mercado (8).

Foi na década de 60 com o aparecimento de reagentes seletivos para o cobre que a extração líquido-líquido se revelou uma alternativa economicamente viável para competir com processos clássicos na produção de cobre metálico, como seja com a cementação. O aparecimento de novos extractantes permitiu estender a aplicação da extração líquido-líquido à recuperação de diversos iões metálicos tais como o níquel, o cobalto, o zinco, o urânio, o molibdénio, o vanádio, as terras raras, o índio, o gálio e o germânio. A possibilidade de implementar uma etapa de extração numa metalurgia extrativa veio permitir tratar os concentrados metálicos por via hidrometalúrgica em substituição da via pirometalúrgica (8).

Enquanto a extração por via física com solventes parcialmente miscíveis pode ser poluente, pois o refinado irá conter algum solvente, a extração com solventes imiscíveis é uma tecnologia com grande futuro no tratamento de efluentes industriais, uma vez que irá permitir remover e recuperar solutos metálicos ou orgânicos, quer sejam tóxicos ou valiosos.

Neste projeto em específico, o principal objetivo é a extração de zinco.

O Zinco é um elemento químico, de símbolo Zn, descoberto pelo alemão Andreas Marggrafem em 1746 cujo número e massa atômica são respetivamente 30 e 65,39. À temperatura ambiente, o Zinco encontra-se no estado sólido. O ponto de fusão deste elemento dá-se aos 419,53 °C. A principal aplicação do Zinco - cerca de 50% do consumo anual é aplicado na galvanização do aço ou ferro (fundido) de forma a protegê-los da corrosão. Pode também ser utilizado em protetores solares, em forma de óxido, pois cria uma barreira para a radiação solar. O Zinco é um elemento essencial para a saúde humana: intervém no metabolismo de proteínas e ácidos nucleicos, estimula a atividade de mais de 100 enzimas, colabora no bom funcionamento do sistema imunológico, é necessário para a cicatrização de feridas e queimaduras, intervém nas perceções do sabor e olfato e na síntese de DNA (9).

Atualmente, a galvanização é a técnica mais usada para evitar a corrosão e desgaste dos vários tipos de aço, principalmente na indústria automóvel, onde mais de 50% dos carros são revestidos por metais (10).

Um novo processo para recuperar zinco foi desenvolvido em Espanha por *Tecnicas Reunidas SA* e *Metalquímica del Nervion SA* (MQN) denominado “Zincex” (11).

O grande avanço deste processo é a capacidade de tratamento que permite recuperar o zinco mesmo na presença de impurezas em quantidades significativas. O “Zincex” original foi desenvolvido para recuperar zinco a partir de matérias-primas primárias e secundárias utilizando para isso dois circuitos de extração - aniónico (meio clorídrico) e catiónico. Mais tarde, e também devido à sua complexidade este processo sofreu uma atualização de forma a recuperar zinco também a partir de soluções clorídricas. A este novo processo dá-se o nome de “*Modified Zincex Process*” (MZP) (12).

A viabilidade tecnológica, ambiental e económica deste processo no tratamento de resíduos provenientes da indústria de galvanização foi demonstrada em 1991-1992 através de um projeto financiado pela Comissão da União Europeia (12).

Desde então os estudos nesta área foram continuando, e em 2008 a separação de zinco do ferro nos banhos de decapagem, produzidos pela indústria de galvanização a quente, foi estudada contactando um efluente industrial com uma solução orgânica contendo 90% (v/v) de TBP dissolvido em Exxsol D-100, hidrocarboneto desaromatizado (13). Este estudo mostra

que o TBP separa seletivamente o zinco do ferro de soluções ácidas. Testes efetuados à escala piloto indicam que este é um método realizável de forma a recuperar zinco e ferro para reutilizar (14).

O contacto do efluente com TBP permite então extrair seletivamente os complexos neutros de zinco (clorocomplexos). Após uma regeneração com água é expectável a obtenção de uma solução de cloreto de zinco com baixo teor em ácido clorídrico.

Outros trabalhos de pesquisa revelam que a partir da solução obtida após a extração com TBP é possível extrair seletivamente o zinco utilizando um extractante ácido, por exemplo o ácido di(2-etilhexil) fosfórico (D2EHPA) que permite extrair o zinco de uma solução contendo outros metais de transição como Cobre, Cobalto, Níquel e outros (15).

3 Descrição Técnica

3.1 Extração líquido-líquido

O objetivo de um processo de extração pode ser a remoção de um componente (soluto) de uma determinada mistura porque esse componente é a substância que se pretende recuperar, ou porque esse componente é um contaminante da corrente que está a ser tratada. No caso de extração de solutos de soluções líquidas, como já foi referido, é essencial que o solvente e a solução sejam total ou parcialmente imiscíveis (16).

A Figura 2 representa esquematicamente um processo de extração líquido-líquido. Neste tipo de processos há no mínimo três componentes, o solvente, designado por C, o soluto, designado por A, e o diluente, designado por B, que é o componente com o qual o soluto se encontra inicialmente misturado (16).

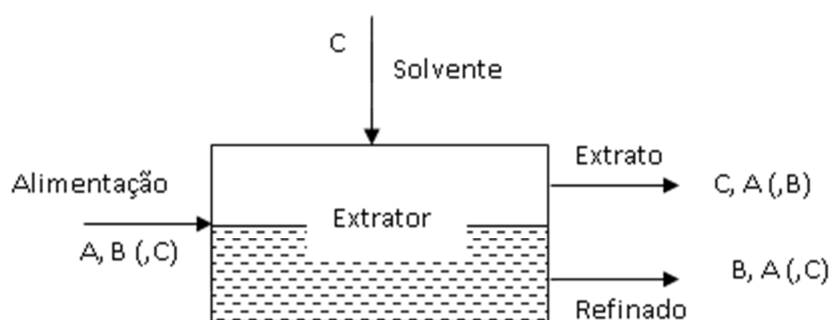


Figura 2 - Esquema de um processo de extração líquido-líquido (16).

Por volta de 1940 foi pela primeira vez utilizada em hidrometalurgia a extração líquido-líquido para recuperação de urânio a partir de soluções nítricas. O extractante usado foi o éter dietílico, no entanto foi substituído pelo TBP. Mais tarde, em 1950, foram aplicados processos de extração líquido-líquido a soluções sulfúricas, também para recuperação de urânio, embora os extractantes usados fossem alquilaminas e o D2EHPA. Foi então a partir de 1960 que este processo começou a ser utilizado em larga escala, após o desenvolvimento dos extractantes e a sua aplicação, até se atingir o ponto em que se encontra atualmente, em que existe um número elevado de extractantes aplicáveis em hidrometalurgia (7).

As dificuldades existentes nos processos de recuperação de zinco, prendem-se com o facto das especificações necessárias à produção de zinco metálico de elevada pureza serem muito restritas no que diz respeito à presença de impurezas. Na Tabela 1 são apresentadas algumas dessas especificações (17).

Tabela 1 - Especificações para produção de zinco de elevada pureza e solução de eletrólito (7).

Concentrações permitidas			Concentrações permitidas		
Elemento	Eletrólito (mg/L)	Cátodo de Zn (%)	Elemento	Eletrólito (mg/L)	Cátodo de Zn (%)
Zn	>90000	99,995	Pb	-	0,0015
Mn	2000	-	Cu	-	0,001
Cd	<0,05	0,0015	Se	<0,1	-
Co	<0,05	-	Cl	<100	-
Ni	<0,05	-	F	<20	-
Sb	<0,02	-	Sn	-	0,001
Ge	<0,02	-	Al	-	0,001
Fe	<5,0	0,001			

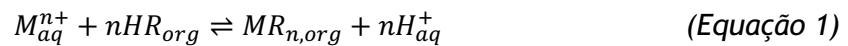
Devido a vários avanços tecnológicos tanto na escolha dos extractantes como no conhecimento químico do processo, a extração líquido-líquido apresenta vantagens únicas como a possibilidade de utilização de solventes seletivos, o controlo de pH, força iónica e temperatura.

Num processo de extração líquido-líquido identificam-se cinco etapas distintas: o pré-tratamento do solvente (extractante, modificador e diluente), a extração, a reextração de impurezas (*scrubbing*), a reextração ou regeneração (*stripping*) e finalmente a lavagem do solvente (8).

Após a extração e antes da regeneração é muitas vezes necessário efetuar a purificação do solvente. Esta operação consiste em contactar o solvente com uma solução adequada (água, solução ácida ou básica diluída) com o intuito de remover metais contaminantes que tenham sido co-extraídos com o metal de interesse - *scrubbing* (8).

Com a etapa de reextração pretende-se transferir o soluto para uma fase aquosa que possa ser tratada (por ex. por eletrólise ou precipitação) com vista à obtenção do soluto puro. É desejável que o teor de soluto nesta fase seja maior que a concentração do mesmo na solução inicial e que a solução regenerante contenha apenas o soluto pretendido. Quando se recorre aos ácidos organofosfóricos, ácidos carboxílicos ou a agentes quelantes como as hidroxioximas para extrair metais de fases aquosas (pH - 0,5 a 4, dependendo do tipo de ião, do meio e até do próprio extractante) é usual utilizar-se como regenerantes soluções concentradas de ácidos (ex: ácido sulfúrico 1-2,5 M) (8).

A extração por via química pode ser representada pela estequiometria de uma reação. Assim, por exemplo, a extração de íons metálicos (M^{n+}) com um extractante catiónico pode ser representada da seguinte forma:



em que HR representa a molécula de extractante e MR_n o complexo resultante da reação metal - extractante (8).

Na fase de extração o metal, M, é transferido da fase aquosa para a fase orgânica por reação com o extractante HR dando origem a um complexo MR_n , o que requer uma deslocação do equilíbrio para a direita. Na fase de reextração, o metal na forma de complexo MR é transferido da fase orgânica para a fase aquosa, ou seja, ocorre o inverso, sendo o equilíbrio deslocado para a esquerda (7).

Na Figura 3 está representado de uma forma geral um processo de extração líquido-líquido.

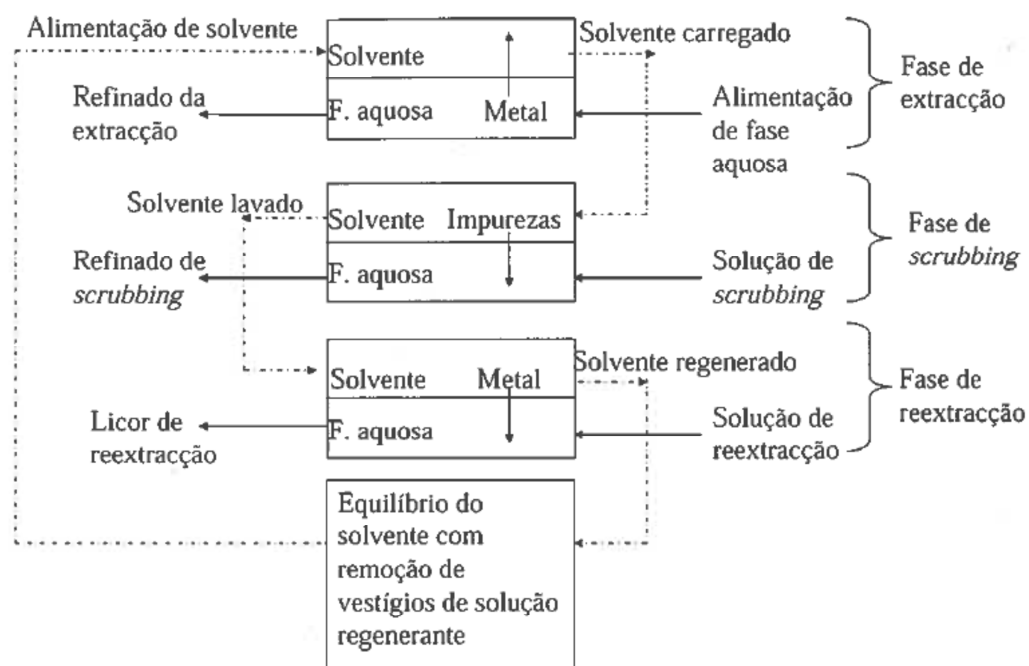


Figura 3 - Esquema geral de um processo de extração líquido-líquido (7).

Analisando a figura anterior verifica-se que a fase aquosa (contendo o metal) e a fase orgânica são alimentadas em contra-corrente. Nesta fase, denominada de extração, o metal é transferido para a fase orgânica. O refinado resultante desta extração é separado para

posterior tratamento com vista à recuperação de outros metais. O solvente carregado, por sua vez, é submetido a uma etapa de *scrubbing* para remoção de impurezas e o refinado obtido nesta etapa é realimentado ao processo. Nenhum extractante é específico apenas para um metal, logo a co-extração de outros metais pode ocorrer. A terceira e última fase do processo denomina-se reextração, onde o metal é transferido da fase orgânica para uma fase aquosa, que normalmente é uma solução contendo o sal do metal em causa, que posteriormente é sujeita a um tratamento para a produção do metal. O solvente regenerado com ácido sulfúrico pode ser então novamente usado na fase de extração. Deve ainda referir-se que cada uma das fases descritas pode exigir mais do que um contacto (7).

3.1.1 Aspetos de equilíbrio na extração

Na extração com reação química, como já foi referido, o processo pode ser representado pela estequiometria de uma reação.

Em termos gerais é possível concluir, através dos mecanismos de extração, que a extração de um metal depende do pH de equilíbrio da fase aquosa, principalmente nos extractantes catiónicos. A extração do metal diminui com o aumento da concentração de H^+ , ou seja com a descida dos valores de pH. A extração depende também de outro fator não visível através da equação geral que a descreve, que é o tipo de extractante usado, ou seja do complexo metal-extractante formado.

Pode assim definir-se a capacidade do solvente como sendo a concentração máxima do soluto que é possível atingir no solvente, quando o extractante está completamente saturado (7).

A razão de distribuição do metal pelas fases aquosa e orgânica, D , pode ser representada pela Equação 2:

$$D = \frac{\text{Concentração de metal na fase orgânica}}{\text{Concentração de metal na fase aquosa}} \quad (\text{Equação 2})$$

A constante de equilíbrio da extração para um extractante catiónico é então dada pela expressão:

$$K_{eq} = \frac{[MA_n] \times [H^+]^n}{[M^{n+}] \times [HA]^n} \quad (\text{Equação 3})$$

Tendo em conta a equação 2, pode reorganizar-se a equação 3:

$$K_{eq} = D \left(\frac{[H^+]}{[HA]} \right)^n \quad (\text{Equação 4})$$

Aplicando logaritmos à equação 4 e escrevendo-a em ordem a D obtém-se:

$$\log(D) = \log(K_{eq}) + n \log([HA]) - n \log([H^+]) \quad (\text{Equação 5})$$

Nos casos em que os volumes da fase orgânica e da fase aquosa são iguais e em que 50% do metal é extraído para a fase orgânica, $D = 1$, logo:

$$-\log[H^+] = pH = -\frac{1}{n} \log(K_{eq}) - \log([HA]) \quad (\text{Equação 6})$$

O pH desta equação é denominado $pH_{\frac{1}{2}}$.

Neste tipo de sistemas a concentração atingida na fase orgânica depende das condições iniciais da fase aquosa, concentração de soluto e pH. As condições de equilíbrio numa extração dependem de três parâmetros, concentração de soluto na fase orgânica, y , concentração de soluto na fase aquosa, x , e pH, pelo que é necessário uma representação gráfica tridimensional. Quando se utiliza o plano cartesiano para representar dados de equilíbrio a curva obtida é específica para aquela composição de fase aquosa inicial uma vez que $y = f(x, H^+)$. Contudo desde que o equilíbrio seja definido para uma fase aquosa com uma fase orgânica determinada, o sistema de equilíbrio fica a duas dimensões pois para estas condições $y = f(x)$ uma vez que, conhecendo x , conhece-se automaticamente H^+ .

Na Figura 4 apresentam-se duas curvas de equilíbrio típicas da extração. A curva A corresponde a uma extração muito eficiente e a curva B a uma extração menos eficiente, neste caso não é viável recuperar todo o soluto.

