

CINÉTICA DE LIXIVIAÇÃO SULFÚRICA DE CONCENTRADO DE ZINCO WILLEMÍTICO COM PRESENÇA DE ESFALERITA

M. J. Dias, J. C. Balarini, C. Konzen, T. L. S. Miranda, A. Salum.
Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG)
Av. Antônio Carlos, 6627, Pampulha, Belo Horizonte, MG, CEP 31270-901.
email: salum@deq.ufmg.br

RESUMO

Os avanços recentes em lixiviação ácida de concentrados de zinco despertaram grande interesse comercial pelos minérios contendo silicatos de zinco. No entanto, impurezas, como a presença de esfalerita (ZnS) nesses concentrados, reduzem a eficiência do processo de extração de zinco. Neste trabalho, foram realizados estudos cinéticos de lixiviação de um concentrado de zinco willemítico, contendo esfalerita, visando à avaliação dos principais parâmetros que influenciam a extração de zinco e à determinação da etapa controladora do processo. Para a realização do trabalho experimental, foram realizados ensaios descontínuos de lixiviação variando-se parâmetros como concentração de H_2SO_4 (de 6 a $10g.L^{-1}$), granulometria (de 100# a 400#) e temperatura (de 30 a $70^{\circ}C$). Para a modelagem, foi utilizado o modelo topoquímico (núcleo em diminuição). Os resultados das curvas cinéticas de extração de zinco demonstraram que tanto a concentração do ácido quanto a granulometria não tiveram efeito significativo no tempo para se alcançar a máxima extração. No entanto, a variação da temperatura possui grande influência na cinética de lixiviação, indicando que, dependendo da faixa de trabalho, há modificação no mecanismo de extração de zinco. Pela modelagem cinética, determinou-se que a dissolução da willemita em meio sulfúrico é controlada pela reação química quando a temperatura não ultrapassa $40^{\circ}C$. Na faixa entre 40° e $60^{\circ}C$, o mecanismo passa a ter controle misto entre reação química e difusão na camada de inertes e, na temperatura de $70^{\circ}C$, a difusão passa a ser a etapa limitante do processo de lixiviação. Nas condições de controle do mecanismo de reação química, a constante da velocidade específica (k_s) foi estimada em $4,0 \times 10^{-8}$ mol de willemita. $cm^{-2}.s^{-1}$ para a granulometria -200# +270#.

PALAVRAS-CHAVE: lixiviação, concentrado de zinco, willemita, bolsões de esfalerita, modelo topoquímico.

1. INTRODUÇÃO

Na atualidade, a principal forma de extração de zinco a partir de concentrados é por via hidrometalúrgica. A lixiviação é a primeira etapa da rota hidrometalúrgica e o seu estudo cinético se faz importante a fim de se garantir uma extração econômica do metal (Abdel-Aal, 2000; Espiari *et al.*, 2006). Os avanços recentes em lixiviação ácida e em técnicas de extração por solvente de concentrados de silicato de zinco despertaram grande interesse comercial por essas matérias-primas (Souza *et al.*, 2007).

Para se realizar a modelagem cinética dos dados de lixiviação, deve-se ter em mente que o bom modelo em engenharia é aquele que, além de representar bem o processo real, pode ser tratado sem muita complexidade matemática (Levenspiel, 1983). Um dos modelos mais simples e que serve de base para muitos sistemas de lixiviação é o modelo do núcleo em diminuição. Para um sistema bem agitado, duas etapas principais podem ser abordadas, que são a reação química na interface sólido-fluido e a difusão das espécies na camada de inertes, cujos equacionamentos estão representados, respectivamente, pelas Equações 1 e 2.

$$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - X_B)^{1/3} \quad \tau = \frac{\rho_B R}{bk_s C_{Af}} \quad (1)$$

$$\frac{t}{\tau} = 1 - 3(1 - X_B)^{2/3} + 2(1 - X_B) \quad \tau = \frac{\rho_B R^2}{6bD_e C_{Af}} \quad (2)$$

Nas Equações 1 e 2, t é o tempo de reação, τ é tempo mínimo para se atingir 100% de conversão, X_B é a conversão fracional da partícula com base na espécie B, ρ_B é a densidade molar da espécie B, R é o raio da partícula, b é o coeficiente estequiométrico da espécie B na reação de lixiviação, k_s é a constante de velocidade superficial da reação de primeira ordem, D_e é o coeficiente de difusão efetiva e C_{Af} é a concentração do ácido.

