

INVESTIGAÇÃO DOS EFEITOS DE IMPUREZAS ORGÂNICAS POLARES E APOLARES NA ELETRORRECUPERAÇÃO DE ZINCO E NAS CARACTERÍSTICAS DOS DEPÓSITOS METÁLICOS

MAJUSTE, D.¹, CIMINELLI, V.S.T.¹, MARTINS, E.L.C.², SOUZA, A.D.²

¹ Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais; e Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia em Recursos Minerais, Água e Biodiversidade (INCT-Acqua).
dmajuste@ufmg.br; ciminelli@demet.ufmg.br.

² Votorantim Metais – Zinco. eder.martins@vmetais.com.br; adelson.souza@vmetais.com.br.

RESUMO

Este trabalho discute os efeitos de impurezas orgânicas na eletrorrecuperação de zinco e qualidade (morfologia/estrutura cristalina) de depósitos. Dois compostos orgânicos, que podem estar presentes na solução gerada no tratamento de minério silicatado de zinco, foram selecionados para o estudo: coletor de zinco usado na flotação e óleo lubrificante usado em pontes rolantes e esteiras. A análise dos compostos indicou que as moléculas do coletor possuem os grupos polares éter e amina, que forma ligações de hidrogênio com a água e pode interagir com íons Zn^{2+} e H^+ . As moléculas do óleo exibiram apenas o grupo apolar alquil (hidrocarboneto saturado, insolúvel na água). Os ensaios de eletrorrecuperação indicaram que a eficiência de corrente diminui significativamente na presença do coletor na solução ácida. Na presença do óleo, efeitos negativos também foram observados, porém menos pronunciados. As análises dos depósitos de zinco revelaram modificações na morfologia e na estrutura quando ambos os compostos estão presentes na solução, tais como redução de tamanho de grão, formação de poros e diferente padrão de crescimento dos cristais. Com relação aos efeitos das impurezas na cinética do processo, a adição do óleo elevou o sobrepotencial de nucleação de zinco, diminuindo a corrente catódica, o que pode estar associado à sua adsorção nos catodos. A adição do coletor causou efeito drástico na taxa de redução, possivelmente devido a interação Zn^{2+} -amina.

PALAVRAS-CHAVES: eletrorrecuperação; zinco; impurezas orgânicas.

ABSTRACT

The effects of organic impurities on the current efficiency (CE), cell voltage (CV) and specific energy consumption (SEC) during zinc electrowinning, morphology and crystal structure of the deposit, and electrochemistry of cathodic processes (metal deposition and hydrogen evolution) are discussed here. The organics selected according to industrial production of zinc from silicate ores were a zinc collector used in flotation, which was characterized by molecules containing the polar amine and ether groups, and lubricating oil used in machines (including cranes), which was described as a non-polar hydrocarbon. Electrowinning experiments indicated that CE decreases, while CV and SEC increase when the impurities are added to the acid solution. CE drops to 21.6 % in the presence of $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ of collector in the solution (from organic-free solutions, $CE=93.7 \%$). Negative impact was also observed in the presence of $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ of oil ($CE=90.7 \%$). The characterization of deposits revealed significant changes in deposit's morphology, crystal size and preferred orientations. Electrochemical measurements revealed that the presence of the non-polar oil in the solution increases the nucleation overpotential of zinc and decreases the cathodic current. In the presence of collector, drastic negative effect on the cathodic current was observed. Hypotheses based on the adsorption degree of organic molecules on the cathode and the possible interaction among Zn^{2+} ions and negatively charged N atoms of the amine group were discussed.

KEYWORDS: electrowinning; zinc; organic impurities.