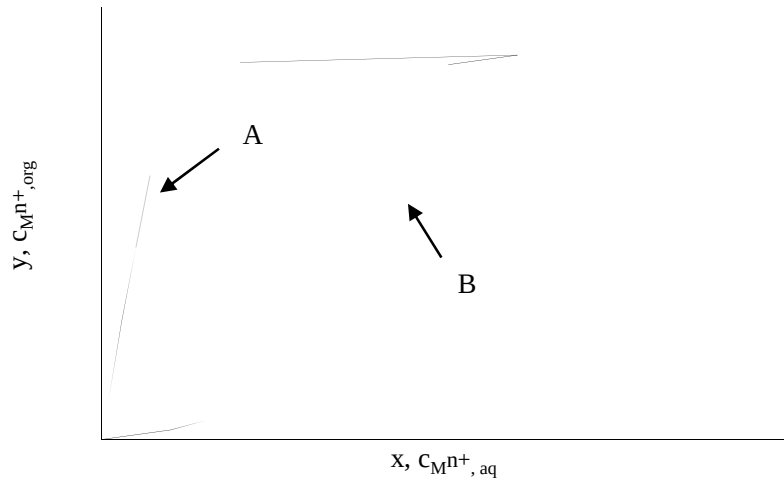


Figura 4 - Isotérmicas de extração para M^{n+} .

Por outro lado, a percentagem de metal extraído, E , depende da razão aquoso/orgânico e é definida pela Equação 7:

$$E = \frac{100D}{D + \left(\frac{V}{\bar{V}}\right)} \quad (\text{Equação 7})$$

onde V e $\bar{V}$ são referentes aos volumes de fase aquosa e de fase orgânica, respetivamente.

Convém salientar que o parâmetro D é uma medida de eficiência do extractante e apenas se podem fazer comparações quando as condições operatórias dos sistemas a comparar são idênticas. Sem indicação das condições operatórias este parâmetro perde o significado (18).

i. Razão de fases aquosa/orgânica (A:O)

Assumindo que se mantém a mesma concentração de metal na fase aquosa, a mesma concentração de extractante na fase orgânica e o mesmo pH, o efeito da razão de fases aquosa/orgânica pode ser visualizado na Figura 5.

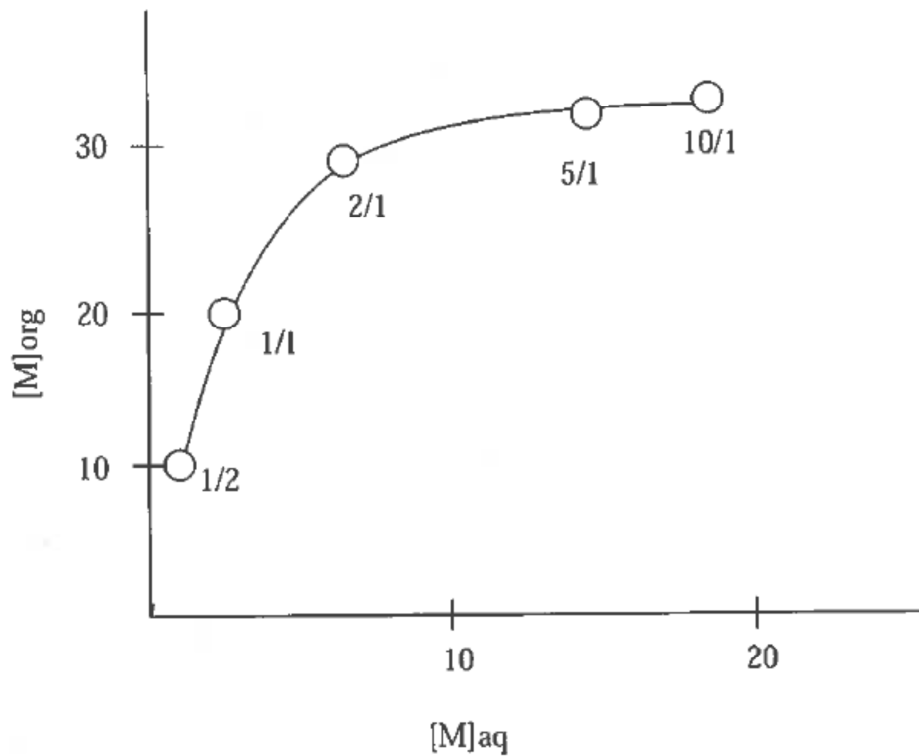


Figura 5 - Efeito da razão A:O na extração líquido-líquido (7).

ii. Concentração do extractante

Analisando o efeito da concentração de extractante numa fase aquosa com uma dada concentração de metal, pode verificar-se que o aumento da concentração de extractante implica um aumento da razão de distribuição. Uma vez que a curva de distribuição do metal é função do pH, à medida que a concentração de extractante aumenta a curva será deslocada para valores de pH inferiores. Na Figura 6 pode ver-se o efeito do aumento da concentração de extractante (7).

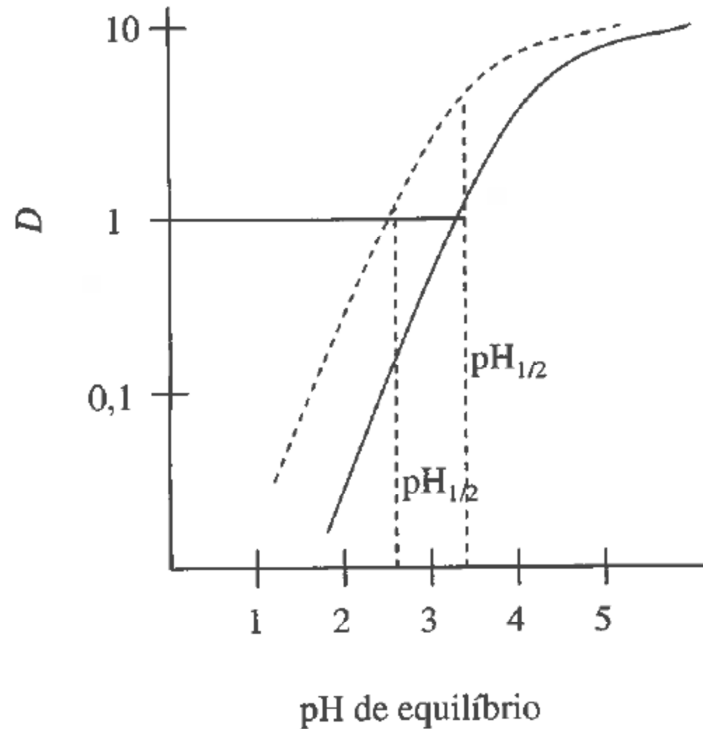
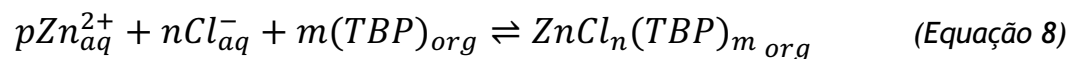


Figura 6 - Efeito da concentração de extractante na extração líquido-líquido (7).

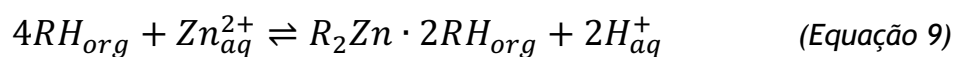
Como já foi referido anteriormente, os extractantes utilizados neste trabalho foram principalmente o TBP, extractante de solvatação (tributilfosfato) e o D2EHPA (ácido di(2-etilhexil) fosfórico), extractante catiónico. Tratando-se de dois tipos de extractantes diferentes, é fácil depreender que os mecanismos de extração dos mesmos também são diferentes.

O mecanismo de extração de zinco com TBP é descrito pela seguinte equação (17):



Os complexos formados são geralmente tetraédricos, com uma estequiometria $ZnCl_2(TBP)_2$ embora a formação de $ZnCl_2(TBP)_3$ também se verifique.

Por sua vez, o mecanismo de extração do zinco com D2EHPA é descrito pela Equação 9 (19):



iii. Efeito do pH

Durante um processo de extração de um metal, há libertação de iões H^+ por parte do extractante. Quanto mais elevado for o pH de equilíbrio menor será a concentração de extractante necessária para se atingir determinada percentagem de extração.

Também se verifica que a razão de distribuição aumenta à medida que o pH aumenta, no entanto este parâmetro depende também do número de oxidação, n , do metal a extrair (7).

Na Figura 7 é representado graficamente o referido efeito na razão de distribuição.

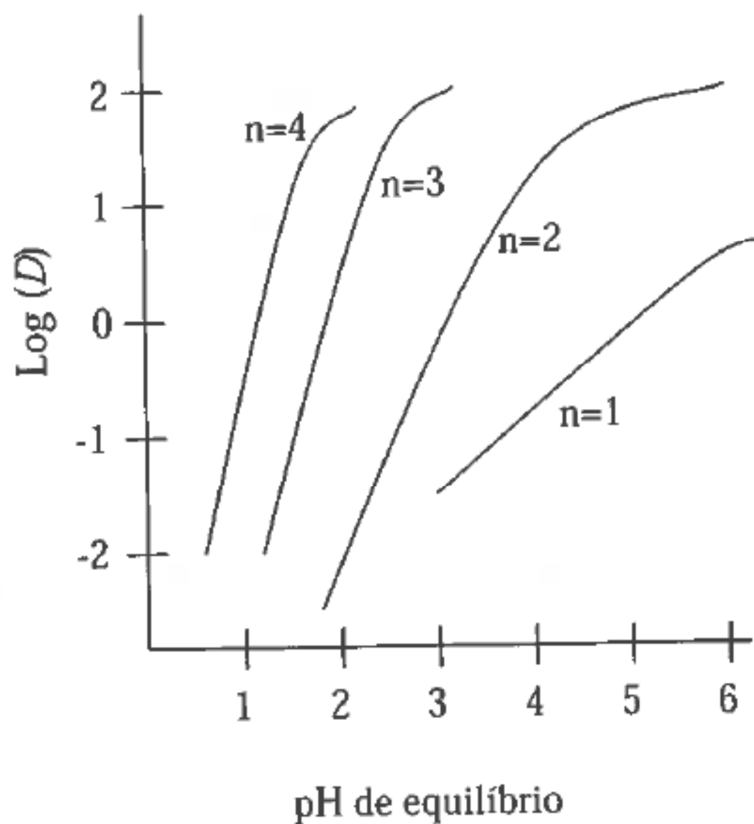


Figura 7 - Efeito do número de oxidação do metal na razão de distribuição (7).

O pH é uma variável muito importante nos processos de extração líquido-líquido. Um pH demasiado elevado pode levar à ocorrência de hidrólise do metal, no entanto um pH demasiado baixo pode resultar na formação de complexos de espécies metálicas que não são possíveis de extrair.

iv. Composição da fase aquosa

Como seria de esperar, a composição da fase aquosa afeta a extração de um determinado metal. O tipo de espécies aniónicas e a sua concentração na fase aquosa são os principais motivos de preocupação. Isto deve-se ao facto de o metal poder formar complexos mais estáveis na fase aquosa do que com o extractante, o que impossibilita a extração do mesmo.

A formação destes complexos, não extratáveis, depende do tipo de anião na fase aquosa e da sua concentração. No entanto este é um dos motivos por muitas vezes a extração de metais existentes em soluções sintéticas diferir da extração do mesmo em soluções reais (7).

3.1.2 Representação Gráfica

Em extração líquido-líquido existem duas formas gráficas normalmente usadas para representação dos resultados, sendo as curvas de distribuição e os diagramas de *McCabe-Thiele*.

i. Curvas de distribuição

Uma forma de apresentação passa por representar a variação da concentração do metal na fase orgânica *versus* a variação da concentração do metal na fase aquosa. As linhas obtidas são denominadas de isotérmicas de equilíbrio. Na Figura 8 podem ver-se os três tipos de isotérmicas existentes.

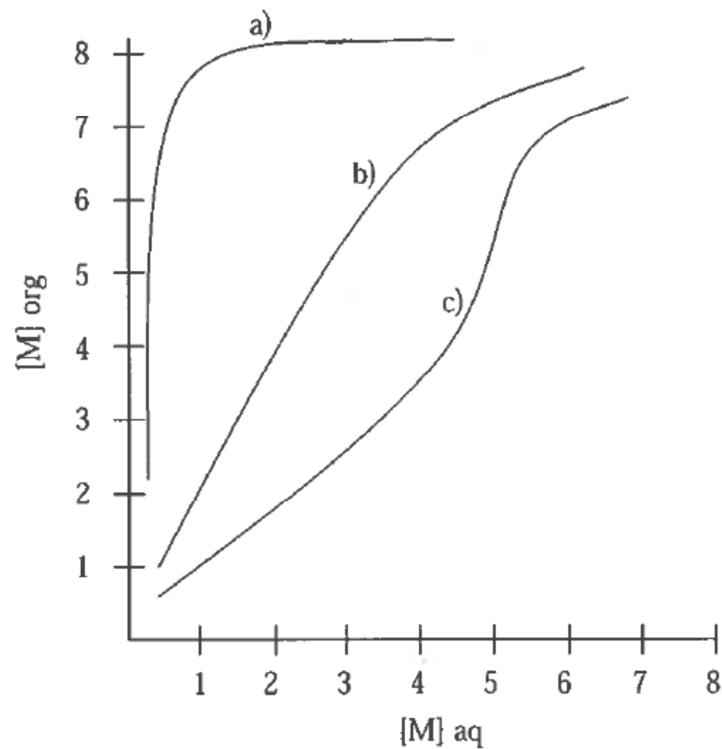


Figura 8 - Isotérmicas de extração. a) quando ocorrem elevadas razões de extração (mais favorável); b) comum (menos favorável); c) extração ineficiente (7).

Todas as linhas tendem para um limite que corresponde à capacidade do solvente nas condições usadas para a determinação das curvas (7).

ii. Diagrama de McCabe-Thiele

Este tipo de diagrama permite prever o número de andares necessários, em contra-corrente, para a extração de um metal. É representada a isotérmica de equilíbrio e a linha de operação (representação gráfica do balanço de massa do sistema) e de seguida são traçados andares que determinam o número de andares teórico necessário. Na Figura 9 apresenta-se um esquema que permite observar o procedimento acima descrito.

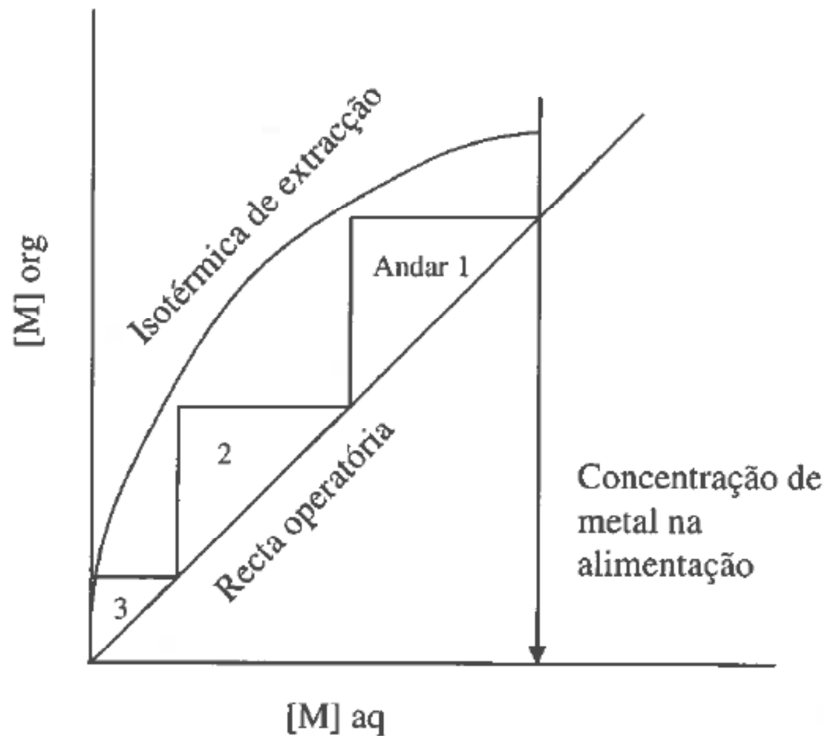


Figura 9 - Diagrama de McCabe-Thiele (7).

3.1.3 Características do Solvente

Num processo de extração adiciona-se um solvente a uma solução líquida ou a um sólido para extrair um, ou mais, dos componentes da mistura. Neste processo o agente de separação é o solvente que tem que ser total ou parcialmente imiscível com a mistura a tratar, de modo a formarem-se duas fases, e assim se conseguir a separação desejada (16).

O solvente é a mistura formada pelo extractante, pelo diluente e algumas vezes pelo modificador.

- i. **Extractante** - reage com o soluto pretendido e deverá possuir as seguintes características (20):
 - Especificidade absoluta;
 - Estabilidade química (não se degradar facilmente);
 - Permitir uma rápida separação das fases;
 - Baixa solubilidade na fase aquosa;
 - Elevada solubilidade no diluente;
 - Elevada capacidade de carga para o metal;
 - Ser facilmente separável do metal saturado;

- Baixa viscosidade;
- Baixo custo;
- Não ser tóxico, inflamável ou volátil;
- Não formar emulsões.

ii. **Diluyente** - é a substância orgânica na qual o extractante e o modificador são dissolvidos para formar o solvente. São normalmente utilizados com o intuito de (7), (20):

- Diminuir a viscosidade do extractante e facilitar o contacto entre as fases;
- Aumentar as propriedades de dispersão e coalescência do extractante;
- Diminuir a tendência de formação de emulsões;
- Formar a concentração de extractante desejada.