O objetivo principal deste trabalho é realizar o estudo cinético da lixiviação do concentrado de zinco willemítico, contendo bolsões de esfalerita, em meio sulfúrico.

2. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

O material utilizado para o estudo cinético consistiu em um concentrado de zinco willemítico, contendo bolsões de esfalerita, que foi devidamente homogeneizado e quarteado para se garantir a obtenção de uma amostra representativa. Os ensaios descontínuos de lixiviação foram realizados em um reator de vidro de 500 mL, sem aletas, com 6,5 cm de diâmetro interno e 15 cm de altura, com encamisamento externo para controle de temperatura e condensador acoplado à tampa para evitar perdas de vapor d'água. A polpa era mantida em suspensão por meio de uma hélice de vidro de duas pás com inclinação de 60°, acoplada a um sistema de agitação mecânica. Foram investigados os efeitos da concentração de ácido sulfúrico (6, 8, 10 e 14 g.L⁻¹), da granulometria ((-100# +150#), (-150# +270#), (-270# +325#) e (-325# + 400#)) e da temperatura (30, 40, 50, 60 e 70°C), variando-se apenas um desses parâmetros de cada vez, mantendo-se os demais fixados. A massa de concentrado utilizada foi calculada para que o consumo de ácido, ao término dos ensaios, não ultrapassasse 10% de sua massa. A extração de zinco foi determinada, utilizando-se a técnica de espectrofotometria de absorção atômica, em equipamento Thermo Electron Corporation, M Series e, a partir desses resultados, foram calculados os percentuais de extração de zinco em função do tempo. De posse dos resultados dos ensaios de lixiviação, procedeu-se à análise dos dados de porcentagens de extração de zinco em função do tempo, utilizando-se o modelo cinético de núcleo em diminuição.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Influência da Concentração de Ácido Sulfúrico

Com o intuito de se investigar a cinética de lixiviação do concentrado, estudou-se a variação da concentração do ácido sulfúrico na solução lixiviante, cujos resultados estão apresentados na Figura 1.

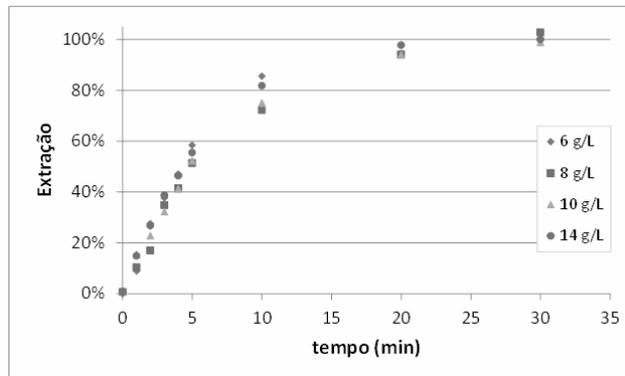


Figura 1 – Ensaio da influência da concentração de ácido sulfúrico. Condições fixadas: 30°C, 840 rpm, -200# +270#.

Nota-se que, para os níveis investigados, a cinética de lixiviação foi similar para todas as curvas, sobretudo nos primeiros 5 minutos (Fig. 1), indicando, *a priori*, que a extração não é muito sensível em relação à concentração de ácido. Uma primeira análise deve ser efetuada sobre os íons presentes na solução, uma vez que o mecanismo de reação é fortemente dependente dessa condição. Terry e Monhemius (1983) estudaram a lixiviação de willemita sintética em ácido sulfúrico com a adição de sulfato de sódio em pH 1,2 e em pH 3. Os autores mostraram que, em pH igual a 1,2, em que há predominância do ânion bissulfato (HSO_4^-), a variação da concentração dos íons H^+ possui uma pequena influência na cinética de lixiviação em comparação com a condição de pH 3, em que há predominância do íon sulfato (SO_4^{2-}). O diagrama de distribuição de espécies, apresentado na Figura 2, permite visualizar as condições experimentais do presente trabalho em comparação ao trabalho de Terry e Monhemius (1983). Nesse diagrama, nota-se que, na faixa de pH estudada, a espécie predominante na solução lixiviante é praticamente o íon HSO_4^- , o que explica a pequena variação das curvas cinéticas da Figura 1 em relação à variação da concentração de ácido sulfúrico.