1. INTRODUÇÃO

Na eletrorecuperação de zinco, a presença de impurezas na solução pode afetar a eficiência de corrente e qualidade (pureza e resistência mecânica) dos depósitos produzidos nos catodos de alumínio. Há evidências de que quantidades residuais de extratantes orgânicos e de compostos utilizados para minimizar a névoa ácida gerada na área de eletrorecuperação podem diminuir a eficiência do processo e modificar a morfologia e a estrutura cristalina do produto (Mackinnon *et al.*, 1980; Hosny, 1993; Mackinnon, 1994; Alfantazi e Dreisinger, 2003; Dhak *et al.*, 2011). Na literatura, o comportamento de moléculas orgânicas em soluções ácidas é descrito pelo grau de adsorção na superfície dos eletrodos, e pelas interações com os íons Zn^{2+} e H^+ . A adsorção das moléculas nos catodos de Al afeta a transferência de elétrons, devido ao bloqueio de parte dos sítios de nucleação de Zn. Na solução de ácido sulfúrico, as moléculas orgânicas podem interagir com a água e íons Zn^{2+} e H^+ , o que favorece a migração dessas moléculas para o catodo, terminal negativo das cubas. A força de interações entre heteroátomos (ex.: F, O, N, e S) e íons Zn^{2+} pode afetar tanto a cinética quanto o mecanismo de deposição deste metal.

Assim, o objetivo geral da pesquisa é investigar os efeitos de compostos orgânicos utilizados na produção de zinco a partir de minério silicatado em parâmetros de processo tais como eficiência de corrente (EC), voltagem da cuba de eletrorecuperação (VC) e consumo específico de energia (CEE). Os efeitos dessas possíveis impurezas na morfologia e estrutura cristalina do produto e na cinética de redução de zinco (Eq. 1) e hidrogênio (Eq. 2), além deste o principal responsável pela diminuição de EC no processo, também foram investigados.



Em função da extração de metais a partir de minérios complexos e de baixo teor, a concentração residual de moléculas orgânicas na solução que alimenta as cubas de eletrorecuperação pode se elevar, particularmente quando minérios silicatados de zinco são tratados. Essa rota de produção não inclui a ustulação do concentrado, etapa na qual orgânicos seriam decompostos.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Compostos orgânicos selecionados

A Tabela I apresenta a função de dois compostos no processo industrial. Os grupos orgânicos característicos também são apresentados. Observa-se que foram selecionados para a investigação reagente utilizado como coletor de willemita (Zn_2SiO_4) na etapa de flotação (composto 1), e óleo lubrificante usado em máquinas operatrizes, redutores e esteiras (composto 2). As análises por espectroscopia no infravermelho revelaram que moléculas do coletor apresentam grupos polares éter e amina primária e grupo apolar alquil. A amina faz ligações de hidrogênio com moléculas de água. A carga parcial negativa no átomo de N pode também atrair espécies eletroativas – íons Zn^{2+} e H^+ . Em solução, o grupo amina está protonado em $pH < 9-11$ (Dean, 1999), de acordo com o tipo de composto. Um maior tamanho de cadeia carbônica hidrofóbica causa a diminuição da solubilidade desse grupo em água. Com relação ao grupo éter, levemente polar e com baixa afinidade pela água, as interações entre átomos de oxigênio e as espécies aquosas são reduzidas. As análises do óleo indicaram apenas o grupo apolar alquil. Trata-se de hidrocarboneto saturado, insolúvel em água.

Tabela I. Função dos compostos orgânicos no processo de eletrorrecuperação de zinco e grupos funcionais detectados por espectroscopia no infravermelho.

Composto	Função no processo	Grupos funcionais orgânicos		
1	Coletor de zinco	Alquil	Amina	Éter
		$\begin{array}{c} \\ \text{--- C} \text{---} \\ \end{array}$	$\begin{array}{c} \\ \text{--- C} \text{--- N} \text{:} \\ \quad \end{array}$	$\begin{array}{c} \\ \text{--- C} \text{---} \ddot{\text{O}} \text{--- C} \text{---} \\ \quad \end{array}$
2	Óleo lubrificante	Alquil		
		$\begin{array}{c} \\ \text{--- C} \text{---} \\ \end{array}$		