Deve apresentar as seguintes características:

- Ser solúvel com o extractante e o modificador;
- Baixo custo;
- Ser quimicamente estável numa ampla gama de condições operatórias;
- Ter um ponto de ebulição elevado e baixa volatilidade;
- Ser insolúvel na fase aquosa;
- Ter baixa tensão superficial;
- Permitir elevadas solubilidades para o metal extraído com vista a evitar a formação de terceira fase.

iii. **Modificador** - é um composto orgânico que ao ser adicionado altera o comportamento do extractante no que diz respeito à formação de uma terceira fase, pois este é essencialmente um problema de solubilidade. Normalmente é um álcool de cadeia longa como por exemplo o isodecanol, o isotridecanol e o 2-octanol e é adicionado, quando o diluyente não consegue resolver os problemas de solubilidade, para aumentar a coalescência do sistema.

Deve apresentar as seguintes características (7):

- Ser solúvel na fase orgânica;
- Ser insolúvel na fase aquosa;
- Ter baixo custo.

4 Resultados e Discussão

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos para a extração e reextração de zinco. Deve ser referido o facto de que todos os contactos de extração e reextração tiveram a duração de 45 minutos de forma a garantir que se atinge o equilíbrio.

Por outro lado todos os resultados apresentados para o efluente da Eurogalva referem-se à solução após redução do Fe^{3+} a Fe^{2+} .

4.1 Caracterização do efluente

Durante todo o trabalho foi utilizado um efluente proveniente da Eurogalva, empresa especialista em galvanização por imersão a quente. De forma a conhecer as características do efluente antes de iniciar o trabalho propriamente dito, foram realizadas algumas análises, nomeadamente ao HCl, Fe^{3+} , Fe^{2+} , Cd e Zn. Todas as análises foram realizadas de acordo com técnicas fornecidas pelo laboratório do Instituto Superior Técnico que estão descritas no Anexo 1.

O efluente utilizado foi o chamado banho de decapagem, no entanto, no laboratório existem também amostras do banho de *stripping*.

Na Tabela 2 são apresentadas as características de ambos os banhos.

Tabela 2 - Características dos efluentes.

Amostra	[Zn] (g/L)	[HCl] (g/L)	[Fe^{2+}] (g/L)	[Fe^{3+}] (g/L)	pH
Banho de decapagem	6,0	60,0	100,0	1,5	-0,86
Banho de <i>stripping</i>	40	30,0	140,0	4,0	-0,40

As concentrações de Cd e Zn foram obtidas através da técnica de espectroscopia de chama de absorção atómica, enquanto que as concentrações de HCl, Fe^{3+} e Fe^{2+} foram determinadas através de várias técnicas de titulação.

Primeiramente o efluente é filtrado, devido à presença de alguns sólidos nas amostras enviadas para o laboratório e como já foi referido anteriormente, no Capítulo 3, o efluente da Eurogalva contém Fe^{3+} , que é indesejável neste processo de extração, e por isso antes de

qualquer contacto de extração é também realizada uma redução desse Fe^{3+} a Fe^{2+} através da adição de ferro em pó na quantidade estequiométrica necessária (0,6 g de ferro em pó para cada 100 mL de efluente).

Na Figura 10 pode ver-se o aspeto do efluente antes e depois da redução efetuada ao Fe^{3+} .



Figura 10 - Efluente da Eurogalva (banho de decapagem) antes e depois da redução de Fe^{3+} a Fe^{2+} , respetivamente.

4.2 Isotérmicas de extração

Após a caracterização do efluente procedeu-se à recuperação do zinco por extração líquido-líquido.

De acordo com a bibliografia consultada a extração de zinco deve ser efetuada a um valor de pH nunca inferior a 1,5, para garantir assim uma extração eficiente. É também conhecido o facto de outros metais poderem influenciar negativamente a extração de zinco e por isso efetuaram-se contactos de extração para as seguintes soluções:

- Solução sintética contendo 63,4 g/L de HCl, 5,2 g/L de Zn e um pH = -0,45 - sem Ferro;
- Solução sintética contendo 14,2 g/L de HCl, 5,5 g/L de Zn e um pH = - 0,32 - sem Ferro;

- Efluente da Eurogalva após redução do Fe^{3+} a Fe^{2+} com $\text{pH} = -0,86$;
- Efluente da Eurogalva após redução do Fe^{3+} a Fe^{2+} e neutralizado com NaOH até $\text{pH} = -0,32$.

É de referir que os ensaios para cada uma das soluções foram realizados nas mesmas condições operatórias. Foram efetuados contactos em várias razões de fases A:O utilizando em todas elas, como fase orgânica, o extractante de solvatação TBP a 100%, que foi saturado com água numa razão de fases A:O de 1:1 durante 15 minutos antes de todos os contactos efetuados para evitar a extração de água da fase aquosa.

4.2.1 Isotérmicas de extração - Soluções Sintéticas

Os resultados obtidos, após os contactos de extração das soluções sintéticas com o TBP, em termos da concentração de zinco na fase aquosa e na fase orgânica assim como os respetivos valores de pH são apresentados nas Tabela 3 e Tabela 4.

Tabela 3 - Resultados da extração de zinco de uma solução sintética com 5,2 g/L de Zn, 63,4 g/L de HCl, $\text{pH} = -0,45$, com extractante TBP - 100% de acordo com diferentes razões de fases A:O.

Fase aquosa	Fase Orgânica	A:O	$[\text{Zn}]_{\text{aq}}$ (g/L)	$[\text{Zn}]_{\text{org}}$ (g/L)	pH	Extração (%)
Solução sintética [Zn] = 5,2 g/L [HCl] = 63,4 g/L pH = -0,45	TBP - 100%	5:1	1,95	16,3	-0,37	62,5
		3:1	1,07	12,4	-0,34	79,4
		2:1	0,55	9,30	-0,30	89,4
		1:1	0,21	4,99	-0,25	96,0
		1:2	0,10	2,55	-0,12	98,0
		1:5	0,04	1,03	-0,04	99,2

Tabela 4 - Resultados da extração de zinco de uma solução sintética com 5,46 g/L de Zn, 14,2 g/L de HCl, pH = -0,32, com extractante TBP - 100% de acordo com diferentes razões de fases A:O.

Fase aquosa	Fase Orgânica	A:O	[Zn] _{aq} (g/L)	[Zn] _{org} (g/L)	pH	Extração (%)
Solução sintética [Zn] = 5,46 g/L [HCl] = 14,2 g/L pH = -0,32	TBP - 100%	5:1	2,60	14,3	-0,08	52,4
		3:1	1,66	11,4	-0,06	69,6
		2:1	1,14	8,7	-0,04	79,1
		1:1	0,62	4,8	0,07	88,7
		1:2	0,31	2,6	0,14	94,3
		1:5	0,15	1,1	0,35	97,3

Como se pode verificar pela análise das tabelas anteriores a percentagem de extração de zinco aumenta em ambos os casos com a diminuição da razão de fases A:O, tal como acontece com os valores de pH. É de realçar que o máximo que se consegue concentrar de zinco na fase orgânica, no sistema apresentado na Tabela 4 é 14,3 g/L enquanto no sistema apresentado na Tabela 3 atinge-se o valor de 16,3 g/L para a mesma razão de fases.

Na Figura 11 podem observar-se as isotérmicas obtidas para os dois sistemas e assim ter uma melhor perspectiva do comportamento de cada um deles.

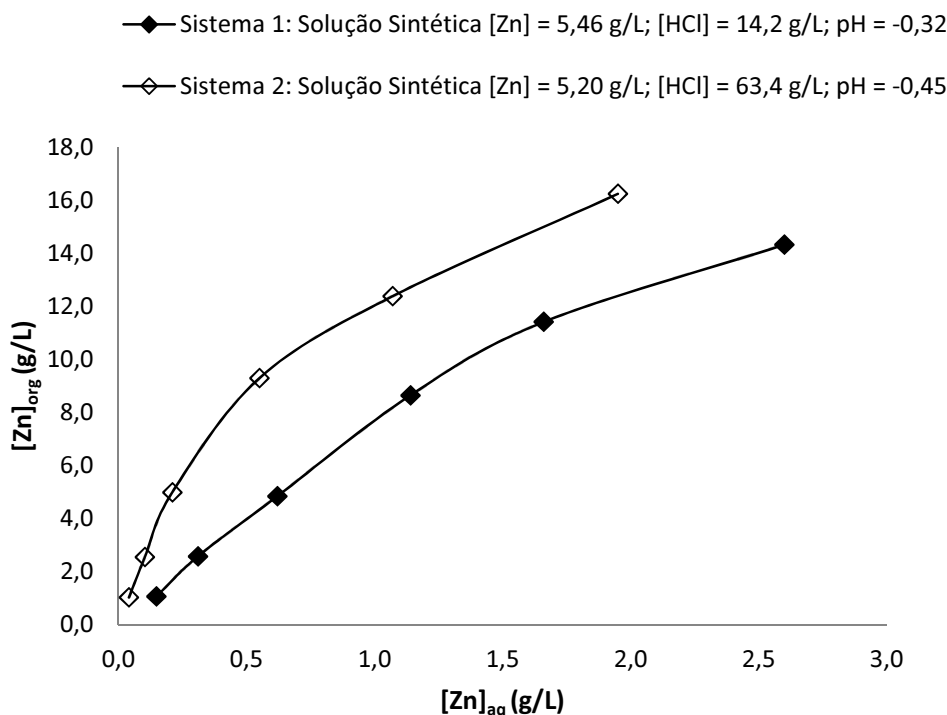


Figura 11 - Isotérmicas obtidas para a extração de zinco. Fase aquosa inicial: Sistema 1: [HCl] = 14,2, [Zn] = 5,46 g/L e pH = -0,32; Sistema 2: [HCl] = 63,4 g/L, [Zn] = 5,20 g/L e pH = -0,45. Fase orgânica: TBP - 100% (v/v) em ambos os sistemas.

Como seria de esperar o comportamento dos dois sistemas é diferente. Tendo em atenção que a concentração de zinco é idêntica e que estas soluções são sintéticas, ou seja, não contêm nenhum tipo de contaminante, é fácil verificar que a concentração de ácido clorídrico influencia diretamente o processo de extração. De acordo com o mecanismo de extração de zinco com TBP, descrito na equação 8, o zinco é extraído na forma de compostos neutros (por exemplo ZnCl_2) e portanto, como se verifica nos resultados obtidos, a extração mais eficiente é a da solução que contém maior concentração de ácido clorídrico e consequentemente maior concentração de Cl^- , o que faz deslocar o equilíbrio de forma favorável.

4.2.2 Isotérmicas de extração - Efluente da Eurogalva

Para o efluente da Eurogalva foram também realizados dois ensaios, um para o efluente com as características tal e qual como chega ao laboratório (apenas filtrado e com o Fe^{3+} reduzido a Fe^{2+}) e outro para o mesmo efluente mas neutralizado até pH = -0,32 com NaOH. Esta neutralização foi feita pois o pH é um fator que influencia fortemente o processo de extração. Tendo em conta que o pH se define como:

$$pH = -\log([H^+]) \quad (\text{Equação 10})$$

Decidiu-se portanto igualar o valor do pH do efluente da Eurogalva ao valor do pH da solução sintética com 14,2 g/L de HCl de forma a serem tiradas algumas conclusões por comparação de resultados.

Nas Tabela 5 - *Resultados da extração de zinco do efluente da Eurogalva com 8,5 g/L de Zn, 58,3 g/L de HCl, 152,2 g/L de Fe²⁺ e pH = -0,86 com extractante TBP - 100% de acordo com diferentes razões de fases A:O.* e Tabela 6 são apresentados os resultados obtidos para os dois sistemas para diversas razões de fases A:O:

Tabela 5 - Resultados da extração de zinco do efluente da Eurogalva com 8,5 g/L de Zn, 58,3 g/L de HCl, 152,2 g/L de Fe²⁺ e pH = -0,86 com extractante TBP - 100% de acordo com diferentes razões de fases A:O.

Fase aquosa	Fase Orgânica	A:O	[Zn] _{aq} (g/L)	[Zn] _{org} (g/L)	pH	Extração (%)
Efluente da Eurogalva [Zn] = 8,5 g/L [HCl] = 58,3 g/L [Fe ²⁺] = 152,2 g/L pH = -0,86	TBP - 100%	5:1	2,60	29,5	-0,77	69,4
		3:1	0,71	23,4	-0,75	91,6
		2:1	0,29	16,4	-0,72	96,6
		1:1	0,16	8,3	-0,65	98,2
		1:2	0,03	4,2	-0,55	99,6
		1:5	0,03	1,7	-0,35	99,7

Tabela 6 - Resultados da extração de zinco do efluente da Eurogalva com 3,20 g/L de Zn, 26,6 g/L de HCl, 80,3 g/L de Fe^{2+} e neutralizada com NaOH até pH = -0,32 com extractante TBP - 100% de acordo com diferentes razões de fases A:O.

Fase aquosa	Fase Orgânica	A:O	$[\text{Zn}]_{\text{aq}}$ (g/L)	$[\text{Zn}]_{\text{org}}$ (g/L)	pH	Extração (%)
Efluente da Eurogalva	TBP - 100%	5:1	1,05	10,8	-0,09	67,2
neutralizado com NaOH		3:1	0,49	8,1	-0,07	84,6
[Zn] = 3,20 g/L		2:1	0,28	5,9	-0,06	91,4
[HCl] = 26,6 g/L		1:1	0,12	3,1	-0,04	96,3
[Fe^{2+}] = 80,3 g/L		1:2	0,06	1,6	0,03	98,0
pH = -0,32		1:5	0,04	0,6	0,15	98,8

Como é possível verificar pela análise da Tabela 6, os valores das concentrações de zinco, ácido clorídrico e ferro na solução inicial são praticamente metade dos valores apresentados na Tabela 5. Isto deve-se ao facto da solução apresentada na Tabela 6 ter sido neutralizada com NaOH, isto é, terem sido adicionados 260 mL de NaOH 0,1N a 400 mL de efluente, quantidade necessária para igualar o pH ao da solução sintética apresentada na Tabela 4, de forma a poder comparar os resultados obtidos. Esta adição de NaOH foi feita através de uma bureta enquanto o efluente estava a ser agitado e com medição constante do pH.

Nestes contactos de extração é de realçar a presença do ferro, no entanto, a percentagem de extração de ferro foi aproximadamente zero em todos os ensaios, exceto para a razão de fases A:O de 1:5 da Tabela 6. Por comparação de resultados com a solução sintética podemos afirmar que o Fe não influencia diretamente a extração de zinco, nestes sistemas.

Na Figura 12 estão representadas as isotérmicas obtidas para o efluente da Eurogalva nas condições anteriormente referidas.

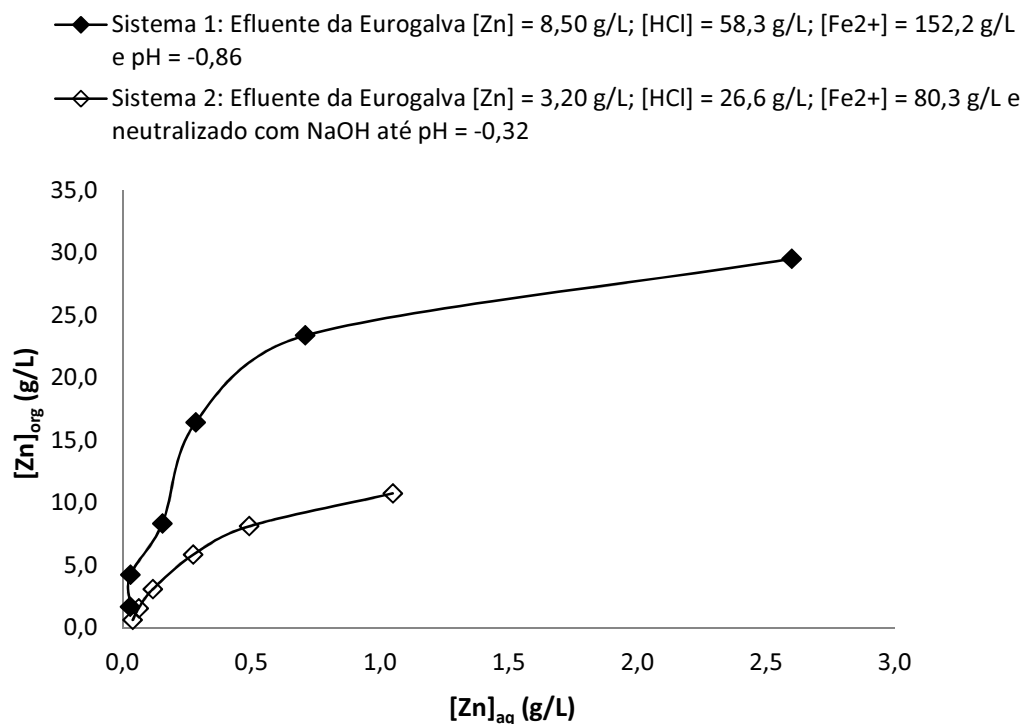


Figura 12 - Isotérmicas obtidas para a extração de zinco. Fase aquosa inicial: Sistema 1: [Zn] = 8,50 g/L, [HCl] = 58,3 g/L, [Fe²⁺] = 152,2 g/L e pH = -0,86; Sistema 2: [Zn] = 3,20 g/L, [HCl] = 26,6 g/L, [Fe²⁺] = 80,3 g/L e pH = -0,32. Fase orgânica: TBP - 100% (v/v) em ambos os sistemas.

