

REDUÇÃO DE ÍONS FÉRRICOS PRESENTES NO LICOR DO PROCESSAMENTO DE ZINCO

D. D. Pereira¹, E. S. Pessim¹, J. S. Benedetto², S.D.F. Rocha¹

1-Departamento de Engenharia Química – Universidade Federal de Minas Gerais

Rua Espírito Santo, 35 – CEP: 30160-030 – Belo Horizonte – Minas Gerais – Brasil

Telefone: (0-xx-31)3238-1780 – Fax: (0-xx-31)3238-1789 – E-mail: sdrocha@deq.ufmg.br

2- CDTN- Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear –CNEN – jsb@urano.cdtm.br

RESUMO

A redução de íons férricos a ferrosos presentes em solução do processamento de zinco foi investigada. Avaliou-se três agentes redutores, zinco metálico, sulfeto de zinco puro e concentrado de ZnS. Utilizou-se solução sintética pura, licor sintético e licor industrial. Ensaios a temperatura ambiente, 45°C, 60°C e 80°C e com diferentes % de excesso do agente redutor foram realizados. O pH e o Eh do sistema foram monitorados. Para a solução sintética altas conversões foram obtidas utilizando-se o Zn metálico. Para o licor sintético, elevadas conversões foram alcançadas também para o ZnS p.a. O aumento da temperatura e da % de excesso levaram ao aumento da conversão. Para o licor industrial observou-se também a superioridade do ZnS p.a em relação aos outros agentes. Devido ao teor mais baixo de ZnS no concentrado (50%), % de excesso extremamente elevadas foram requeridas para promover níveis mais altos de redução.

PALAVRAS-CHAVE: Reações de oxidação-redução; íons férricos; separação de metais; purificação de soluções.

1. INTRODUÇÃO

O zinco, metal de grande importância para a indústria minero-metalúrgica, é produzido pelo processamento de concentrados sulfetados. Esses concentrados contêm vários metais, dentre os quais, cádmio, chumbo, cobre, prata, recuperados durante o processo e outros, tais como ferro, índio, gálio, germânio, que são perdidos em rejeito sólido constituído, majoritariamente, por jarosita (Dutrizac & Mingmin, 1993). A perda do índio e do gálio é indesejável, uma vez que estes possuem alto valor econômico. Isso se deve às inúmeras aplicações desse elemento, principalmente, na indústria eletrônica: visores, ligas de baixo ponto de fusão, semicondutores, recobrimentos e anodos de sacrifício (Elvers *et al.*, 1989). O índio é comercializado no mercado mundial principalmente sob a forma de um óxido de índio-estanho (ITO). No fim de 1999 o preço do metal puro esteve em torno de US\$ 200/Kg e estima-se que este valor deva chegar a US\$250-300/Kg (Roskill, 1999).

Outro aspecto a ser levado em consideração é a disposição de um rejeito sólido contendo o índio, classificado como tóxico. Ainda não há casos de efeitos sistemáticos nos seres humanos expostos ao índio, mas sabe-se que os efeitos tóxicos do índio iônico ocorrem nos rins. Apesar de não serem observados efeitos de irritação na pele, o sistema respiratório pode ser afetado. Cerca de 0,5% do índio é absorvido quando ingerido e 5% quando aspirado. Não há casos de envenenamento acidental ou industrial, indicando que os cuidados normais e as medidas de contenção tem sido adequados (Bushey *et al.*, 1981).

Esse trabalho se insere no projeto intitulado "Recuperação de Índio presente em soluções do processamento de zinco" desenvolvido pela Comissão de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear (CDTN), Departamento de Engenharia Química (DEQ-UFMG) e a Companhia Paraibuna de Metais (CPM) localizada em Juiz de Fora-MG. O projeto engloba a avaliação e determinação das condições operacionais das técnicas de extração por solventes e precipitação na elaboração de uma rota de processo para recuperar índio contido em soluções provenientes de diferentes pontos do processo industrial. Diversas são as técnicas que podem ser utilizadas para a separação do índio presente em soluções contendo outros elementos (Ment *et al.*, 1949; Roskill, 1999; Hoffmann, 1991; Fortes, 1998; Bushey *et al.*, 1981; Maeda e Egawa, 1991), sendo a extração líquido-líquido e a precipitação as mais comuns (Peters *et al.*, 1984; Tünay e Kabdasli, 1994; Wang *et al.*, 1998; Hamada *et al.*, 1993; Yura *et al.*, 1990; Pérez-Maqueda, 1998; Dalas *et al.*, 1993).