2.2. Ensaios de eletrorrecuperação

A solução sintética utilizada nos ensaios (60 g/L de Zn^{2+} e 160 g/L de H_2SO_4) foi preparada com água deionizada (Millipore[®] Milli-Q), H_2SO_4 96% (Analytical grade, FMaia[®]) e sulfato de zinco ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) >99% (Sigma-Aldrich[®]). A temperatura da solução foi mantida constante ($38 \pm 0,5$ °C) usando placa de aquecimento e agitação (IKA[®] RET basic). Os efeitos dos orgânicos foram avaliados nas seguintes concentrações: 50 e 100 mg/L. Os ensaios de eletrorrecuperação foram realizados em uma cuba de vidro Pyrex[®] (2 L) contendo 4 eletrodos (3 catodos de alumínio (99,5 %) e 1 anodo central de platina (99,99 %)). Antes dos ensaios, a superfície dos catodos foi polida a úmido com SiC (#1200) e lavada com água deionizada. Os ensaios foram realizados aplicando-se densidade de corrente constante (500 A/m^2), por 6 h, sob agitação constante (350 rpm). Nos ensaios, a voltagem da cuba (VC) foi monitorada com multímetro Minipa (ET 2615A). A partir dos valores medidos em $t = 2, 4$ e 6 h, o consumo específico de energia médio, em kwh/t Zn, foi calculado. Após os ensaios, os depósitos de zinco foram manualmente removidos, lavados com água deionizada, secos em estufa a 60 °C por 30 min. A massa do depósito obtido após 6 h foi determinada em balança analítica (Mettler AE200).

2.3. Ensaios de voltametria cíclica e polarização linear

As medições eletroquímicas por voltametria cíclica e polarização linear foram realizadas em uma cuba de vidro Pyrex[®] (1 L) contendo 3 eletrodos (eletrodo de trabalho de Al (99,5 %), contra-eletrodo de Pt (99,99 %) e eletrodo de referência Ag/AgCl/KCl 3 mol/L). Antes das medições, a superfície dos eletrodos de Al foi polida como descrito acima. Os potenciais foram convertidos para a escala SHE (*Standard Hydrogen Electrode*) (i.e., +0.197 V a 38 °C). O sobrepotencial de nucleação de zinco (NOP, *Nucleation overpotential*), que representa a diferença entre o potencial inicial de nucleação e o potencial de equilíbrio do par Zn^{2+}/Zn , foi determinado por voltametria. A polarização na direção negativa iniciou em -0.600 V, e foi revertida para a direção positiva em -0.905 V. A corrente catódica associada à reação de evolução de hidrogênio (Eq. 2) foi obtida por polarização, faixa -0.600 – -0.905 V, a partir de solução sem Zn^{2+} . Todas as medições foram feitas adotando-se taxa de varredura constante (1 mV/s), e tempo de equilíbrio de 10 min. Neste período, o potencial de circuito aberto (OCP) nos eletrodos de Al foi monitorado, com a solução sob agitação constante (350 rpm).

2.4. Caracterização dos depósitos de zinco

A morfologia dos depósitos foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), com microscópio JEOL (JSM 6360LV), e por espectrometria de energia dispersiva de raios-X, com espectrômetro Thermo Noram (Quest). Todas as imagens foram obtidas em 15 kV. A estrutura cristalina dos depósitos (principais orientações do cristal) foi analisada por difração de raios-X (DRX), com difratômetro PANalytical (Empyrean) (Cu $K\alpha_1$, $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$). Os padrões de DRX foram avaliados na faixa 2θ de $10\text{-}120^\circ$ com passo de 0.06° . Os picos foram identificados pelos padrões de referência fornecidos pelo ICDD (*International Centre for Diffraction Data*).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Efeitos das impurezas orgânicas nos parâmetros de processo (EC, VC e CEE)

A Tabela II apresenta os valores médios de EC e CEE obtidos a partir de soluções contendo 50 e 100 mg/L de orgânicos 1 e 2. Observa-se que na ausência de impurezas na solução, EC = 93,67 % e CEE = 2644 kWh/t Zn. Quando o coletor (composto 1) foi adicionado na solução, efeitos negativos importantes foram observados. Na concentração de 50 mg/L, EC diminuiu para 21,58 % e CEE aumentou para 11672 kWh/t Zn. Na presença do óleo lubrificante (composto 2), efeitos negativos menos pronunciados foram demonstrados. A Figura 1 apresenta os valores médios de VC. A adição do coletor causou elevação de voltagem em ambas as concentrações. A adição do óleo causou elevação significativa em $t = 0 \text{ h}$, mas esse efeito foi reduzido em $t = 2, 4 \text{ e } 6 \text{ h}$.