Como se pode ver na Figura 12 os patamares de saturação de cada um dos sistemas são bem diferentes. No entanto, tal como no caso das soluções sintéticas, esse facto é também influenciado pela concentração de ácido clorídrico e mais uma vez se pode afirmar que a extração mais eficiente se verifica na solução onde a concentração de ácido clorídrico é mais elevada.

Na Figura 13 estão representadas as duas isotérmicas de extração obtidas para a solução sintética e para o efluente da Eurogalva em condições semelhantes.

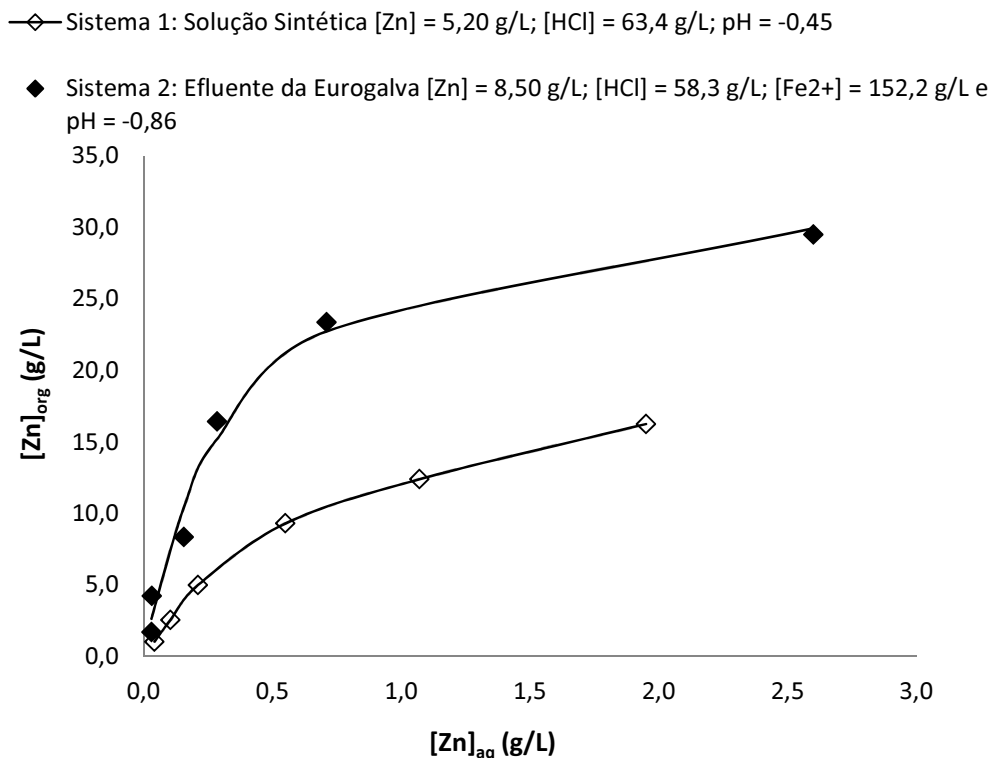


Figura 13 - Comparação das isotérmicas de extração. Sistema 1: Fase aquosa: Solução Sintética com [Zn] = 5,20 g/L, [HCl] = 63,4 g/L e pH = -0,45; Sistema 2: Fase aquosa: [Zn] = 8,50 g/L, [HCl] = 58,3 g/L, [Fe²⁺] = 152,2 g/L e pH = -0,86; Fase orgânica: TBP - 100% em ambos os sistemas.

Através da figura vê-se claramente que os patamares de saturação são diferentes para os dois sistemas, no entanto a concentração inicial de zinco na fase aquosa também é diferente. No equilíbrio, para a mesma concentração de zinco na fase aquosa, a concentração na fase orgânica do efluente da Eurogalva é mais elevada do que a da fase orgânica da solução sintética.

4.3 Isotérmicas de reextração

Após análise dos resultados anteriores decidiu-se que as isotérmicas de reextração seriam realizadas apenas para o efluente da Eurogalva.

Efetuuou-se novamente um contacto de extração do efluente da Eurogalva com o extractante TBP a 100%, numa razão de fases A:O de 5:1 e nas mesmas condições operatórias dos ensaios realizados anteriormente.

Na Tabela 7 são apresentados os valores obtidos após o referido contacto de extração.

Tabela 7 - Resultados da extração de zinco do efluente da Eurogalva com 6,30 g/L de Zn, 62,0 g/L de HCl, 149,4 g/L de Fe^{2+} e pH = -0,67 com extractante TBP - 100% numa razão de fases A:O de 5:1.

Fase aquosa	Fase Orgânica	A:O	$[\text{Zn}]_{\text{aq}}$ (g/L)	$[\text{Zn}]_{\text{org}}$ (g/L)	pH	Extração (%)
Efluente da Eurogalva						
$[\text{Zn}] = 6,30 \text{ g/L}$	TBP - 100%	5:1	0,95	25,8	-0,65	84,4
$[\text{HCl}] = 62,0 \text{ g/L}$						
$[\text{Fe}^{2+}] = 149,4 \text{ g/L}$						
pH = -0,67						

Como já foi referido anteriormente, para todos os contactos efetuados são repetidas as análises aos vários elementos visto que as amostras de efluente variam ligeiramente a sua composição. Na Tabela 7 é possível visualizar que a amostra inicial de efluente apresenta uma concentração de zinco de 6,30 g/L enquanto a amostra inicial apresentada na Tabela 5 contém 8,5 g/L. O mesmo acontece com o ácido clorídrico ($[\text{HCl}]_{\text{Tabela 7}} = 62,0 \text{ g/L}$ e $[\text{HCl}]_{\text{Tabela 5}} = 58,3 \text{ g/L}$), com o ferro ($[\text{Fe}^{2+}]_{\text{Tabela 7}} = 149,4 \text{ g/L}$ e $[\text{Fe}^{2+}]_{\text{Tabela 5}} = 152,2 \text{ g/L}$) e com os valores de pH ($\text{pH}_{\text{Tabela 7}} = -0,67$ e $\text{pH}_{\text{Tabela 5}} = -0,86$).

Deve referir-se também que a percentagem de extração de Fe^{2+} foi zero, ou seja, nenhum ferro foi extraído.

Seguidamente à etapa de extração a fase orgânica daí resultante foi sujeita a um *scrubbing*, ou seja, a uma etapa de lavagem em que se contacta a fase orgânica resultante da extração com água. Esta etapa de lavagem tem como objetivo retirar o máximo de ácido clorídrico possível da fase orgânica sem extrair zinco para assim se realizar a etapa de extração com D2EHPA à solução obtida após a reextração anterior.

Sendo conhecido o facto de o *scrubbing* ser um contacto que rapidamente atinge o equilíbrio (1 ou 2 minutos), fizeram-se alguns estudos de forma a saber qual o tempo e a razão de fases adequados neste caso. Os resultados desses estudos estão apresentados na Tabela A2.7 do Anexo 2.

Após a análise dos resultados optou-se por realizar um contacto de 1 minuto numa razão de fases A:O de 1:5. Na Tabela 8 são apresentados os resultados do *scrubbing* efetuado em termos de concentração de zinco e ácido clorídrico.

Tabela 8 - Resultados obtidos para a etapa de scrubbing realizada antes dos contactos de reextração.
Fase aquosa: água desionizada; Fase Orgânica: Fase orgânica obtida após extração (Tabela 7) com $[\text{Zn}] = 25,8 \text{ g/L}$ e $[\text{HCl}] = 32,8 \text{ g/L}$.

Fase Aquosa	Fase Orgânica	A:O	$[\text{Zn}]_{\text{aq}}$ (g/L)	$[\text{Zn}]_{\text{org}}$ (g/L)	Extração de Zinco (%)	$[\text{HCl}]_{\text{aq}}$ (g/L)	$[\text{HCl}]_{\text{org}}$ (g/L)	Extração de HCl (%)
Água	Fase orgânica após extração (Tabela 7) $[\text{Zn}] = 25,8 \text{ g/L}$ $[\text{HCl}] = 32,8 \text{ g/L}$ TBP - 100% (v/v)	1:5	7,15	24,3	5,6	71,5	18,5	43,6

Como se pode verificar pelos resultados apresentados na tabela anterior, esta etapa de *scrubbing* cumpre o seu objetivo primário (reextrair o ácido minimizando a reextração zinco) visto que tem uma percentagem de extração de HCl de 43,6% enquanto que a percentagem de extração de Zn é baixa (5,6%).

Por fim foram então realizados os ensaios que permitiram traçar as isotérmicas de reextração de zinco. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 - Resultados da reextração de zinco. Fase aquosa: água; Fase orgânica: após scrubbing (Tabela 8) $[Zn] = 24,3 \text{ g/L}$, $[HCl] = 18,5 \text{ g/L}$ e TBP - 100% (v/v) de acordo com diferentes razões de fases A:O.

Fase aquosa	Fase Orgânica	A:O	$[Zn]_{aq}$ (g/L)	$[Zn]_{org}$ (g/L)	pH	Reextração (%)
Água	Fase orgânica após <i>scrubbing</i> (Tabela 8) $[Zn] = 24,3 \text{ g/L}$ $[HCl] = 18,5 \text{ g/L}$ TBP - 100% (v/v)	5:1	3,40	7,3	1,28	70,0
		3:1	5,50	7,8	0,98	67,8
		2:1	7,50	9,3	0,85	61,7
		1:1	10,2	14,2	0,64	41,7
		1:2	12,2	18,2	0,47	25,1
		1:5	11,3	22,1	0,27	9,3

Como era esperado, a percentagem de reextração vai diminuindo com a diminuição da razão de fases A:O. O mesmo se verifica nos valores de pH, que após a reextração numa razão de fases de 5:1 é 1,28 e vai decrescendo até 0,27 na razão inversa (1:5). Os resultados obtidos ficam aquém do que seria ideal, uma vez que o máximo de zinco que se consegue concentrar na fase aquosa é 12,2 g/L numa razão de fases A:O de 1:2 quando o objetivo é reextrair para fase aquosa todo o zinco presente na fase orgânica.

Na Tabela A2.8 do Anexo 2, onde estão apresentados os resultados de todas as análises efetuadas às fases aquosas após a reextração deteta-se a presença de Fe^{2+} em pequenas quantidades, o que não era esperado visto que os resultados obtidos após a extração demonstram que o Fe^{2+} não foi extraído. Isto deve-se a vários fatores, como por exemplo, os erros das técnicas de análise e os vestígios que ficam nas ampolas, onde as fases são contactadas, após a separação das fases da etapa de extração. Deve referir-se também que esta concentração de Fe^{2+} aumenta com a diminuição da razão de fases A:O, ou seja é mais elevada na razão 1:5, como seria de esperar.

Na Figura 14 pode ver-se a isotérmica de reextração traçada com os valores apresentados na tabela anterior.

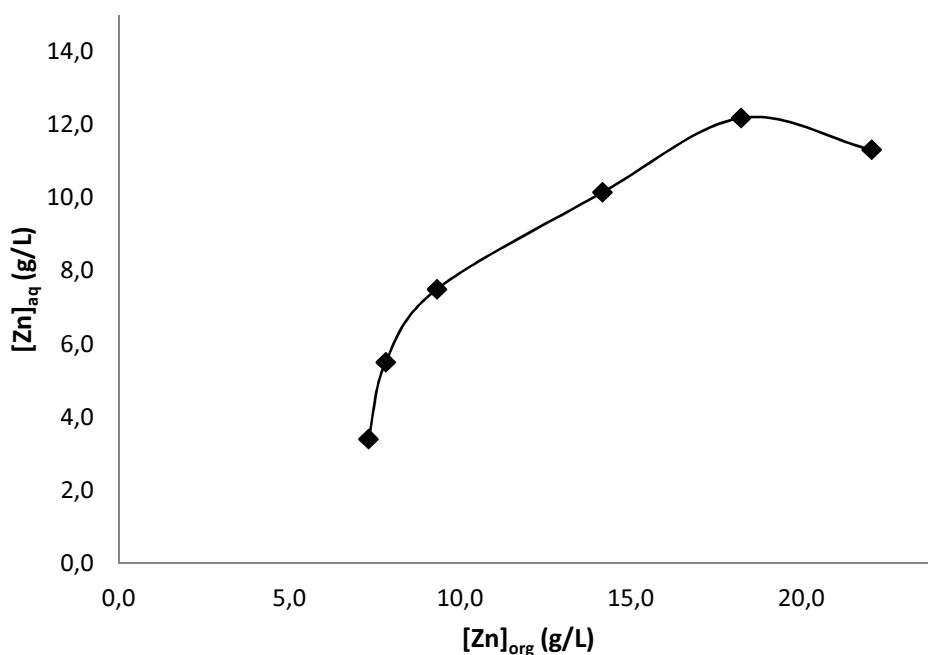


Figura 14 - Isotérmica de reextração do zinco. Fase aquosa: água; Fase orgânica: após *scrubbing* (Tabela 8) com $[Zn] = 24,3$ g/L, $[HCL] = 18,5$ g/L e TBP - 100% (v/v).

Observando a Figura 14 pode verificar-se que para completar a curva e atingir uma concentração de zinco próxima de 0 na fase orgânica, teria que utilizar-se uma razão de fases A:O bastante elevada, (20:1 ou até mesmo 50:1).

4.4 Abordagem para a recuperação de Zinco - 2ª Etapa

Após ter sido feita a primeira extração com TBP e a respetiva reextração com água passa-se agora à segunda fase deste trabalho, ou seja, à recuperação do zinco a partir da fase aquosa obtida nos ensaios anteriores.

O regenerado obtido após extração com TBP (razão de fases A:O de 5:1) e reextração com água (razão de fases A:O de 1:2) foi contactado, numa razão de fases A:O de 1:1, com as seguintes fases orgânicas:

- Ácido di(2-etilhexil) fosfórico (D2EHPA) - 10% (v/v) em SSD 70;
- Cyanex 272 - 10 % (v/v) em SSD 70;
- D2EHPA -10% (v/v) + JMT - 5% (v/v) em SSD 70;
- Cyanex 272 - 10% (v/v) + JMT - 5% (v/v) em SSD 70;

- D2EHPA -10% (v/v) + Cyanex 272 - 10% (v/v) em SSD 70.

Foram repetidos os ensaios de extração com TBP e reextração com água de forma a ter fase aquosa suficiente para os contactos referidos anteriormente. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 10:

Tabela 10 - Resultados obtidos para: - Extração de zinco do efluente da Eurogalva com $[Zn] = 5,70 \text{ g/L}$, $[HCl] = 57,1 \text{ g/L}$, $[Fe^{2+}] = 149,4 \text{ g/L}$ e $pH = -0,98$; - *Scrubbing* e Reextração, da fase orgânica obtida, com água.

Contacto	Fase aquosa	Fase Orgânica	A:O	$[Zn]_{aq}$ (g/L)	$[Zn]_{org}$ (g/L)	pH	Extração (%)
Extração	Efluente Eurogalva $[Zn] = 5,70 \text{ g/L}$ $[HCl] = 57,1 \text{ g/L}$ $[Fe^{2+}] = 149,4 \text{ g/L}$ $pH = -0,98$	TBP - 100%	5:1	1,63	20,4	-0,94	71,5
<i>Scrubbing</i>	Água	TBP - 100% $[Zn] = 20,4 \text{ g/L}$ $[HCl] = 28,3 \text{ g/L}$	1:5	4,6	19,5	-0,27	4,5
Reextração	Água	TBP - 100% $[Zn] = 20,4 \text{ g/L}$ $[HCl] = 16,6 \text{ g/L}$	1:2	10,0	14,5	0,16	25,7

A fase aquosa obtida no contacto de reextração apresentado na Tabela 10 foi contactada com as fases orgânicas referidas no início deste subcapítulo. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 11.