Três diferentes rotas de processo foram avaliadas, sendo representada na Figura 1 a rota de processo que demanda a etapa de redução dos íons férricos, objeto desse trabalho. Isso se deve à necessidade de obter na etapa subsequente de precipitação do índio, um sólido com a mínima contaminação possível de ferro.

De acordo com estudo simultâneo da precipitação de índio a partir de soluções do processamento de zinco, verificou-se que o pH ótimo de precipitação do índio assume o valor 4 (Pessim et al, 2001). Analisando-se o diagrama Eh x pH para o sistema Fe-H₂O, apresentado na Figura 2, observa-se que neste valor de pH o hidróxido férrico é a fase mais estável. Entretanto, observa-se que, ainda na região de estabilidade da água, pH 4, e em valores de potencial mais baixos, o íon Fe²⁺ possui uma ampla região de estabilidade. Isso indica que a precipitação do hidróxido ferroso não ocorre em pH=4 e que a redução dos íons férricos a ferrosos é uma forma de se obter um precipitado de índio menos contaminado com ferro.

O objetivo do presente trabalho foi avaliar o uso de diferentes agentes redutores, pó de zinco, ZnS p.a. e o próprio concentrado de ZnS da CPM como agentes redutores na redução de íons férricos, presentes no licor do processamento de zinco, bem como determinar as melhores condições, temperatura e agente redutor para a reação.

2. METODOLOGIA

Primeiramente, foram realizados ensaios de redução com soluções sintéticas puras, isto é, contendo apenas sulfato férrico na concentração de ferro do licor industrial (25 mg/cm³). Posteriormente, foram realizados ensaios de redução com solução sintética na mesma composição do licor industrial (licor sintético) e, finalmente, ensaios de redução com o próprio licor industrial (Tabela I).

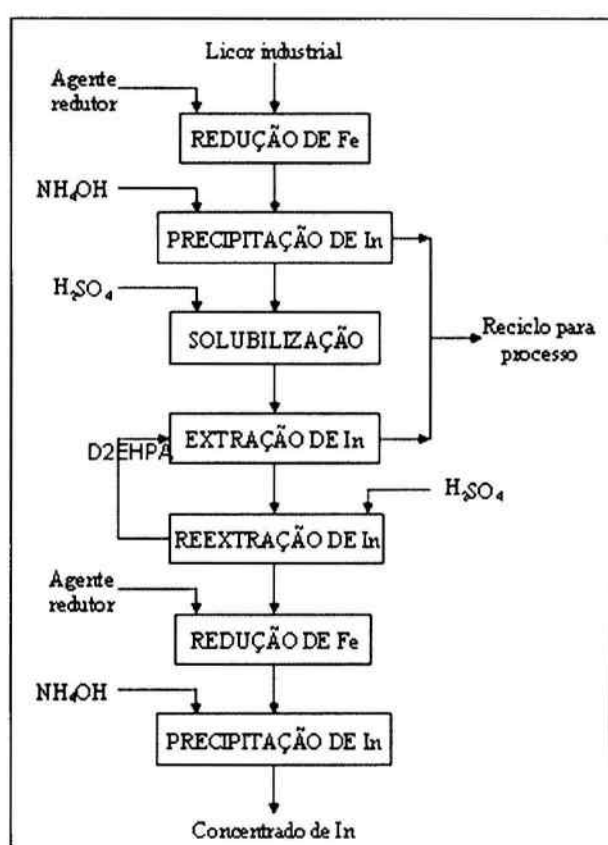


Figura 1- Rota de processo incluindo a redução de íons férricos e a subsequente precipitação do índio.

Os agentes redutores avaliados foram o pó de zinco com pureza de 99,99%, o sulfeto de zinco p.a. com pureza mínima de 98% e o concentrado de sulfeto de zinco contendo cerca de 50% de ZnS. Os ensaios de redução foram realizados em um sistema constituído por um reator de vidro borossilicato, imerso em um banho termostatizado, acoplado a um sistema de agitação mecânica. O pH e o Eh da polpa foram monitorados ao longo dos ensaios, utilizando-se um pHmetro Digimed.