Tabela II. Valores médios de EC e CEE obtidos a partir de soluções contendo 50 e 100 mg/L dos compostos orgânicos.

Composto	EC (%)		CEE (kwh/t Zn)	
	50 mg/L	100 mg/L	50 mg/L	100 mg/L
1	$21,58 \pm 0,08$	$21,09 \pm 0,09$	11672 ± 9	11996 ± 31
2	$90,67 \pm 0,22$	$90,03 \pm 0,06$	2770 ± 35	2807 ± 91

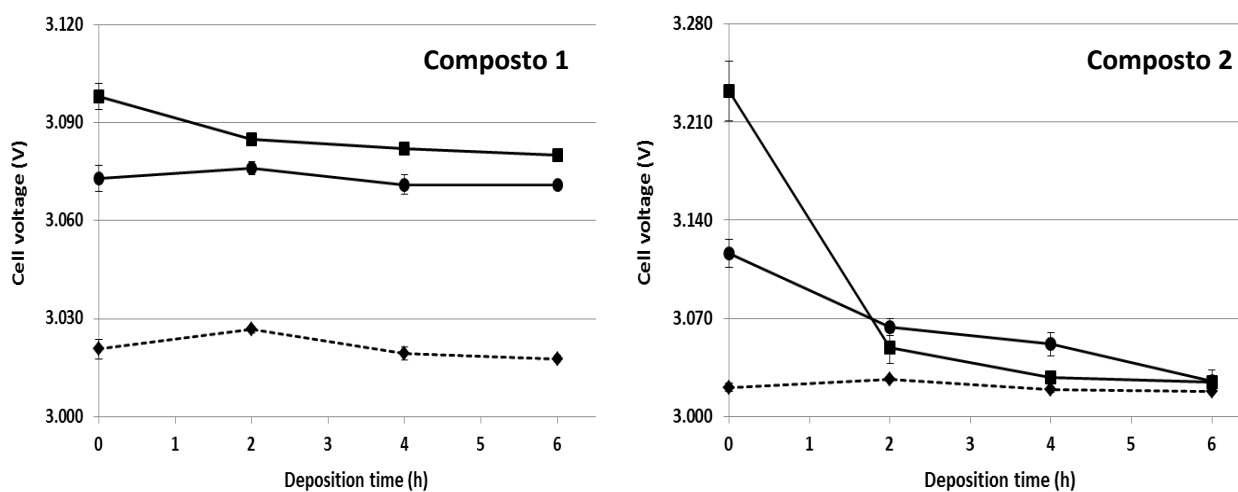


Figura 1. Efeitos dos compostos orgânicos nos valores médios de VC.

Legenda: ◆ 0 mg/L; ● 50 mg/L; ■ 100 mg/L.

VC é função dos potenciais de equilíbrio das reações anódicas (E_a) e catódicas (E_c), respectivos sobrepotenciais (η_a and η_c), e queda ôhmica devido à resistência do eletrólito:

$$VC = (E_a + \eta_a) - (-E_c - \eta_c) + IL/\kappa A \quad (3)$$

Onde I representa a corrente elétrica aplicada (A), L o espaçamento entre eletrodos (m), A a área dos eletrodos (m^2), e κ a condutividade específica do eletrólito (S/m). Possíveis efeitos no valor da voltagem em função de conexões foram desprezadas. Como E_a , E_c , I, L e A são constantes, VC depende apenas dos valores de κ , η_a e η_c . Portanto, a diminuição desse parâmetro durante o processo pode estar associada ao aumento de κ devido ao balanço estequiométrico (consumo e produção) de espécies iônicas, e diminuição de η_a e η_c . Há evidências de que a taxa de redução de íons Zn^{2+} é maior em substrato de Zn que em substrato de Al (Recéndiz *et al.*, 2007).