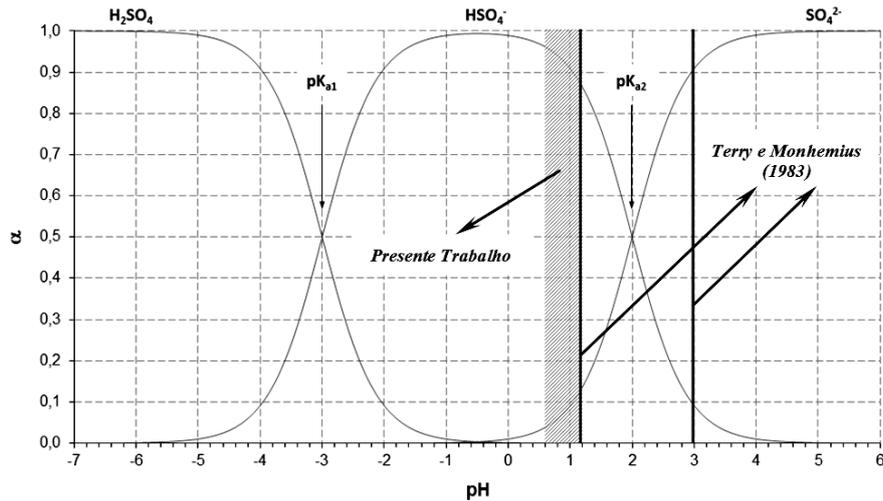


Figura 2 – Diagrama de distribuição de espécies do ácido sulfúrico (25°C e atividades unitárias).

3.2. Influência da Granulometria

Posteriormente, foram investigados os efeitos da variação da granulometria na lixiviação do concentrado silicatado, cujos resultados estão apresentados na Figura 3.

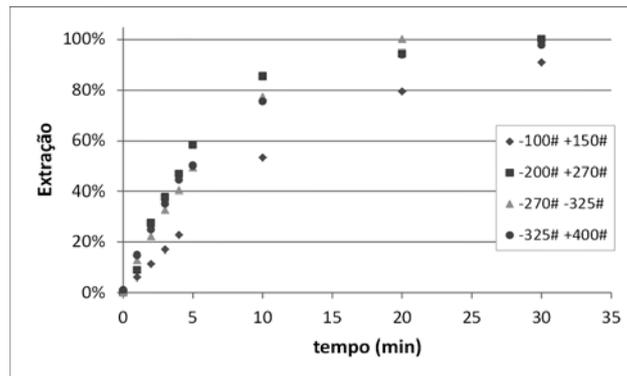


Figura 3 – Ensaios de lixiviação variando a granulometria. Condições fixadas: 30°C, 840 rpm, 6 g/L de ácido.

Observa-se, como esperado, que a faixa mais grosseira do concentrado (-100# +150#) possui uma cinética de lixiviação significativamente mais lenta do que as outras faixas, pois a inclinação dessa curva, nos primeiros minutos, está abaixo das demais (Fig. 3). Considerando os ensaios restantes (excetuando-se a faixa -100# +150#), nota-se também, pela Figura 3, que estes apresentaram uma inclinação inicial muito próxima, o que permite dizer que a taxa de extração foi equivalente nesse tempo e que um tempo de 30 minutos é suficiente para se atingir 100% de extração.

3.3. Influência da Temperatura

Por fim, foram realizados os ensaios variando-se a temperatura, estando os resultados mostrados na Figura 4.