.

Tabela 11 - Resultados obtidos para a recuperação de zinco do efluente da Eurogalva após extração com TBP, scrubbing e reextração com água - $[Zn] = 10,0$ g/L, $[HCl] = 21,5$ g/L e $pH = 0,16$ - numa razão de fases A:O de 1:1 com diversas fases orgânicas diferentes.

Fase aquosa	Fase Orgânica	A:O	$[Zn]_{aq}$ (g/L)	$[Zn]_{org}$ (g/L)	pH	Extração (%)
Solução de regeneração com água, do TBP saturado com Zinco (Tabela 10) $[Zn] = 10,0$ g/L $[HCl] = 21,5$ g/L $pH = 0,16$	D2EHPA (10%) em SSD 70	1:1	10,0	0,0	0,14	0,0
	Cyanex 272 (10%) em SSD 70	1:1	4,20	5,8	0,28	58,0
	D2EHPA (10%) + JMT (5%) em SSD 70	1:1	10,0	0,0	0,26	0,0
	Cyanex 272 (10%) + JMT (5%) em SSD 70	1:1	5,13	4,9	0,38	48,8
	D2EHPA (10%) + Cyanex 272 (10%) em SSD 70	1:1	7,19	2,8	0,27	28,1

Analisando a tabela anterior verifica-se que em dois dos sistemas a percentagem de extração de zinco foi 0% e que a máxima percentagem obtida foi de 58%, o que nos leva a concluir que a razão de fases A:O (1:1) utilizada nestes contactos não é adequada, sendo que se deveria optar por uma razão mais elevada.

No entanto, neste caso, independentemente da razão de fases A:O, os resultados para a extração com D2EHPA nunca serão os melhores possível visto que o extractante utilizado anteriormente foi o TBP que extrai ácido em grandes quantidades, ou seja, a solução obtida que será posta em contacto com o D2EHPA é muito ácida o que não é favorável de acordo com o mecanismo de extração citado na equação 9.

De forma a completar o estudo acerca desta etapa de extração foram então realizados mais três contactos, partindo de uma fase aquosa idêntica à apresentada na Tabela 11 com 14,9 g/L de zinco, 21,3 g/L de HCl e $pH = -0,11$, e uma fase orgânica com D2EHPA - 10% (v/v) em ShellSol D70. A fase aquosa foi neutralizada com NaOH até $pH = 1$, $pH = 2$ e $pH = 3$. Para cada um desses valores de pH o contacto foi realizado numa razão de fases A:O de 5:1.

Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 12:

Tabela 12 - Resultados para a extração de zinco do efluente da Eurogalva após extração com TBP, *scrubbing* e reextração com água - [Zn] = 10,0 g/L e [HCl] = 21,5 g/L - para pH = 1, pH = 2 e pH = 3 com uma fase orgânica contendo D2EHPA - 10% (v/v) em SSD 70.

Fase aquosa	Fase Orgânica	A:O	[Zn] _{aq} (g/L)	[Zn] _{org} (g/L)	pH	Extração (%)
Solução de regeneração com água, do TBP saturado com						
Zinco (Tabela 10)	D2EHPA (10%)	5:1	13,9	5,0	0,86	6,7
[Zn] = 10,0 g/L	em SSD 70					
[HCl] = 21,5 g/L						
pH = 1						
Solução de regeneração com água, do TBP saturado com						
Zinco (Tabela 10)	D2EHPA (10%)	5:1	13,4	7,5	1,21	10,1
[Zn] = 10,0 g/L	em SSD 70					
[HCl] = 21,5 g/L						
pH = 2						
Solução de regeneração com água, do TBP saturado com						
Zinco (Tabela 10)	D2EHPA (10%)	5:1	13,0	9,5	1,3	12,8
[Zn] = 10,0 g/L	em SSD 70					
[HCl] = 21,5 g/L						
pH = 3						

Analisando a tabela anterior verifica-se que a percentagem de extração do zinco apesar de ser baixa não é zero como a anteriormente apresentada na Tabela 11 para os sistemas com a mesma fase orgânica. Como seria de esperar, de acordo com o mecanismo de extração do D2EHPA apresentado na equação 9, a percentagem de extração vai aumentando com o aumento dos valores de pH, sendo a mais elevada 12,8% para pH = 3.

A etapa de reextração das fases orgânicas obtidas foi realizada numa razão de fases A:O de 5:1 com uma fase aquosa contendo H₂SO₄ - 100 g/L e os resultados obtidos são apresentados na Tabela 13.

Tabela 13 - Resultados para a reextração de zinco. Fase aquosa: Solução aquosa com H_2SO_4 - 100g/L; Fase orgânica: D2EHPA (10%) em SSD 70, $[\text{Zn}] = 21,8 \text{ g/L}$ e $[\text{HCl}] = 36,5 \text{ g/L}$.

Fase aquosa	Fase Orgânica	A:O	$[\text{Zn}]_{\text{aq}}$ (g/L)	$[\text{Zn}]_{\text{org}}$ (g/L)	pH	Reextração (%)
Solução aquosa com H_2SO_4 - 100g/L	D2EHPA (10%) em SSD 70					
	$[\text{Zn}] = 21,8 \text{ g/L}$	5:1	1,0	16,9	-0,1	22,4
	$[\text{HCl}] = 36,5 \text{ g/L}$					
	D2EHPA (10%) em SSD 70					
	$[\text{Zn}] = 24,3 \text{ g/L}$	5:1	1,1	18,7	-0,1	23,2
	$[\text{HCl}] = 43,8 \text{ g/L}$					
	D2EHPA (10%) em SSD 70					
	$[\text{Zn}] = 26,3 \text{ g/L}$	5:1	1,3	20,0	-0,1	23,8
	$[\text{HCl}] = 46,3 \text{ g/L}$					

Verifica-se, analisando a Tabela 13 que as percentagens de reextração não variam significativamente e que o pH das fases aquosas obtidas após os contactos é o mesmo. Mais uma vez deve referir-se o mecanismo de extração do D2EHPA, descrito pela equação 9, onde se pode ver que o aumento de iões H^+ favorece a reextração e por isso pode concluir-se que se a concentração de H_2SO_4 fosse mais elevada na fase aquosa os resultados obtidos seriam melhores, ou seja, as percentagens de reextração de zinco seriam mais elevadas.

4.5 Representação Gráfica

Com vista a ser conhecido o número de andares necessário para a etapa de extração estudada para o efluente da Eurogalva, apresentam-se nas figuras 15 e 16 os respetivos diagramas de *McCabe-Thiele*, método gráfico que permite a determinação do número de andares.

Para traçar o diagrama de *McCabe-Thiele* é necessário começar por escrever a equação do balanço mássico:

$$Q_{aq} \times x_0 + Q_{org} \times y_0 = Q_{aq} \times x_f + Q_{org} \times y_f \quad (\text{Equação 11})$$

em que Q representa o caudal de fase aquosa e fase orgânica, x_0 e x_f as concentrações inicial e final, respetivamente, do metal em estudo na fase aquosa e y_0 e y_f as concentrações inicial e final, respetivamente, do metal em estudo na fase orgânica.

Rearranjando a equação anterior:

$$y_f = \frac{Q_{aq}}{Q_{org}}(x_0 - x_f) + y_0 \quad (\text{Equação 12})$$

Desta forma, para o caso da curva de equilíbrio de extração traçada para o efluente da Eurogalva sabendo que $x_0 = 8,5$ g/L, $y_0 = 0$ g/L e admitindo uma razão de caudais $\frac{Q_{aq}}{Q_{org}} = 3,5$ e também que $x_f = 0,1$ g/L, na Figura 15 está representado o diagrama de *McCabe Thiele*.

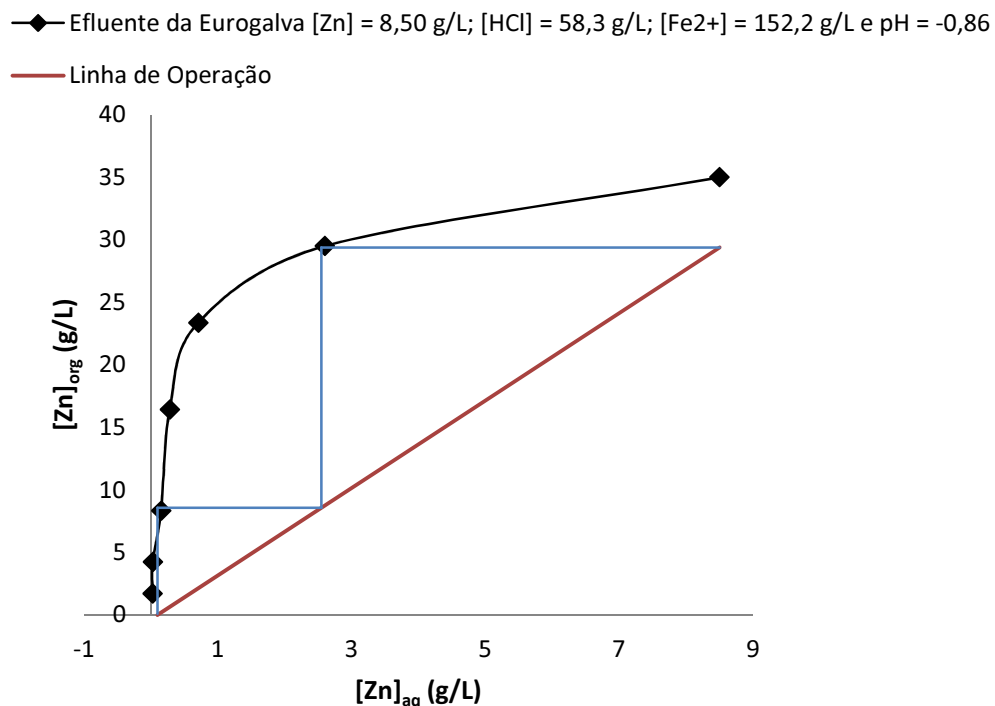


Figura 15 - Diagrama de *McCabe Thiele* para a extração de zinco a partir do efluente da Eurogalva com uma razão $\frac{Q_{aq}}{Q_{org}} = 3,5$. Fase aquosa: [Zn] = 8,5 g/L, [HCl] = 58,3 g/L, [Fe²⁺] = 152,2 g/L e pH = -0,86;

Fase orgânica: TBP - 100%.

Observando a figura anterior pode ver-se que o número de andares necessários para realizar este processo, tendo em conta as variáveis impostas e admitindo uma extração em contracorrente, é dois.

No entanto, se a razão de caudais $\frac{Q_{aq}}{Q_{org}}$ for alterada consequentemente o número de andares também irá variar. A Figura 16 prevê o número de andares se a razão $\frac{Q_{aq}}{Q_{org}} = 1$.

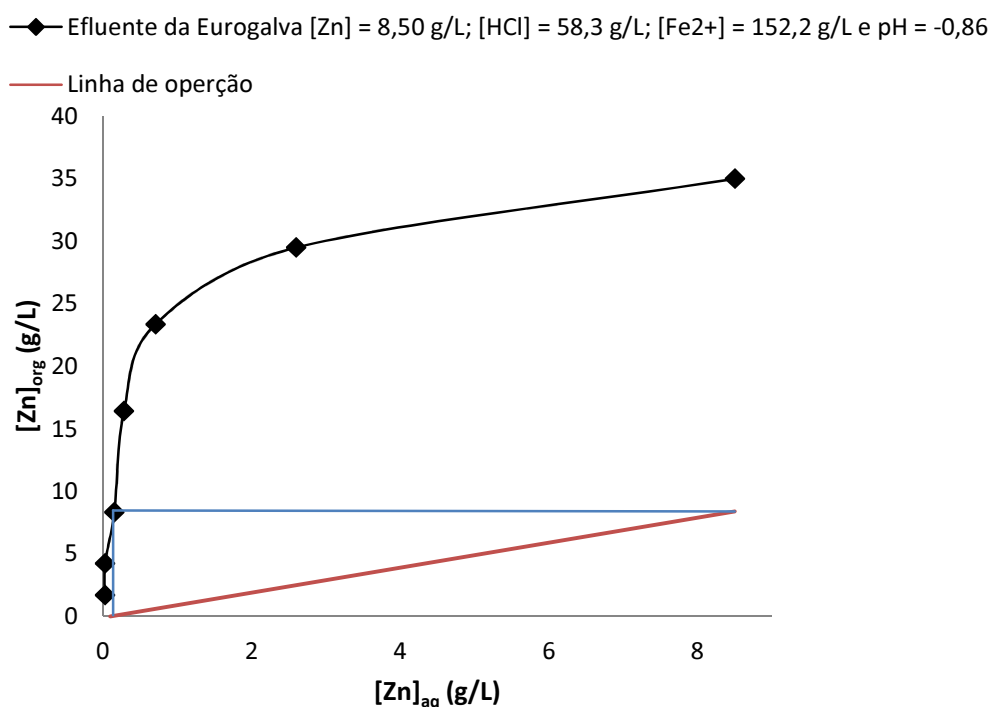


Figura 16 - Diagrama de *McCabe Thiele* para a extração de zinco a partir do efluente da Eurogalva com uma razão $\frac{Q_{aq}}{Q_{org}} = 1$. Fase aquosa: [Zn] = 8,5 g/L, [HCl] = 58,3 g/L, [Fe²⁺] = 152,2 g/L e pH = -0,86; Fase orgânica: TBP - 100%.

Como se pode verificar através do diagrama diminuído a razão $\frac{Q_{aq}}{Q_{org}}$ o número de andares necessários também diminui. No entanto apesar de o objetivo ser necessitar de o mínimo de andares possível é necessário ter em conta que uma razão elevada de $\frac{Q_{aq}}{Q_{org}}$ também é importante, pois a quantidade de fase orgânica (solvente) necessária deve ser a menor possível.

5 Conclusões

A recuperação do zinco presente no efluente proveniente da Eurogalva foi estudada através da técnica de extração líquido-líquido.

A primeira etapa do estudo foi a extração com TBP, para diferentes razões de fases A:O, e os resultados obtidos foram positivos no que respeita à extração de zinco, tendo-se atingido para o efluente da Eurogalva, sem neutralização, percentagens de extração entre os 69,4% e os 99,7%. Verifica-se que a extração mais eficiente é a da solução que contém maior concentração de ácido clorídrico, e consequentemente maior concentração de Cl^- , tanto nas soluções sintéticas como no efluente da Eurogalva, o que não é favorável ao processo na sua globalidade.

A reextração foi realizada com a fase orgânica proveniente do contacto de extração numa razão de fases A:O de 5:1. A fase aquosa foi água desionizada. Os resultados obtidos ficaram aquém do que seria ideal, uma vez que o máximo de zinco que se consegue concentrar na fase aquosa é 12,2 g/L numa razão de fases A:O de 1:2 quando o objetivo é reextrair para fase aquosa todo o zinco presente na fase orgânica. A máxima percentagem de extração obtida foi para a razão de fases A:O de 5:1, 70%.

A segunda etapa deste projeto consistiu na recuperação do zinco a partir da solução aquosa obtida após a reextração referida anteriormente para a razão de fases A:O de 1:2. Foram realizados 5 contactos com diferentes fases orgânicas numa razão de fases 1:1, nos quais os dois contactos de maior interesse foram realizados com as seguintes fases orgânicas:

- Ácido di(2-etilhexil) fosfórico (D2EHPA) - 10% (v/v) em SSD 70;
- D2EHPA -10% (v/v) + JMT - 5% (v/v) em SSD 70;

As percentagens de extração obtidas em ambos os casos foram 0%. Apesar de já serem esperados resultados desfavoráveis devido à fase aquosa ter um valor de pH muito abaixo daquele que seria ideal para a extração com D2EHPA, a razão A:O de 1:1 não foi a melhor opção. Por isso, realizaram-se ainda mais três contactos com a mesma fase aquosa e com a fase orgânica contendo D2EHPA - 10% (v/v) em SSD 70, numa razão de fases A:O de 5:1 para valores de pH = 1, pH = 2 e pH = 3. A percentagem de extração obtida nestes contactos já foi superior, sendo que a máxima foi de 12,8% para pH = 3, onde a concentração de zinco na fase orgânica foi de 26,3 g/L. Apesar de desfavoráveis os resultados seguem a tendência que seria esperada, ou seja, a maior percentagem de extração foi obtida para a solução com maior pH.

A reextração das referidas fases orgânicas foi feita com uma fase aquosa contendo 100 g/L de H_2SO_4 numa razão de fases A:O de 5:1. Ao contrário da extração, na etapa de regeneração o

aumento de íons H^+ favorável ao processo e por isso pode concluir-se que se a concentração de H_2SO_4 fosse mais elevada na fase aquosa as percentagens de reextração de zinco seriam mais elevadas, sendo que neste caso variaram entre 22,4, para $pH = 1$, e 23,8%, para $pH = 3$.