Os ensaios foram realizados nas temperaturas ambiente, 45°C, 60°C e 80°C. Para o preparo das soluções, foram utilizados sais de sulfato dos referidos elementos, com pureza analítica, sendo a concentração dos metais calculada de forma a obter um valor próximo dos níveis do licor industrial. Os sais foram dissolvidos em água destilada e o pH foi ajustado para 0,5 com adição de solução de ácido sulfúrico p.a. Em todos os ensaios, utilizou-se um volume de 400 mL de solução e o agente redutor foi adicionado durante os 10 primeiros minutos de reação. O agente redutor foi previamente repolpado com 10 mL de água destilada, com exceção do pó de zinco que foi adicionado sem repolpamento. O repolpamento visou

facilitar a mistura dos reagentes, evitando-se, portanto, a formação de aglomerados, o que prejudicava o rendimento da reação. O cálculo da quantidade de agente redutor a ser adicionado foi baseado nas reações de redução (Equações 1 e 2) e a partir da quantidade de íons Fe^{+3} em solução.

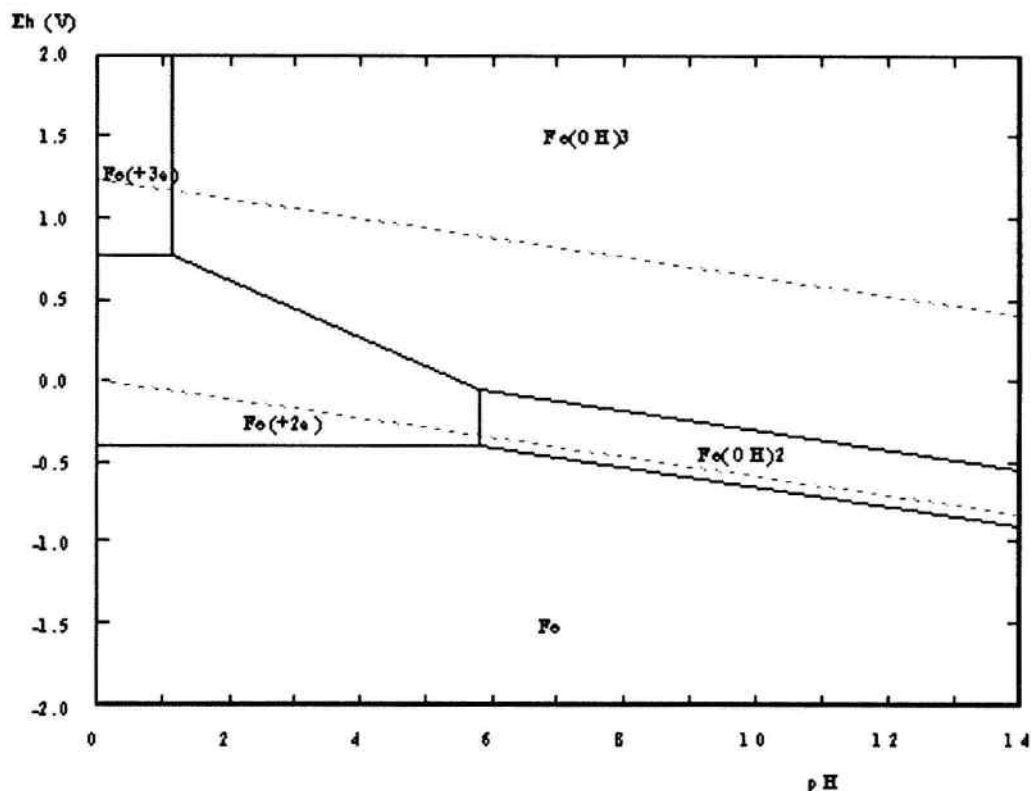
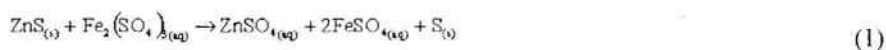


Figura 2 - Diagrama Eh x pH para o sistema ferro-água a 25°C.

Tabela I - Composição química aproximada do licor industrial.

Espécie	Concentração
In	90 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$
Ga	20 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$
Fe	25 mg/cm^3
Zn	95,0 mg/cm^3
Cu	4,3 mg/cm^3
pH	0,5
acidez	1,8 mmol/cm^3



O cálculo da porcentagem de excesso do agente redutor se baseou no valor estequiométrico. O Eh e o pH foram medidos de 10 em 10 minutos e ao término dos ensaios a polpa foi filtrada, o volume final do licor medido e uma amostra retirada e analisada imediatamente, para evitar a re-oxidação do ferro devido à presença do oxigênio na atmosfera. A concentração de Fe^{+2} foi determinada por titulometria com dicromato de potássio e a concentração de ferro total por absorção atômica. A concentração de íons férricos foi determinada por diferença.