A maior voltagem da cuba quando os compostos 1 e 2 foram adicionados na solução pode estar relacionada ao tipo e comportamento das moléculas na interface. Quando o grau de adsorção na superfície do catodo é elevado, o bloqueio de sítios de nucleação causa a polarização do eletrodo (Oniciu e Mureşan, 1991), como será apresentado adiante. Assim, maior será a força eletromotriz necessária para que a reação de deposição ocorra, o que resulta em aumento de voltagem. Pelo perfil das curvas apresentadas na Figura 1, propõe-se uma adsorção física do óleo lubrificante na superfície de catodos, e a interação entre as moléculas positivamente carregadas do coletor de zinco e o eletrodo carregado negativamente. Dessa forma, na presença do óleo, a queda brusca de voltagem no início do processo poderia ser explicada pela desorção de moléculas apolares fracamente adsorvidas durante a imersão dos eletrodos na solução contaminada. Na presença do coletor, a estabilidade dos valores medidos poderia ser explicada pelo comportamento dessas moléculas na solução. O grupo polar amina interage com os íons H_3O^+ e Zn^{2+} , como discutido adiante, formando um composto insolúvel, o qual migra para a interface eletrodo-eletrólito.

3.2. Efeitos das impurezas orgânicas na qualidade do produto

Os efeitos dos orgânicos na qualidade do produto foram avaliados pela morfologia e estrutura cristalina dos depósitos de zinco. A Figura 2 apresenta imagens de depósitos obtidos a partir de solução sem orgânicos e soluções contendo 50 mg/L dos compostos. Na ausência de orgânicos em solução, o crescimento de hexágonos de zinco com orientações aleatórias foi observado (Fig. 2a). Na presença do coletor, crescimento preferencial de hexágonos perpendiculares à superfície do eletrodo foi observado (Fig. 2b). Na presença do óleo, depósitos com poros e áreas onde não houve formação de Zn foram obtidos (Fig. 2c). A presença de bolhas de hidrogênio na superfície dos depósitos leva a formação e o crescimento de poros. O intervalo no qual essas bolhas ficam retidas na superfície dos depósitos depende da tensão superficial da solução (Gabe, 1997), e de interações entre a cadeia hidrofóbica do composto e as moléculas apolares, $H_{2(g)}$. As áreas sem deposição devem-se, possivelmente, à adsorção física de moléculas no Al, no início do processo. As análises por MEV também revelaram a contaminação de depósitos. Os produtos obtidos na presença do óleo continham quantidades residuais de sulfato de zinco ($ZnSO_4$) e do próprio óleo. Mesmo após as lavagens, estes permaneceram aderidos ao material. As análises indicaram ainda a redução do tamanho de grão dos depósitos. O maior efeito foi observado quando o coletor foi adicionado na solução. Os fatores que favorecem a nucleação de Zn ou desordens no crescimento do cristal causam redução do tamanho de grão. Embora a adsorção de moléculas na superfície pode diminuir o número de sítios de nucleação, as moléculas adsorvidas inibem a difusão de ad-átomos em direção aos pontos de crescimento, e criam desordem na incorporação do ad-átomo (Oniciu e Mureşan, 1991).