Foi por fim calculado o número de andares necessários para realizar a extração de zinco a partir do efluente da Eurogalva com TBP - 100%, através do diagrama de *McCabe Thiele* e para uma razão $\frac{Q_{aq}}{Q_{org}} = 3,5$ são necessários 2 andares, enquanto que para uma razão $\frac{Q_{aq}}{Q_{org}} = 1$ é necessário apenas 1 andar.

6 Avaliação do trabalho realizado

6.1 Objetivos Realizados

Um dos objetivos definidos para este projeto era a realização de quatro isotérmicas de extração de Zinco com o extractante Tributílfosfato (TBP) para diferentes fases aquosas que permitissem abordar toda a problemática de um processo de extração e verificar a influência de algumas variáveis.

Após a extração com TBP outro dos objetivos era traçar as isotérmicas de reextração com vista a verificar se os resultados eram favoráveis para a realização do próximo objetivo que era recuperar o zinco a partir do regenerado obtido, contactando com D2EHPA e Cyanex 272.

Por fim, de forma a estudar o efeito do pH na recuperação do zinco, o regenerado resultante da extração com TBP seria neutralizado com NaOH até diferentes valores de pH de forma a verificar a influência do mesmo na extração.

Todos os objetivos foram realizados.

6.2 Outros Trabalhos Realizados

Após o término da análise dos resultados anteriormente apresentados, pode afirmar-se que a forma de recuperação de zinco estudada não é viável, isto é, o TBP não é o extractante adequado para este tipo de solução uma vez que extrai muito ácido e na reextração este ácido é transferido para a fase aquosa que posteriormente será tratada com o D2EHPA a fim da recuperação do zinco. Uma alternativa ao TBP é a Alamine 308, uma amina terciária.

Foram realizados ensaios de extração a partir do efluente da Eurogalva com uma fase orgânica contendo Alamine 308 - 20% (v/v), Isotridecanol - 20% (v/v) diluídos em SSD 70. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 14

Tabela 14 - Resultados da extração de zinco. Fase aquosa: Efluente da Eurogalva com 6 g/L de Zn, 59,0 g/L de HCl, 154,1 g/L de Fe^{2+} e pH = -1,1; Fase orgânica: Alamine 308 - 20% (v/v), Isotridecanol - 20% (v/v) em SSD 70 de acordo com diferentes razões de fases A:O.

Fase aquosa	Fase Orgânica	A:O	$[\text{Zn}]_{\text{aq}}$ (g/L)	$[\text{Zn}]_{\text{org}}$ (g/L)	pH	Extração (%)
Solução sintética [Zn] = 6 g/L [HCl] = 59,0 g/L [Fe ²⁺] = 154,1 g/L pH = -1,11	Alamine 308 - 20% (v/v) + Isotridecanol - 20% (v/v) em SSD 70	5:1	3,1	15,0	-1,13	48,3
		3:1	2,7	14,6	-1,08	64,1
		2:1	1,4	12,4	-1,06	81,3
		1:1	0,2	5,8	-1,07	96,8
		1:2	0,06	3,8	-1,08	99,2
		1:5	0,12	1,2	-1,06	98,0

Verifica-se que o pH da fase aquosa após a extração não varia significativamente em relação à solução inicial, o que é um aspeto positivo, pois quer dizer que a Alamine 308 não extraiu grandes quantidades de ácido, que era um dos principais problemas com o TBP. Verifica-se também que a percentagem de extração para uma razão de fases A:O de 1:5 é menor do que para a razão de fases de 1:2, o que se justifica apenas com erro experimental de análise.

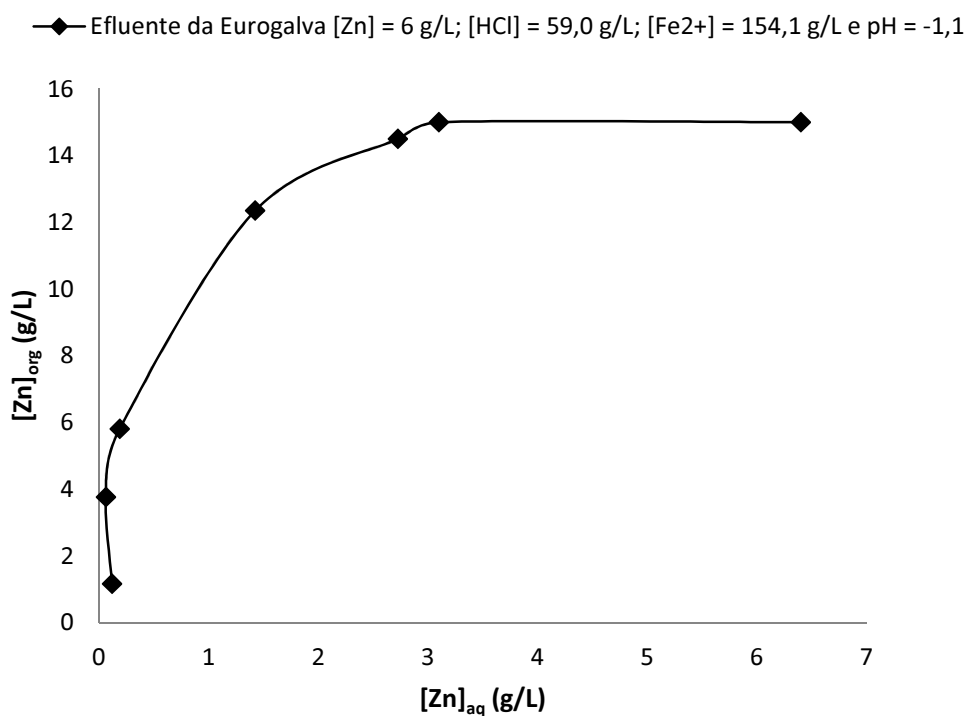


Figura 17 - Isotérmica obtida para a extração de zinco. Fase aquosa inicial: [Zn] = 6,0 g/L; [HCl] = 59,0 g/L; [Fe²⁺] = 154,1; Fase orgânica: Alamine 308 - 20% (v/v), Isotridecanol - 20% (v/v) em SSD 70.

A reextração foi realizada utilizando a fase orgânica obtida na extração anterior para uma razão de fases A:O de 5:1 e a fase aquosa foi água. Os resultados são apresentados na

Tabela 15 - Isotérmica de reextração do zinco. Fase aquosa: água; Fase orgânica: Alamine 308 - 20% (v/v), Isotridecanol - 20% (v/v) em SSD 70 com [Zn] = 14,5 g/L, [HCl] = 20 g/L.

Fase aquosa	Fase Orgânica	A:O	[Zn] _{aq} (g/L)	[Zn] _{org} (g/L)	pH	Reextração (%)
Água	Alamine 308 - 20% (v/v), Isotridecanol - 20% (v/v) em SSD 70 [Zn] = 14,5 g/L [HCl] = 20 g/L	5:1	1,7	2,43	1,98	78
		1:1	5,2	5,74	1,52	48
		1:5	10,8	8,78	0,91	20

Como se pode verificar, por comparação com os resultados da Tabela 9, o pH no final da etapa de reextração é mais elevado utilizando a Alamine 308 do que o TBP. Assim como as percentagens de reextração de zinco são mais elevadas. Pode afirmar-se portanto que este é um processo mais favorável que o anterior para a recuperação do zinco.

Na Figura 18 é apresentado o diagrama de *McCabe Thiele* para a isotérmica de extração do efluente da Eurogalva com a Alamine 308.

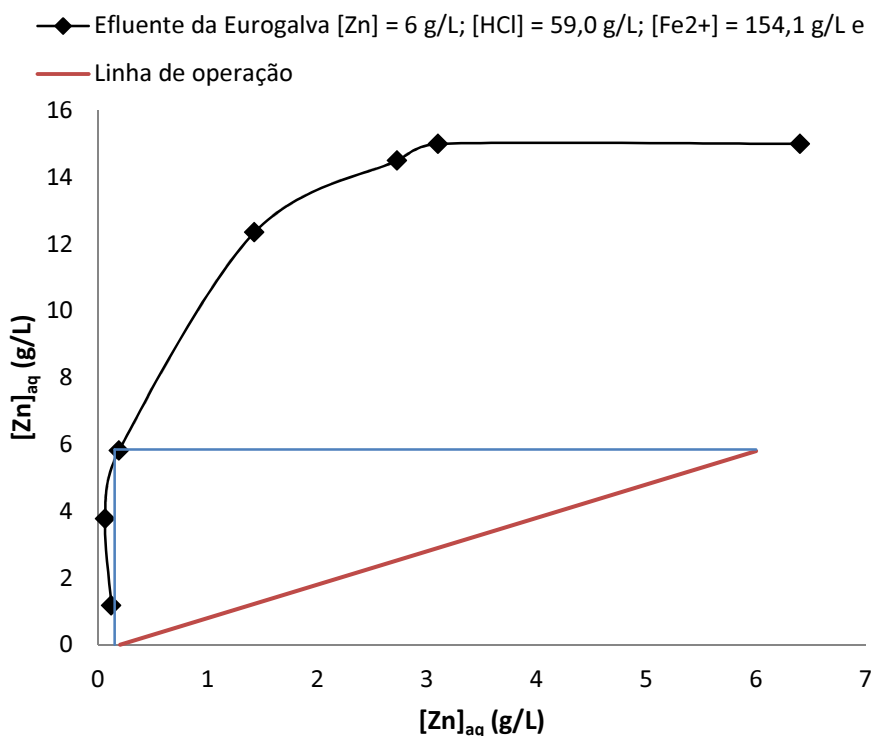


Figura 18 - Diagrama de *McCabe Thiele* para a extração de zinco a partir do efluente da Eurogalva com uma razão $\frac{Q_{aq}}{Q_{org}} = 1$. Fase aquosa: $[Zn] = 6,0 \text{ g/L}$, $[HCl] = 59,0 \text{ g/L}$, $[Fe^{2+}] = 154,2 \text{ g/L}$ e $pH = -1,1$; Fase orgânica: Alamine 308 - 20% (v/v), Isotridecanol - 20% (v/v) em SSD 70.

Como se pode verificar pela figura anterior o número de andares necessário para a extração efetuada com uma fase orgânica contendo Alamine 308 - 20% (v/v) e Isotridecanol - 20% (v/v) em SSD 70, para uma razão $\frac{Q_{aq}}{Q_{org}} = 1$ é apenas um, tal como para a extração com TBP - 100% na mesma razão $\frac{Q_{aq}}{Q_{org}}$ (Figura 16). Verificou-se também que aumentando a razão para valores superiores a 4, a linha de operação interceta a linha de equilíbrio, ou seja, não é possível realizar a extração.

6.3 Limitações e Trabalho Futuro

Como principal limitação destaca-se a curta duração da tese, o que limitou o estudo mais aprofundado de algumas variáveis do processo, assim como a continuação do estudo com a Alamine 308.

Em termos experimentais, a realização dos contactos de extração é feita à escala laboratorial e como tal tem algumas limitações. Uma das quais, e a mais limitativa, o volume de fase aquosa e orgânica que se pode contactar nas ampolas de decantação, uma vez que as de maior volume são de 2L, o que por vezes não é suficiente o que leva a ter que fazer o mesmo contacto mais do que uma vez.

Em termos de trabalho futuro será necessário continuar o estudo da extração com a Alamine 308 assim como a posterior recuperação com D2EHPA. Prever e analisar todos os componentes menores e a sua influência em todo o processo.

6.4 Apreciação final

O desenvolvimento deste projeto foi muito gratificante para mim, pois permitiu-me pôr em prática alguns dos conceitos apreendidos durante o curso.

Foi uma experiência enriquecedora que contribuiu para a aprendizagem de muitos conceitos acerca de extração líquido-líquido, técnicas de análise entre outros.

7 Bibliografia

1. Eurogalva: Porquê Galvanizar? [Online] [Citação: 28 de Dezembro de 2011.] <http://www.eurogalva.pt/galvaniza%C3%A7%C3%A3o-9.aspx>.
2. Eurogalva: Processo de Galvanização. [Online] [Citação: 28 de Dezembro de 2011.] http://www.eurogalva.pt/processo_de_galvaniza%C3%A7%C3%A3o-11.aspx.
3. Mangels. [Online] [Citação: 25 de Janeiro de 2012.] <http://www.mangels.com.br/flash/galvanizacao.swf>.
4. Silva, J.E., Paiva, A.P., Soares, D., Labrincha, A., Castro, F. Solvent extraction applied to the recovery of heavy metals from galvanic sludge . *Journal of Hazardous Materials*. 2004.
5. Dow. *Dow Chemical Corporate Website*. [Online] [Citação: 24 de Janeiro de 2012.] http://www.dow.com/assets/attachments/business/process_chemicals/primene_amines/primene_jm-t/tds/primene_jm-t.pdf.
6. The Shell global homepage. [Online] [Citação: 19 de Janeiro de 2012.] <http://www.scdynamiccontent.shell.com/ProductDataSheet.aspx?brand=Aliphatic%20mineral%20spirits>.
7. Santos, Sílvia M.C. *Lixiviação de um concentrado de zinco e extracção líquido-líquido do ferro e zinco - Tese de doutoramento*. Lisboa : Instituto Superior Técnico - Universidade Técnica de Lisboa, 2010.
8. Carvalho, Jorge Manuel Rodrigues de. *Extracção líquido-líquido*. Lisboa : s.n., 2005.
9. Eurogalva: Ecogalva. [Online] [Citação: 22 de Dezembro de 2011.] <http://www.eurogalva.pt/ecogalva-20.aspx>.
10. Regel, M., Sastre, A.M. and Szymanowski, J. Recovery of Zinc from HCl Spent Pickling Solutions by Solvent Extraction. *Environmental Science & Technology*. 3, 2001, Vol. 35.
11. Nogueira, E.D., Regife, J.M. e Arcocha, A.M. Winning zinc trough solvent extraction and electrowinning. *E&MJ*. 1979.
12. Díaz, G, Martín, D., Frías, C. e Sánchez, F. Emerging Applications of ZINCEX and PLACID Technologies. *Lead and Zinc Recovery*. 2001.
13. ExxonMobil. *Ficha de Informações de Segurança de Produtos*. Brasil : s.n., 2010.
14. Morais, C.A., Carvalho, D.H., Rocha, S.D.F. and Mansur, M.B. Separation of zinc from iron(II) in spent pickling effluents produced by the hot-dip galvanizing industry by liquid-liquid extraction. *Proceedings of ISEC 2008*. 2008, Vol. I.

15. Mansur, M.B., Rocha, S.D.F, Magalhães, F.S. e Benedetto, J.S. Selective extraction of zinc(II) over iron(II) from spent hydrochloric acid pickling effluents by liquid-liquid extraction. *Journal of Hazardous Materials* . 2008.
16. Barbosa, D. Apontamentos de Processos de Separação - Extração com solventes. Porto : s.n., 2005.
17. Cole, P.M, Sole, K.C. Solvent extraction in the process industries. *Mineral Processing & Extractive Metallurgy*. 24, 2003.
18. Ritcey, G.M., Ashbrook, A.W. *Solvent extraction-principles and applications to process metallurgy - part I*. s.l. : Elsevier Science Publishers , 1984.
19. Kordosky, G., Virnig, M., Mackenzie, M. Cognis - we know how. [Online] [Citação: 17 de Janeiro de 2012.] <http://www.cognis.com/NR/rdonlyres/F3FC0286-C4D0-4A75-A429-1DC1EFEA16FF/0/solvente.pdf>.
20. CODELCO NORTE. Curso interactivo para la operación en la unidadde extracción por solvente de CODELCO NORTE, Chuquicamata. Chuquicamata : s.n., 2004.
21. Ismael, M.R. *Remoção do Ferro por Extração Líquido-Líquido - Tese de Doutorado*. Lisboa : Instituto Superior Técnico - Universidade Técnica de Lisboa, 1999.
22. Pereira, Daniel Dayrell. *Recuperação de Zinco presente em efluentes industriais produzidos pela Votorantim Metais Unidade Três Marias utilizando-se a técnica de extração líquido-líquido*. Belo Horizonte : s.n., 2006.