A Tabela II apresenta as condições operacionais avaliadas na redução de íons férricos presentes tanto na solução sintética quanto no licor sintético.

Tabela II - Condições experimentais dos ensaios de redução.

	Agente redutor	Tempo(s)	Excesso (%)	T (°C)
<i>Solução sintética</i>	pó Zn	3.600	0, 5	25, 45
	ZnS p.a.	7.200	20, 30	25, 45
	Conc.	5.400	20	25, 45
<i>Licor sintético</i>	ZnS			
	pó Zn	3.600	0, 5	25, 45
	ZnS p.a.	7.200	20, 30	25, 45

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

As Figuras 3 e 4 apresentam os valores da porcentagem reduzida do Fe^{3+} para as diferentes condições operacionais avaliadas. Verifica-se que, de forma geral, aumentos na temperatura e na % de excesso de agente redutor promoveram o aumento do rendimento da redução. Isso se deve ao aumento da velocidade da reação e ao aumento da quantidade de reagente disponível para reação, respectivamente.

Para a solução sintética, verificou-se altas conversões, acima de 80%, utilizando-se o pó de zinco como redutor. O maior rendimento da redução, 89,7%, foi conseguido com o pó de Zn, 5% em excesso, 318 K, após 1 hora de reação. As melhores condições para os outros agentes redutores foram: rendimento de 48,0% com o ZnS p.a., 30% em excesso, 318 K, após 2 horas; rendimento de 64,4% com minério, 20% em excesso, 333 K, após 1½ hora.

Comparando-se os agentes redutores ZnS p.a. e minério nas mesmas condições de excesso e temperatura, verificou-se que a eficiência do primeiro é maior. Este fato se deve à pureza dos reagentes. O agente redutor no minério é o próprio ZnS que está inserido numa matriz contendo outros componentes. Portanto, sua ação fica dependente dos fenômenos de difusão nos poros da matriz, o que pode diminuir a cinética e até mesmo a eficiência da reação de redução.

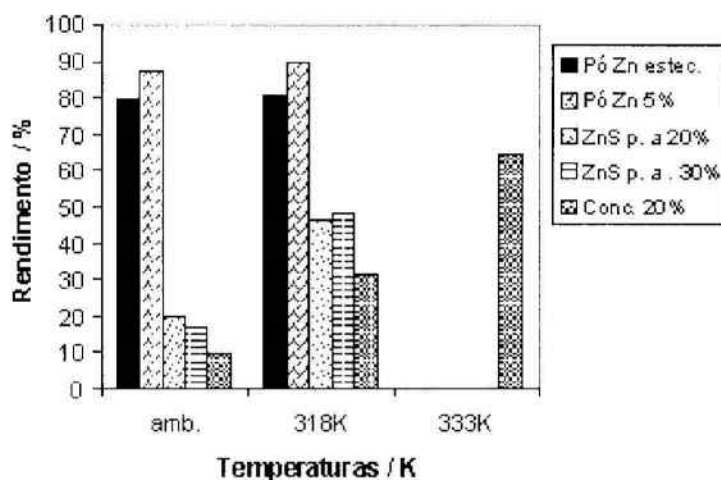


Figura 3 - Porcentagem de redução dos íons férricos presentes na solução sintética pura.

Observou-se um aumento da % de redução quando se passou da solução sintética pura para o licor sintético. Esse aumento se deve, provavelmente, à elevada concentração de íons no licor, o que aumenta, consideravelmente, a condutividade elétrica da solução favorecendo a reação de oxi-redução.

Novamente, o pó de Zn foi o melhor agente redutor, com o qual se obteve 96,7% de redução (5% em excesso, 318 K, 1 hora). Aumentando-se a temperatura para 333 K, não foi observado um aumento significativo na porcentagem de redução e, aumentando-se o excesso para 7%, praticamente todo o ferro foi reduzido. Já com o ZnS p.a., o maior rendimento da redução, 93,0% (excesso de 20%, 333 K, após 2 horas de reação). Na condição de mesmo excesso e tempo de reação porém em uma temperatura mais baixa, 318 K, a redução foi de 89,7%, ao passo que um excesso maior, 30%, também nesta temperatura mais baixa, possibilitou a redução de 90,6% do íon Fe^{3+} inicial. O concentrado de esfalerita forneceu níveis de redução muito baixos.