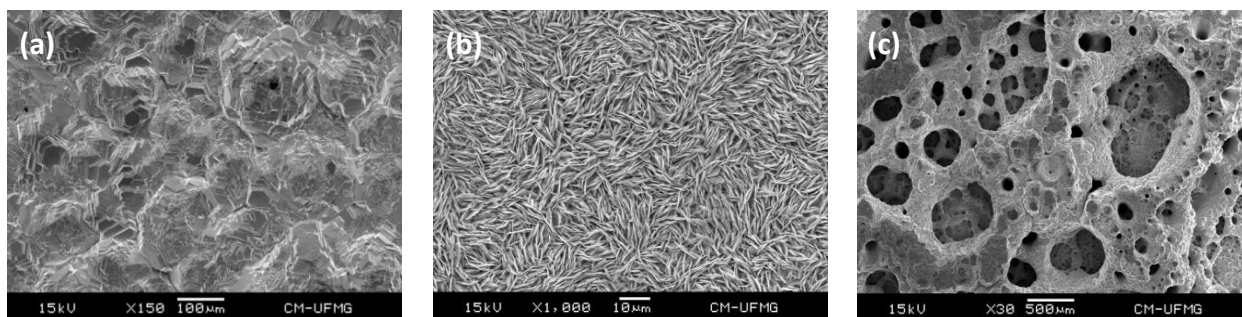


Figura 2. Efeitos dos compostos orgânicos na morfologia dos depósitos: Imagens de amostras obtidas a partir de solução sem orgânicos (a) e com 50 mg/L dos compostos 1 (b) e 2 (c).

Com relação às análises dos depósitos por DRX, apenas zinco hexagonal (ICDD 04-0831) foi detectado. Na ausência de orgânicos na solução, os cristais de Zn cresceram, preferencialmente, nas direções (1 1 4), (1 0 3), (1 1 2), (1 0 2) e (1 0 1). Na presença do coletor, esta ordem de direções preferenciais de crescimento foi alterada para (1 1 0), (1 0 1), (1 1 2), (1 0 0) e (1 0 2). A presença de tal impureza na solução inibiu, portanto, o crescimento dos planos cristalográficos (1 1 4) e (1 0 3). A detecção de planos perpendiculares (1 1 0) e (1 0 0) entre os preferenciais suporta os resultados obtidos por MEV (Fig. 2b). Já na presença do óleo em solução, as direções também foram alteradas para (1 0 1), (0 0 2), (1 0 3), (1 0 2) e (1 1 2). O crescimento dos planos (1 1 4), (1 1 2), (1 0 3) e (1 0 2) foi desfavorecido, enquanto o crescimento de planos piramidal (1 0 1) e basal (0 0 2) foi intensificado. A intensidade de detecção do plano basal aumentou na presença de óleo lubrificante em solução.

3.3. Efeitos das impurezas orgânicas na cinética das reduções catódicas

A investigação dos efeitos das impurezas na cinética de evolução de hidrogênio por polarização linear indicou que a corrente catódica associada à reação aumenta gradualmente com o aumento do sobrepotencial (diferença entre potencial aplicado e potencial de circuito aberto). A corrente catódica média registrada no limite catódico (-0,905 V) foi de $(1,06 \pm 0,00) \times 10^{-2}$ A. A adição do óleo causou elevação da taxa de redução de hidrogênio, uma vez que a corrente aumentou cerca de 9 % (a 50 mg/L) e 52 % (a 100 mg/L). Com relação ao efeito do coletor, aumento na taxa de redução de hidrogênio também foi observado. A corrente catódica média aumentou cerca de 17 % (a 50 mg/L) e 19 % (a 100 mg/L). As principais hipóteses para explicar tal efeito positivo dos orgânicos na cinética de evolução de hidrogênio são: Efeitos no processo de dessorção de bolhas de $H_{2(g)}$; e menor intervalo pelo qual as bolhas permanecem adsorvidas na superfície do eletrodo. A dessorção de $H_{2(g)}$ depende da tensão superficial da solução (Gabe, 1997). Quando compostos orgânicos estão presentes, a tensão superficial é reduzida e o processo de dessorção é favorecido. Assim, o efeito de bolhas presentes na superfície dos eletrodos de Al na transferência de elétrons é reduzido, e a corrente associada à reação aumentaria. Essa hipótese, associada a formação de compostos insolúveis na solução, que alteram a viscosidade interfacial, podem explicar os efeitos observados na presença do coletor.