Anexo 1 Reagentes, Equipamento e Técnicas Analíticas

1.1 Reagentes

- Acetona comercial
- Ácido clorídrico - HCl 37% (p/p) - Fisher Scientific
- Ácido di(2-etilhexil) fosfórico - D2EHPA - Sigma Aldrich
- Ácido di(2,4,4-trimetilpentil) fosfínico - Cyanex 272 - Cytec Inc
- Ácido Nítrico - HNO₃ 65% (p/p) - Panreac
- Ácido ortofosfórico - H₃PO₄ 85% (p/p) - Panreac
- Ácido Sulfúrico - H₂SO₄ 97% (p/p) - Fluka
- Água desionizada
- Alaranjado de metilo - Merck
- Amina primária Primene JMT - Rohm & Haas
- Cloreto de sódio - NaCl - Merck
- Dicromato de potássio - ampola titrisol de K₂Cr₂O₇ 0,1M - Merc
- Difenilaminasulfonato de sódio - C₁₂H₁₀NNaO₃S - Riedel de Haen
- Ferro em pó - partículas de 10 µm - Merck
- Hidróxido de Sódio - NaOH - AnalaR Normapur e Merck
- Iodeto de potássio - KI - AnalaR Normapur
- Isotridecanol - Cognis Inc.
- ShellSol D70 - Shell Chemical Co.
- Soluções padrão de Zinco e Cádmio - Merck e Panreac
- Tiosulfato de sódio - Merck
- Tributílfosfato - Merck

1.2 Equipamento

- Equipamento de vidro
- Agitador de braços - Vibromatic - Seleta
- Aparelho de absorção atômica - Analyst 200 - Perkin Elmer
- Aparelho de medição de pH - Metrohm
- Balança analítica - Sartorius

- Bomba de vácuo - Vacufix
- Diluidor automático - Dosimat 665 e 776 - Metrohm
- Estufa - Memmert
- Filtros - Filter lab
- Lâmpadas de cátodo oco de Zinco e de Cádmio - Perkin Elmer
- Placa magnética para agitação
- Sistema de desionização de água

1.3 Técnicas Analíticas

1.3.1 Determinação da concentração de metais por espectroscopia de chama de absorção atômica (7)

As análises dos elementos Zinco e Cádmio na fase aquosa foram efetuadas por espectroscopia de absorção atômica.

Esta técnica consiste em fazer passar um feixe de radiação através de uma chama que contém o elemento que se pretende analisar, na forma de átomos neutros no estado gasoso. A utilização deste método baseia-se na lei de Lambert-Beer que permite relacionar a intensidade de radiação absorvida por uma amostra com a concentração do elemento absorvente. Assim, admitindo que todos os átomos se encontram na forma neutra, no estado fundamental e ainda que não há efeitos da dispersão de luz, podem relacionar-se as intensidades dos feixes incidente (I_0) e emergente (I) a partir da equação 10:

$$\log \frac{I_0}{I} = \log \frac{1}{T} = A \quad (\text{Equação A1.1})$$

em que T é a transmitância e A a absorvância da amostra e pode ser definida pela equação 11:

$$A = abc \quad (\text{Equação A1.2})$$

em que a é a absortividade do meio, b é o percurso ótico e c é a concentração dos átomos na chama.

Um aparelho de absorção atômica é constituído pelos seguintes elementos:

- Sistema de emissão - consiste numa fonte de emissão do espectro do elemento a analisar (na realização deste trabalho foram utilizadas lâmpadas de cátodo oco dos elementos Zn e Cd);
- Sistema de absorção - constituído pelo vapor atómico absorvente e pelo sistema que lhe deu origem. Deste sistema fazem parte, a chama, o queimador, o pulverizador, os capilares, os tubos ou sistemas de injeção, os reguladores e manómetros de gases, a chaminé, etc. Todos os elementos foram analisados usando uma chama de ar-acetileno a uma temperatura oscilante entre 2100-2400 °C;
- Sistema de seleção - equipamento de seleção espectral como filtros, monocromadores, filtros, etc;
- Sistema de deteção e registo - constituído pelos sistemas de fotodeteção e medida.

As determinações quantitativas pela técnica de absorção atómica fazem-se por comparação com padrões, pelo que se tem que garantir igual comportamento das soluções padrão e soluções a analisar. As interferências mais comuns neste tipo de análise podem ser:

- Interferências químicas - resultam da formação de um composto que dificulte a atomização da amostra na chama e conduzem normalmente a determinações por defeito. A sua eliminação passa por uma atuação na temperatura da chama, adição do interferente também às soluções padrão, formação de uma ligação química com o anião interferente ou proteção do catião a analisar por adição de um complexante específico;
- Interferências físicas - o caudal de aspiração pode variar como resultado de uma alteração das propriedades físicas das soluções, por exemplo, pressão de vapor, tensão superficial e viscosidade. Estas interferências podem ser eliminadas por diluição da amostra, preparação de padrões na mesma matriz ou utilizando o método da adição de padrão;
- Interferências de ionização - resultam da ionização de uma percentagem de átomos na chama com a consequente diminuição do número de átomos neutros disponíveis para absorver a radiação incidente. Podem ser eliminadas pela diminuição da temperatura da chama ou pela adição de um elemento mais facilmente ionizável do que o elemento a analisar;

- Interferências de fundo - consistem na dispersão da radiação por partículas sólidas na chama ou na absorção de radiação por moléculas ou radicais provenientes da matriz da amostra, resultando num aumento da absorvância. A eliminação deste tipo de interferências passa pela utilização de um aparelho de feixe duplo equipado com corretor de ruído de fundo;
- Interferências espectrais - podem ocorrer por sobreposição parcial das riscas dos vários elementos presentes na amostra.

Reagentes:

- Soluções padrão para a absorção atômica em fase aquosa (1000 g/L de Zn e Cd) - Merk;
- Ácido nítrico, HNO₃ 65% - Panreac;

Equipamentos:

- Espectrofotômetro de absorção atômica PerkinElmer, modelo Analyst 200 para análise da fase aquosa;
- Lâmpadas de cátodo oco de Zn e Cd - PerkinElmer;
- Diluidor automático - Dosimat 665 e 776 - Metrohm.

Técnica:

As condições utilizadas nas análises realizadas foram as recomendadas pelo fabricante do aparelho e são apresentadas na Tabela A1.1:

Tabela A1. 1 - Condições operatórias.

Elemento	λ (nm)	Abertura da fenda (nm)	Linearidade (mg/L)	Meio de diluição
Zn	213,9	0,7	1,0	HNO ₃ - 1,5% (v/v)

Para a determinação da concentração dos metais na fase aquosa foi traçada uma reta de calibração utilizando para o zinco os padrões 0,5 e 1,0 mg/L e para o cádmio os padrões 1,0 e 2,0 mg/L preparados a partir das respectivas soluções padrão.

1.3.2 Titulação da acidez livre utilizando KI como agente redutor de Fe^{3+}

Reagentes:

- Ácido sulfúrico - H_2SO_4 97% (p/p) - Fluka;
- Iodeto de potássio - KI - AnalaR Normapur;
- Tiosulfato de sódio - Merck;
- Alaranjado de metilo - Merck;
- Solução de hidróxido de sódio (0,01 e 0,1 N) - Merck;
- Água desionizada.

Equipamento:

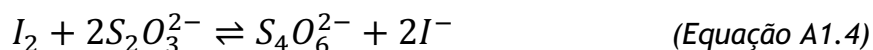
- Material de vidro de uso normal no laboratório.

Técnica (21):

- 1) Num *erlenmeyer* dilui-se a amostra (1-2 mL) em 50 mL de água;
- 2) Juntar iodeto de potássio até a solução apresentar uma coloração castanha ou amarela escura. A reação que ocorre é:



- 3) Adicionar gota a gota tiosulfato de sódio (0,1 N) até a solução ficar incolor. Corresponde à situação em que todo o iodo molecular foi reduzido a I^- de acordo com a seguinte reação:



- 4) Adicionar algumas gotas de alaranjado de metilo e titular com hidróxido de sódio. No ponto de viragem do indicador a cor da solução muda de laranja para amarelo.

Cálculos:

A concentração total de ácido pode ser calculada pela seguinte equação:

$$C_{HCl} = \frac{V_{NaOH} \times C_{NaOH}}{M_{HCl} \times V_{amostra}} \quad (\text{Equação A1.5})$$

onde C_{HCl} é a concentração de ácido livre (mol/L), C_{NaOH} e V_{NaOH} são respetivamente a concentração (mol/L) e o volume da solução titulante (mL) gasto até ao ponto de equivalência, M_{HCl} é a massa molar de ácido clorídrico e $V_{amostra}$ é o volume de amostra utilizado.

1.3.3 Titulação do ferro ferroso com dicromato de potássio

Reagentes:

- Dicromato de potássio - ampola titrisol de $K_2Cr_2O_7$ 0,1/6 M - Merck;
- Mistura de ácido sulfúrico (H_2SO_4 97% (p/p) - Fluka) e ácido ortofosfórico (H_3PO_4 85% (p/p) - Panreac) na proporção de 10 mL de H_2SO_4 : 90 mL de H_3PO_4 ;
- Indicador: Difenilaminasulfonato de sódio - $C_{12}H_{10}NNaO_3S$ - Riedel de Haen a 0,2% (p/v) em água.

Equipamento:

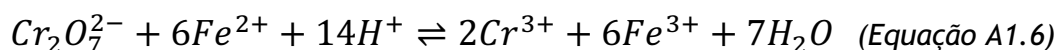
- Material de vidro de uso normal no laboratório.

Técnica (21):

- 1) Medir 2 mL da solução a titular e diluir com 50 mL de água;

- 2) Adicionar 8 mL da solução de mistura de ácidos. A adição desta mistura favorece a reação de titulação porque faz baixar o potencial de oxidação do ferro ferroso, à custa da complexação do ferro férrico formado;
- 3) Adicionar umas gotas de indicador. A solução deve permanecer incolor;
- 4) Titular com dicromato de potássio até ao aparecimento da cor violeta.

A reação de titulação é:



Cálculos:

$$C_{Fe^{2+}} = \frac{C_{K_2Cr_2O_7} \times V_{K_2Cr_2O_7}}{M_{Fe} \times V_{amostra}} \quad (\text{Equação A1.7})$$

onde $C_{Fe^{2+}}$ é a concentração de ferro presente na solução titulada (mol/L), $C_{K_2Cr_2O_7}$ e $V_{K_2Cr_2O_7}$ são respetivamente a concentração (mol/L) e o volume da solução titulante (mL) gasto até ao ponto de equivalência, M_{Fe} é a massa molar do ferro e $V_{amostra}$ é o volume de amostra utilizado.

1.3.4 Técnica para determinação da concentração de Fe(III)

Reagentes:

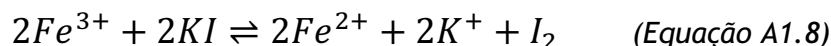
- Iodeto de potássio - KI - AnalaR Normapur;
- Tiosulfato de sódio - $Na_2S_2O_3$ - Merck;

Equipamento:

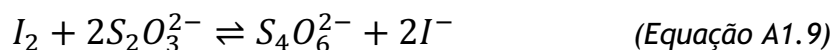
- Material de vidro de uso normal no laboratório

Técnica:

- 1) Num *erlenmeyer* dilui-se a amostra (1-2 mL) em 50 mL de água desionizada;
- 2) Adiciona-se iodeto de potássio sólido até a solução apresentar uma coloração castanha ou amarela escura. Se a amostra tiver elevada concentração de Fe(III) apresenta coloração castanha, se pelo contrário a concentração de Fe(III) for baixa a coloração será amarela. A reação que ocorre é:



- 3) Titular com tiosulfato de sódio a 0,005 M. Na titulação o iodo molecular (I_2) reduz-se a I^- de acordo com a seguinte reação:



No ponto de viragem a cor da solução passa de amarelo a transparente.

Cálculos:

$$C_{Fe(III)} = \frac{C_{Na_2S_2O_3} \times V_{Na_2S_2O_3}}{M_{Fe} \times V_{amostra}} \quad (\text{Equação A1.10})$$

onde $C_{Fe(III)}$ é a concentração de ferro presente na solução titulada (mol/L), $C_{Na_2S_2O_3}$ e $V_{Na_2S_2O_3}$ são respetivamente a concentração (mol/L) e o volume da solução titulante (mL) gasto até ao ponto de equivalência, M_{Fe} é a massa molar do ferro e $V_{amostra}$ é o volume de amostra utilizada.

Anexo 2 Descrição de todos os resultados obtidos para os ensaios realizados

Como foi referido ao longo deste documento, foram sempre realizadas análises aos elementos Zn, Fe^{2+} , Cd e HCl e alguns dos resultados obtidos, por questões de relevância e apresentação não constam ao longo do documento, sendo por isso apresentados nas tabelas seguintes.

Tabela A2. 1 - Resultados da extração de zinco de uma solução sintética com 5,2 g/L de Zn, 63,4 g/L de HCl, pH = -0,45, com extractante TBP - 100% de acordo com diferentes razões de fases A:O.

Fase Aquosa	Fase Orgânica	A:O	[Zn] _{aq} (g/L)	[Zn] _{org} (g/L)	Extração Zn (%)	[HCl] (g/L)	pH	Comentários
Solução Sintética [Zn] = 5,2 g/L; [HCl] = 63,4 g/L; pH = -0,45;	TBP - 100%	5:1	1,95	16,3	62,5	59,1	-0,37	O TBP foi saturado com água numa razão 1:1
Solução Sintética [Zn] = 5,2 g/L; [HCl] = 63,4 g/L; pH = -0,45;	TBP - 100%	3:1	1,07	12,4	79,4	53,6	-0,34	O TBP foi saturado com água numa razão 1:1
Solução Sintética [Zn] = 5,2 g/L; [HCl] = 63,4 g/L; pH = -0,45;	TBP - 100%	2:1	0,55	9,3	89,4	52,5	-0,30	O TBP foi saturado com água numa razão 1:1
Solução Sintética [Zn] = 5,2 g/L; [HCl] = 63,4 g/L; pH = -0,45;	TBP - 100%	1:1	0,21	5,0	96,0	48,1	-0,25	O TBP foi saturado com água numa razão 1:1
Solução Sintética [Zn] = 5,2 g/L; [HCl] = 63,4 g/L; pH = -0,45;	TBP - 100%	1:2	0,10	2,6	98,0	42,3	-0,12	O TBP foi saturado com água numa razão 1:1
Solução Sintética [Zn] = 5,2 g/L; [HCl] = 63,4 g/L; pH = -0,45;	TBP - 100%	1:5	0,04	1,0	99,2	30,6	-0,04	O TBP foi saturado com água numa razão 1:1

Tabela A2. 2 - Resultados da extração de zinco de uma solução sintética com 5,46 g/L de Zn, 14,2 g/L de HCl, pH = -0,32, com extractante TBP - 100% de acordo com diferentes razões de fases A:O.

Fase Aquosa	Fase Orgânica	A:O	[Zn] _{aq} (g/L)	[Zn] _{org} (g/L)	Extração Zn (%)	[HCl] (g/L)	pH	Comentários
Solução Sintética [Zn] = 5,46 g/L; [HCl] = 14,2 g/L; pH = -0,32;	TBP - 100%	5:1	2,60	14,3	52,4	10,8	-0,08	O TBP foi saturado com água numa razão 1:1
Solução Sintética [Zn] = 5,46 g/L; [HCl] = 14,2 g/L; pH = -0,32;	TBP - 100%	3:1	1,66	11,4	69,6	7,9	-0,06	O TBP foi saturado com água numa razão 1:1
Solução Sintética [Zn] = 5,46 g/L; [HCl] = 14,2 g/L; pH = -0,32;	TBP - 100%	2:1	1,14	8,7	79,1	8,9	-0,04	O TBP foi saturado com água numa razão 1:1
Solução Sintética [Zn] = 5,46 g/L; [HCl] = 14,2 g/L; pH = -0,32;	TBP - 100%	1:1	0,62	4,8	88,7	6,1	0,07	O TBP foi saturado com água numa razão 1:1
Solução Sintética [Zn] = 5,46 g/L; [HCl] = 14,2 g/L; pH = -0,32;	TBP - 100%	1:2	0,31	2,6	94,3	5,1	0,14	O TBP foi saturado com água numa razão 1:1
Solução Sintética [Zn] = 5,46 g/L; [HCl] = 14,2 g/L; pH = -0,32;	TBP - 100%	1:5	0,15	1,1	97,3	3,4	0,35	O TBP foi saturado com água numa razão 1:1

Tabela A2. 3 - Resultados da extração de zinco do efluente da Eurogalva com 8,5 g/L de Zn, 58,3 g/L de HCl, 152,2 g/L de Fe^{2+} e pH = -0,86 com extractante TBP - 100% de acordo com diferentes razões de fases A:O.