Em todos os ensaios com sulfeto, o comportamento do Eh ao longo do tempo foi similar (Figura 5). Observou-se

inicialmente, uma queda abrupta do potencial, que, posteriormente, tendia a ser menos acentuada. Nos ensaios com pó de zinco, observou-se nas curvas de potencial, picos de potencial provocados devido ao choque

de partículas de metal com o eletrodo provocando uma falsa leitura. As melhores condições determinadas pelos ensaios de redução com a solução sintética e o licor sintético (pó de Zn, 5 e 7% de excesso, 45°C; ZnS p.a., 20% excesso, 60°C e 30% excesso, 45°C; concentrado, 20% excesso, 60°C) foram repetidas para o licor industrial gerando os resultados apresentados na Tabela III.

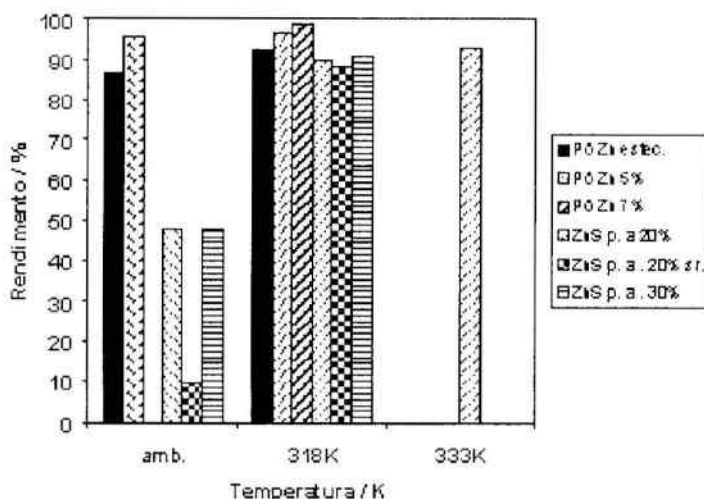


Figura 4 - Porcentagem de redução dos ions férricos presentes no licor sintético.

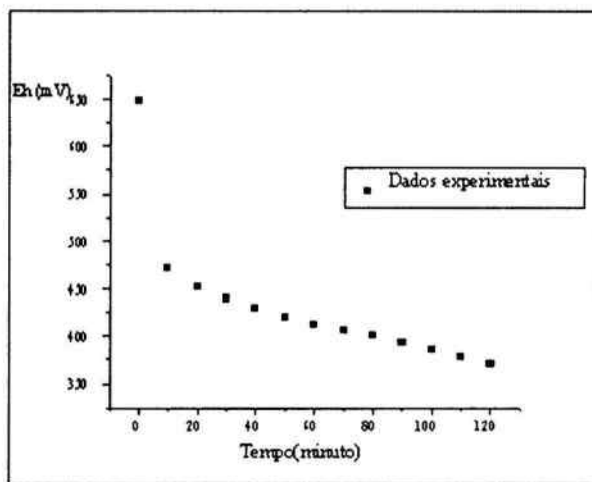


Figura 5 -Variação do do Eh ao longo dos ensaios de redução .

Para o licor industrial, o que se observou, novamente, foi a superioridade do ZnS p.a. em relação aos outros agentes redutores, com o qual se obteve uma redução de 98,1% com 20% de excesso em 60°C após duas horas de reação. Como nos casos anteriores, o aumento da temperatura se mostrou mais eficiente no aumento da conversão do que o aumento do excesso de reagente. A eficiência da redução por pó de zinco caiu significativamente e um nível de redução de 89% só foi alcançado utilizando-se 50% de excesso a 45°C e 1 hora de reação. Essa queda dos níveis de redução observadas para o licor industrial se deve à sua maior acidez livre,

que consome o zinco disponível para a reação (equação 3). Esse fato foi confirmado através da observação visual de uma maior liberação de gases, sugerindo a formação de $H_{2(g)}$. Outro ponto a se levar em conta é que a presença de outros componentes no licor, mesmo em pequenas concentrações, tornam-o mais complexo, o que pode afetar a reação de interesse, a redução dos ions férricos.



Assim como o ZnS, a eficiência de redução aumentou quando a % de excesso do concentrado foi aumentada.

Tabela.III - Porcentagem de redução dos íons férricos presentes no licor industrial.