A Figura 3 apresenta os resultados obtidos por voltametria cíclica. Na ausência de orgânicos na solução, observa-se baixa corrente catódica até o sobrepotencial inicial de deposição de zinco. A corrente catódica então aumenta até o valor no qual a varredura é revertida, e na direção positiva essa corrente diminui até atingir zero no potencial de equilíbrio do par redox. O sobrepotencial de nucleação de zinco (NOP) foi (74 ± 1) mV, e a máxima corrente catódica (devido às reduções simultâneas de Zn^{2+} e H^+ na superfície do Al) foi $(3,18 \pm 0,03) \times 10^{-2}$ A. A adição do óleo na solução causou um aumento no valor do NOP para (104 ± 1) mV (a 50 mg/L) e (114 ± 1) mV (a 100 mg/L) (Fig. 3b). O deslocamento do NOP indica a polarização do catodo, demonstrando que a

contaminação do eletrólito com o óleo tem efeito de inibição na nucleação de zinco, o que pode estar associado ao grau de adsorção das moléculas na superfície do eletrodo. A máxima corrente catódica reduziu para $(1,19 \pm 0,10) \times 10^{-2}$ A (a 50 mg/L) e $(0,52 \pm 0,12) \times 10^{-2}$ A (a 100 mg/L). Já nos voltamogramas obtidos a partir de solução contendo o coletor (Fig. 3a), enorme diminuição na magnitude da máxima corrente catódica pode ser observada: cerca de 98 e 97 % para 50 e 100 mg/L, respectivamente. Esse efeito, o qual explica a redução drástica de EC (Tab. 2), pode estar associado à forte interação entre átomos de N (negativamente carregados) do grupo amina e as espécies Zn^{2+} . Tal efeito na cinética e mecanismo de deposição de zinco resultou na formação de cristais menores, perpendicularmente orientados, como discutido anteriormente.

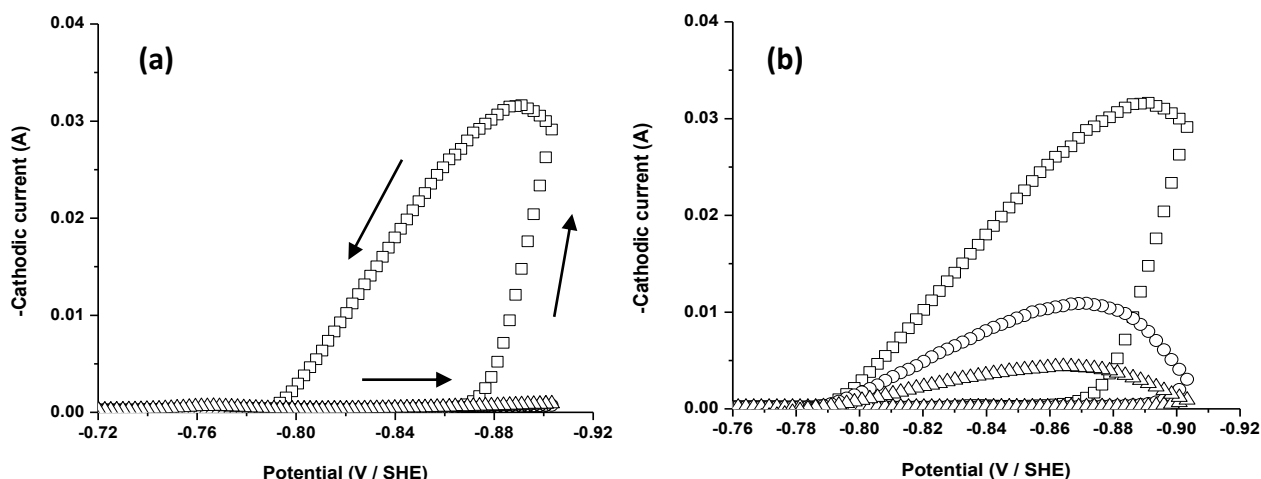


Figura 3. Efeitos dos compostos orgânicos nos processos catódicos: Voltamogramas obtidos a partir de soluções contendo (a) Orgânico 1 e (b) Orgânico 2.
Legenda: □ 0 mg/L; ○ 50 mg/L; △ 100 mg/L.