Fase Aquosa	Fase Orgânica	A:O	$[\text{Zn}]_{\text{aq}}$ (g/L)	$[\text{Zn}]_{\text{org}}$ (g/L)	Extração Zn (%)	$[\text{Cd}]_{\text{aq}}$ (g/L)	% Ext Cd	$[\text{Fe}^{2+}]_{\text{aq}}$ (g/L)	Extração Fe^{2+} (%)	$[\text{HCl}]$ (g/L)	pH	Comentários
Efluente da Eurogalva [Zn] = 8,5 g/L; [HCl] = 58,3 g/L; [Fe^{2+}] = 152,2 g/L; pH = -0,86;	TBP - 100%	5:1	2,60	29,5	69,4	Abaixo do limite de detecção	-	151,5	0,5	52,9	-0,77	O TBP foi saturado com água numa razão 1:1
Efluente da Eurogalva [Zn] = 8,5 g/L; [HCl] = 58,3 g/L; [Fe^{2+}] = 152,2 g/L; pH = -0,86;	TBP - 100%	3:1	0,71	23,4	91,6	Abaixo do limite de detecção	-	152,9	0,0	45,4	-0,75	O TBP foi saturado com água numa razão 1:1
Efluente da Eurogalva [Zn] = 8,5 g/L; [HCl] = 58,3 g/L; [Fe^{2+}] = 152,2 g/L; pH = -0,86;	TBP - 100%	2:1	0,29	16,4	96,6	Abaixo do limite de detecção	-	155,0	0,0	43,4	-0,72	O TBP foi saturado com água numa razão 1:1
Efluente da Eurogalva [Zn] = 8,5 g/L; [HCl] = 58,3 g/L; [Fe^{2+}] = 152,2 g/L; pH = -0,86;	TBP - 100%	1:1	0,16	8,3	98,2	Abaixo do limite de detecção	-	153,6	0,0	35,0	-0,65	O TBP foi saturado com água numa razão 1:1

Tabela A2. 4 - Continuação da tabela A2. 3

Fase Aquosa	Fase Orgânica	A:O	[Zn] _{aq} (g/L)	[Zn] _{org} (g/L)	Extração Zn (%)	[Cd] _{aq} (g/L)	% Ext Cd	[Fe ²⁺] _{aq} (g/L)	Extração Fe ²⁺ (%)	[HCl] (g/L)	pH	Comentários
Efluente da Eurogalva [Zn] = 8,5 g/L; [HCl] = 58,3 g/L; [Fe ²⁺] = 152,2 g/L; pH = -0,86;	TBP - 100%	1:2	0,03	4,2	99,6	Abaixo do limite de detecção	-	152,2	0,0	23,7	- 0,55	O TBP foi saturado com água numa razão 1:1
Efluente da Eurogalva [Zn] = 8,5 g/L; [HCl] = 58,3 g/L; [Fe ²⁺] = 152,2 g/L; pH = -0,86;	TBP - 100%	1:5	0,03	1,7	99,7	Abaixo do limite de detecção	-	143,8	5,5	14,6	- 0,35	O TBP foi saturado com água numa razão 1:1

Tabela A2. 5 - Resultados da extração de zinco do efluente da Eurogalva com 3,20 g/L de Zn, 26,6 g/L de HCl, 80,3 g/L de Fe^{2+} e neutralizada com NaOH até pH = -0,32 com extractante TBP - 100% de acordo com diferentes razões de fases A:O.

Fase Aquosa	Fase Orgânica	A:O	[Zn] _{aq} (g/L)	[Zn] _{org} (g/L)	Extração Zn (%)	[Cd] _{aq} (g/L)	Extração Cd (%)	[Fe ²⁺] _{aq} (g/L)	Extração Fe ²⁺ (%)	[HCl] (g/L)	pH	Comentários
Efluente da Eurogalva neutralizado com NaOH até pH = -0,32 [Zn] = 3,20 g/L; [HCl] = 26,6 g/L; [Fe ²⁺] = 80,3 g/L	TBP - 100%	5:1	1,05	10,8	67,2	Abaixo do limite de detecção	-	79,6	0,9	24,1	-0,09	O TBP foi saturado com água numa razão 1:1
Efluente da Eurogalva neutralizado com NaOH até pH = -0,32 [Zn] = 3,20 g/L; [HCl] = 26,6 g/L; [Fe ²⁺] = 80,3 g/L	TBP - 100%	3:1	0,49	8,1	84,6	Abaixo do limite de detecção	-	79,6	0,0	23,9	-0,07	O TBP foi saturado com água numa razão 1:1
Efluente da Eurogalva neutralizado com NaOH até pH = -0,32 [Zn] = 3,20 g/L; [HCl] = 26,6 g/L; [Fe ²⁺] = 80,3 g/L	TBP - 100%	2:1	0,28	5,9	91,4	Abaixo do limite de detecção	-	79,6	0,0	23,4	-0,06	O TBP foi saturado com água numa razão 1:1
Efluente da Eurogalva neutralizado com NaOH até pH = -0,32 [Zn] = 3,20 g/L; [HCl] = 26,6 g/L; [Fe ²⁺] = 80,3 g/L	TBP - 100%	1:1	0,12	3,1	96,3	Abaixo do limite de detecção	-	80,3	0,0	21,1	-0,04	O TBP foi saturado com água numa razão 1:1

Tabela A2. 6 - Continuação da tabela A2. 5

Fase Aquosa	Fase Orgânica	A:O	[Zn] _{aq} (g/L)	[Zn] _{org} (g/L)	Extração Zn (%)	[Cd] _{aq} (g/L)	Extração Cd (%)	[Fe ²⁺] _{aq} (g/L)	Extração Fe ²⁺ (%)	[HCl] (g/L)	pH	Comentários
Efluente da Eurogalva neutralizado com NaOH até pH = -0,32 [Zn] = 3,20 g/L; [HCl] = 26,6 g/L; [Fe ²⁺] = 80,3 g/L	TBP - 100%	1:2	0,06	1,6	98,0	Abaixo do limite de deteção	-	80,3	0,0	18,1	0,03	O TBP foi saturado com água numa razão 1:1
Efluente da Eurogalva neutralizado com NaOH até pH = -0,32 [Zn] = 3,20 g/L; [HCl] = 26,6 g/L; [Fe ²⁺] = 80,3 g/L	TBP - 100%	1:5	0,04	0,6	98,8	Abaixo do limite de deteção	-	80,3	0,0	15,1	0,15	O TBP foi saturado com água numa razão 1:1

Antes de serem apresentados os resultados para as reextracções efetuadas, a tabela seguinte mostra o estudo realizado acerca da etapa de *scrubbing*.

Tabela A2. 7 - Resultados obtidos para o estudo efetuado à etapa de *scrubbing* realizada após extração de zinco do efluente da Eurogalva contendo $[Zn] = 6,3$ g/L, $[HCl] = 58,9$ g/L, $[Fe^{2+}] = 148,0$ g/L e $pH = -0,72$ com TBP - 100% (v/v).

Contacto	Fase Aquosa	Fase Orgânica	A:O	$[Zn]_{aq}$ (g/L)	Extração Zn (%)	$[Cd]_{aq}$ (g/L)	Extração Cd (%)	$[Fe^{2+}]_{aq}$ (g/L)	Extração Fe^{2+} (%)	$[HCl]_{aq}$ (g/L)	pH	Comentários
Extração	Solução Eurogalva Reduzida $[Zn] = 6,3$ g/L; $[HCl] = 58,9$ g/L; $[Fe^{2+}] = 148$ g/L; $pH = -0,72$;	TBP - 100%	5:1	1,92	67,0	Abaixo do limite de deteção	-	150,8	0,9	51,0	-0,65	O TBP foi saturado com água numa razão 1:1
<i>Scrubbing</i> - 1 min	Água	Fase orgânica após extração	1:1	8,10	41,7	Abaixo do limite de deteção	-	3,1	79,5	21,9	0,39	
<i>Scrubbing</i> - 2 min	Água	Fase orgânica após extração	1:1	7,90	40,7	Abaixo do limite de deteção	-	3,4	85,9	26,3	0,36	
<i>Scrubbing</i> - 5 min	Água	Fase orgânica após extração	1:1	7,80	40,2	Abaixo do limite de deteção	-	4,0	101,7	24,8	0,36	

Tabela A2. 8 - Resultados da reextração de zinco. Fase aquosa: água; Fase orgânica: após scrubbing [Zn] = 24,3 g/L, [HCl] = 18,5 g/L e TBP - 100% (v/v) de acordo com diferentes razões de fases A:O.

Contacto	Fase Aquosa	Fase Orgânica	A:O	[Zn] _{aq} (g/L)	[Zn] _{org} (g/L)	Extração Zn (%)	[Cd] _{aq} (g/L)	Extração Cd (%)	[Fe ²⁺] _{aq} (g/L)	Extração Fe ²⁺ (%)	[HCl] (g/L)	pH	Comentários
Extração	Solução Eurogalva Reduzida [Zn] = 6,3 g/L; [HCl] = 62 g/L; [Fe ²⁺] = 149,4 g/L; pH = -0,67;	TBP - 100%	5:1	0,95	25,8	84,4	Abaixo do limite de detecção	-	149,4	0,0	55,4	-0,65	O TBP foi saturado com água numa razão 1:1
Scrubbing	Água	Fase orgânica após extração	1:5	7,15	24,3	5,6	Abaixo do limite de detecção	-	11,2	0,0	71,5	-0,07	Contacto de 1 minuto
Reextração	Água	Fase orgânica após extração e <i>scrubbing</i>	5:1	3,40	7,3	69,9	Abaixo do limite de detecção	-	0,3	0,0	3,6	1,28	
Reextração	Água	Fase orgânica após extração e <i>scrubbing</i>	3:1	5,50	7,8	67,8	Abaixo do limite de detecção	-	0,4	0,0	5,5	0,98	
Reextração	Água	Fase orgânica após extração e <i>scrubbing</i>	2:1	7,50	9,3	61,7	Abaixo do limite de detecção	-	0,4	0,0	7,9	0,85	
Reextração	Água	Fase orgânica após extração e <i>scrubbing</i>	1:1	10,15	14,2	41,7	Abaixo do limite de detecção	-	0,6	0,0	16,0	0,64	

Tabela A2. 9 - Continuação da tabela A2.8

Contacto	Fase Aquosa	Fase Orgânica	A:O	[Zn] _{aq} (g/L)	[Zn] _{org} (g/L)	Extração Zn (%)	[Cd] _{aq} (g/L)	Extração Cd (%)	[Fe ²⁺] _{aq} (g/L)	Extração Fe ²⁺ (%)	[HCl] (g/L)	pH	Comentários
Reextração	Água	Fase orgânica após extração e <i>scrubbing</i>	1:2	12,19	18,2	25,1	Abaixo do limite de deteção	-	0,7	0,0	35,2	0,47	
Reextração	Água	Fase orgânica após extração e <i>scrubbing</i>	1:5	11,31	22,1	9,3	Abaixo do limite de deteção	-	1,5	0,0	37,9	0,27	

Tabela A2. 10 - Resultados obtidos para: - Extração de zinco do efluente da Eurogalva com $[Zn] = 5,70 \text{ g/L}$, $[HCl] = 57,1 \text{ g/L}$, $[Fe^{2+}] = 149,4 \text{ g/L}$ e $pH = -0,98$; - *Scrubbing* e Reextração, da fase orgânica obtida, com água; - Recuperação de zinco do efluente da Eurogalva após a extração com TBP, *scrubbing* e reextração com água - $[Zn] = 10,0 \text{ g/L}$, $[HCl] = 21,5 \text{ g/L}$ e $pH = 0,16$ - numa razão de fases A:O de 1:1 com diversas fases orgânicas diferentes.

Contacto	Fase Aquosa	Fase Orgânica	A:O	$[Zn]_{aq} \text{ (g/L)}$	$[Zn]_{org} \text{ (g/L)}$	Extração Zn (%)	$[Cd]_{aq} \text{ (g/L)}$	Extração Cd (%)	$[Fe^{2+}]_{aq} \text{ (g/L)}$	Extração Fe^{2+} (%)	$[HCl]_{aq} \text{ (g/L)}$	pH	Comentários
1ª Extração	Solução Eurogalva Reduzida $[Zn] = 5,7 \text{ g/L}$; $[HCl] = 57,1 \text{ g/L}$; $[Fe^{2+}] = 149,4 \text{ g/L}$; $pH = -0,98$;	TBP - 100%	5:1	1,63	20,4	71,5	Abaixo do limite de deteção	-	152,2	0,0	51,4	-0,94	O TBP foi saturado com água numa razão 1:1
Scrubbing	Água	Fase orgânica após 1ª extração	1:5	4,60	19,5	4,5	Abaixo do limite de deteção	-	7,0	0,0	58,5	-0,27	Contacto de 1 minuto
1ª Reextração	Água	Fase orgânica após 1ª extração e scrubbing	1:2	10,0	14,5	25,7	Abaixo do limite de deteção	-	1,3	0,0	21,5	0,16	
2ª Extração	Fase aquosa após 2ª Extração	DEHPA (10%) em SSD 70	1:1	10,0	0,0	0,0	Abaixo do limite de deteção	-	1,1	0,0	21,5	0,14	
2ª Extração	Fase aquosa após 2ª Extração	Cyanex (10%) em SSD 70	1:1	4,20	5,8	58,0	Abaixo do limite de deteção	-	0,9	0,0	21,1	0,28	
2ª Extração	Fase aquosa após 2ª Extração	DEHPA (10%) + JMT (5%) em SSD 70	1:1	10,0	0,0	0,0	Abaixo do limite de deteção	-	1,2	0,0	20,1	0,26	
2ª Extração	Fase aquosa após 2ª Extração	Cyanex (10%) + JMT (5%) em SSD 70	1:1	5,13	4,9	48,8	Abaixo do limite de deteção	-	0,8	0,0	17,2	0,38	
2ª Extração	Fase aquosa após 2ª Extração	DEHPA (10%) + Cyanex (10%) em SSD 70	1:1	7,19	2,8	28,1	Abaixo do limite de deteção	-	0,8	0,0	21,3	0,27	

Tabela A2. 11 - Resultados para a extração de zinco do efluente da Eurogalva após extração com TBP, *scrubbing* e reextração com água - [Zn] = 10,0 g/L e [HCl] = 21,5 g/l - para pH = 1, pH = 2 e pH = 3 com uma fase orgânica contendo D2EHPA - 10% (v/v) em SSD 70.

Contacto	Fase Aquosa	Fase Orgânica	A:O	[Zn] _{aq} (g/L)	[Zn] _{org} (g/L)	Extração Zn (%)	[Cd] _{aq} (g/L)	Extração Cd (%)	[Fe ²⁺] _{aq} (g/L)	Extração Fe ²⁺ (%)	[HCl] _{aq} (g/L)	pH	Comentários
1ª Extração	Solução Eurogalva Reduzida [Zn] = 6,9 g/L; [HCl] = 56,8 g/L; [Fe ²⁺] = 148 g/L; pH = -0,98;	TBP - 100%	5:1	1,63	26,6	76,6	Abaixo do limite de detecção	-	152,2	0,0	51,2	-0,94	O TBP foi saturado com água numa razão 1:1
<i>Scrubbing</i>	Água	Fase orgânica após extração	1:5	4,60	25,7	3,5	Abaixo do limite de detecção	-	6,7	0,0	58,3	-0,27	Contacto de 15 minutos
1ª Reextração	Água	Fase orgânica após extração e scrubbing	1:2	14,9	18,3	29,0	Abaixo do limite de detecção	-	1,3	0,0	21,3	-0,11	
2ª Extração	Fase Aquosa do após 1ª Reextração pH = 1	DEHPA (10%) em SSD 70	5:1	13,9	5,0	6,7	Abaixo do limite de detecção	-	0,3	0,0	3,1	0,86	Fase Aquosa neutralizada até pH = 1 com NaOH 3M
2ª Reextração	H ₂ SO ₄ - 100 g/L	Fase orgânica após 2ª Extração	5:1	0,98	16,9	22,4	Abaixo do limite de detecção	-	0,2	0,0	10,9	-0,10	
2ª Extração	Fase Aquosa do após 1ª Reextração pH = 2	DEHPA (10%) em SSD 70	5:1	13,4	7,5	10,1	Abaixo do limite de detecção	-	0,2	0,0	1,8	1,21	Fase Aquosa neutralizada até pH = 2 com NaOH 3M
2ª Reextração	H ₂ SO ₄ - 100 g/L	Fase orgânica após 2ª Extração	5:1	1,13	18,7	23,2	Abaixo do limite de detecção	-	0,0	0,0	10,8	-0,10	
2ª Extração	Fase Aquosa do após 1ª Reextração pH = 3	DEHPA (10%) em SSD 72	5:1	13,0	9,5	12,8	Abaixo do limite de detecção	-	0,2	0,0	1,9	1,30	Fase Aquosa neutralizada até pH = 3 com NaOH 3M
2ª Reextração	H ₂ SO ₄ - 100 g/L	Fase orgânica após 2ª Extração	5:1	1,25	20,0	23,8	Abaixo do limite de detecção	-	0,0	0,0	10,2	-0,10	