Pó Zn (1h)		ZnS p.a. (2 h)			Conc. ZnS(1,5 h)		
%	T	%	T(°C)		%	T(°C)	
Exc.	(°C)		45	60		60	80
5	45	20	-	98	20	42	72
7	63	30	89	-	50		86
50	89	-			-		

4. CONCLUSÕES

O agente redutor mais efetivo, tanto para a solução sintética quanto para o licor sintético, foi o zinco metálico. Para o licor industrial, o desempenho deste reagente foi prejudicado pela elevada acidez do meio, que levou a um consumo proibitivo do mesmo. A alternativa seria a utilização do sulfeto de zinco p.a, que também possibilitou elevadas conversões. Quando presente no concentrado, altas % de excesso foram requeridas, o que representa elevar a contaminação do meio, e portanto, é indesejável. A definição final do reagente mais indicado pode ser efetuada através da realização de ensaios em escala piloto.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao PADCT pelo financiamento da pesquisa.

6. BIBLIOGRAFIA

- Bushey, G. J.; Eastman, C. I.; Kligberg, A.; Spiro, L.; Wainwright, M. (eds.) In: *Encyclopedia of Chemical Technology*, 3rd ed. V.13. New York: John Wiley & Sons, Inc., p. 207-212, 1981.
- Dalas, E., Sakkopoulos, S., Vitoratos, E., Maroulis, G. Aqueous precipitation and electrical properties of In_2S_3 ; characterization of the In_2S_3 /polyaniline and In_2S_3 /pyrrole heterojunctions. *Journal of Materials Science*, v. 28, n. 20, p. 5456-5460, 1993.
- Dutrizac, J. E.; Mingmin, D. The Behaviour of Indium During Jarosite Precipitation. *International Symposium - World Zinc '93 - Hobart*, v. 10, n. 13, p. 365-372, 1993.
- Elvers, B.; Hawkins, S.; Ravenscroft, M.; Weinheim, G. S. (eds.). In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5th ed., v. A14. New York: VCH Publishers, p. 157-166, 1989.
- Fortes, M. C. B. Recuperação de Índio Através de Extração por Solventes. Belo Horizonte: UFMG. *Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica) - Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais*, 1998.
- Hamada, S., Kudo, Y., Kobayashi, T. Precipitation of uniform indium hydroxide particles from indium 2-aminobutyrate complex solutions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 79, n. 12, p. 227-232, 1993.
- Hoffmann, J. E. Advances in the Extractive Metallurgy of Selected Rare and Precious Metals. *JOM - The Journal of the Minerals, Metals & Materials Society*, v. 43, n. 4, p. 18-23, 1991.
- Maeda, H.; Egawa, H. Removal and Recovery of Gallium and Indium Ions in Acidic Solution with Chelating Resin Containing Aminomethylphosphonic Acid Groups. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 42, p. 737-741, 1991.
- Ment, J.; Dake, H. C.; Roberts, E. R.; Williams, R. C. Rare Metals. London: Template Press Limited, p. 22-23, 1949.
- Pérez-Maqueda, L. A., Wang, L., Matijevic, E. (1998). Nanosize Indium Hydroxide by Peptization of Colloidal Precipitates. *Langmuir*, v. 14, n. 16, August 4, p. 4397-4401, 1998.
- Pessim, E. S. Precipitação de Índio Presente em Soluções Sulfúricas do Processamento de Zinco. Belo Horizonte: UFMG. *Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais*, 2000.
- Peters, R. W., KU, Y., Bhattacharyya, D., Chen, L.-F. Crystal Size Distribution of Sulfide Precipitation of Heavy Metals. *Industrial Crystallization*, n. 84, 1984.
- Roskill Information Services Ltd. The Economics of Indium. 7th ed. London: Roskill Information Services, p. 96, 1999.
- Tünay, O., Kabdasli, N. I. Hydroxide Precipitation of Complexed Metals. *Water Research*, v. 28, n. 10, p. 2117-2124, 1994.
- Wang, L., Pérez-Maqueda, L. A., Matijevic, E. Rapid preparation of uniform colloidal indium hydroxide by the controlled double-jet precipitation. *Colloid & Polymer Science*, v. 276, n. 9, p. 847-850, 1998.
- Yura, K., Fredrikson, K. C., Matijevic, E. Preparation and Properties of Uniform Colloidal Indium Compounds of Different Morphologies. *Colloids and Surfaces*, v.50, p. 281-293, 1990.