4. CONCLUSÃO

Este trabalho discutiu os efeitos de impurezas orgânicas em parâmetros da eletrorecuperação de zinco e na morfologia e estrutura cristalina dos depósitos metálicos. Os efeitos na cinética de deposição e evolução de hidrogênio também foram investigados. O coletor de zinco adicionado na etapa de flotação e o óleo lubrificante usado em pontes rolantes e esteiras, compostos os quais podem contaminar a solução de alimentação da eletrorecuperação, foram selecionados para essa investigação. Os resultados indicaram que cuidados especiais devem ser tomados para evitar a contaminação da solução com ambos os orgânicos, sobretudo com o coletor de zinco (composto polar), devido a diminuição significativa da eficiência de corrente do processo e os aumentos da voltagem e consumo de energia. A adição de moléculas orgânicas na solução eletrolítica afetou não apenas os parâmetros de processo, como também a qualidade do produto final. A adsorção de moléculas orgânicas na superfície do catodo afetaram o crescimento dos hexágonos de Zn, e induziram diferentes taxas de crescimento para os diversos planos cristalográficos do metal. Isto pode afetar a resistência mecânica dos depósitos, assim comprometendo a eficiência da etapa posterior de estripamento. Os resultados obtidos pelos métodos potenciodinâmicos, associados às análises dos compostos, permitiram identificar o comportamento de grupos orgânicos na cinética das reações catódicas. Na presença do coletor na solução, a cinética de redução de íons Zn^{2+} foi bastante afetada, possivelmente devido às interações com o grupo amina. A adição do óleo, por sua vez, hidrocarboneto apolar, aumentou consideravelmente o sobrepotencial de nucleação do metal. As evidências experimentais obtidas permitiram então identificar os efeitos de possíveis contaminantes do eletrólito, o que implica em maior controle e otimização de processos; e grupo orgânico de enorme efeito negativo na eletrorecuperação de zinco (*i.e.*, o grupo amina).

5. AGRADECIMENTOS

Os primeiros autores agradecem à Amira International Ltd. e aos financiadores do projeto P705B – *Electrowinning of Base Metals* – por concordarem com essa publicação. Os autores também agradecem à CAPES, CNPq, FAPEMIG, e INCT-Acqua pelo suporte.

6. REFERÊNCIAS

ALFANTAZI, A.M., DREISINGER, D.B. An investigation on the effects of orthophenylene diamine and sodium lignin sulfonate on zinc electrowinning from industrial electrolyte. *Hydrometallurgy*, v. 69, p. 99–107, 2003.

DEAN J.A. *Handbook of Chemistry*. 15th ed., New York: McGraw Hill, p. 8.26–8.57, 1999.

DHAK, D., MAHON, M., ASSELIN, E., ALFANTAZI, A. The effects of mixtures of acid mist suppression reagents on zinc electrowinning from spent electrolyte solutions. *Hydrometallurgy*, v. 108, p. 1–10, 2011.

GABE, D.R. The role of hydrogen in metal electrodeposition processes. *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 27, n. 8, p. 908-915, 1997.

HOSNY, A.Y. Electrowinning of zinc from electrolytes containing anti-acid mist surfactant. *Hydrometallurgy*, v. 32, p. 261-269, 1993.

MACKINNON, D.J. The effects of foaming agents, and their interaction with antimony, manganese and magnesium, on zinc electrowinning from synthetic acid sulphate electrolyte. *Hydrometallurgy*, v. 35, p. 11-26, 1994.

MACKINNON, D.J., BRANNEN, J.M., LAKSHMANAN, V.I. The effects of chloride ion and organic extractants on electrowon zinc deposits. *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 10, p. 321-334, 1980.

ONICIU, L., MUREŞAN, L. Some fundamental aspects of leveling and brightening in metal electrodeposition, *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 21, p. 565-574, 1991.

RECÉNDIZ, A., GONZÁLEZ, I., NAVA, J.L. Current efficiency studies of the zinc electrowinning process on aluminum rotating cylinder electrode (RCE) in sulfuric acid medium: Influence of different additives, *Electrochimica Acta*, v. 52, p. 6880–6887, 2007.