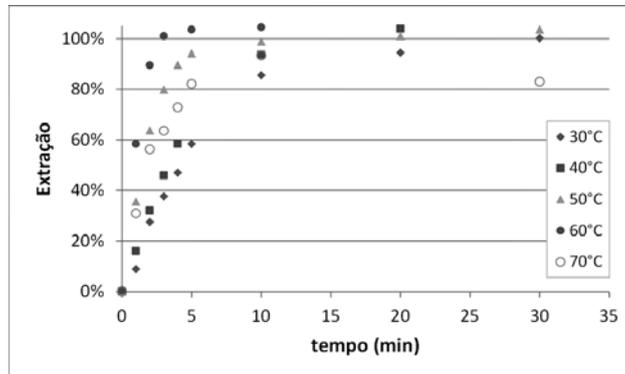


Figura 4 – Ensaios de lixiviação variando a temperatura. Condições fixadas: 840 rpm, -200# +270#, 6 g/L de ácido.

Observa-se, pela Figura 4, que, entre 30 e 60°C, houve um aumento esperado da taxa de lixiviação, que também pôde ser verificado por Souza *et al.* (2007). Esse efeito pôde ser notado pela diminuição do tempo de máxima conversão (Tab. I) e pelo aumento da inclinação nos períodos iniciais.

Tabela I – Relação do tempo de máxima conversão, calculado graficamente, com base nos dados experimentais.

Temperatura (°C)	τ (min)
30	30
40	17
50	10
60	3

A curva de extração na condição de 70°C apresentou comportamento fora da tendência apresentada pelas demais (Fig. 4). Em muitos estudos cinéticos, essa diferença, em função da temperatura, é observada em virtude da mudança de mecanismo de extração, o que pode ser comprovado pelos resultados de modelagem dos dados experimentais que serão apresentados posteriormente. Ao se comparar os efeitos encontrados entre as curvas apresentadas na Figura 3 e na Figura 4, nota-se que a cinética de lixiviação do concentrado silicatado em meio sulfúrico é mais sensível em relação à temperatura do que à granulometria. Esse fato é um indício de que a reação química pode ser a etapa controladora do processo, visto que a difusão na camada de inertes ou nos poros é menos sensível em relação à variação de temperatura.

3.4. Modelagem Cinética

A modelagem cinética, cujos resultados se encontram nas Figuras 5, 6 e 7, se procedeu investigando-se a linearidade dos dados das Figuras 1, 3 e 4 de acordo com as equações das etapas de reação química (Eq. 1) e de difusão na camada de inertes (Eq. 2).

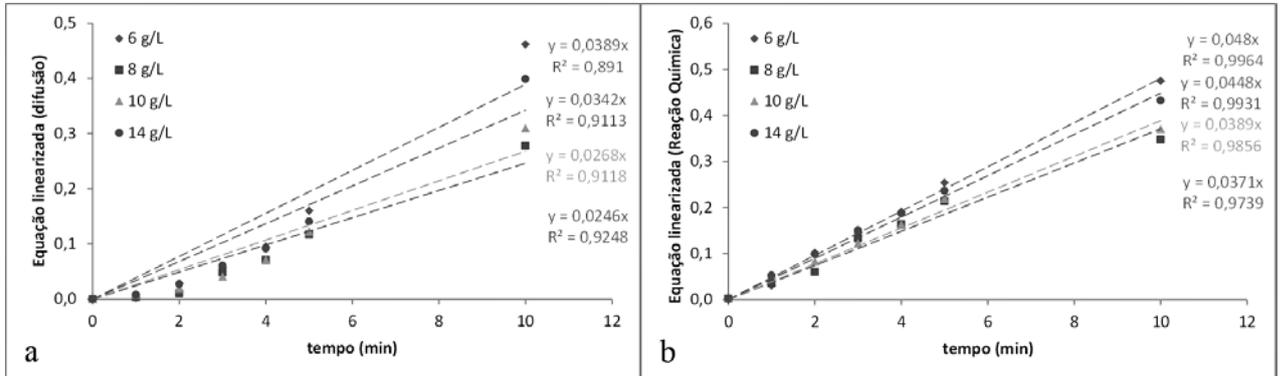


Figura 5 – Dados linearizados das curvas de lixiviação, em função da concentração de ácido, segundo as etapas de difusão na camada de inertes (a) e reação química (b).

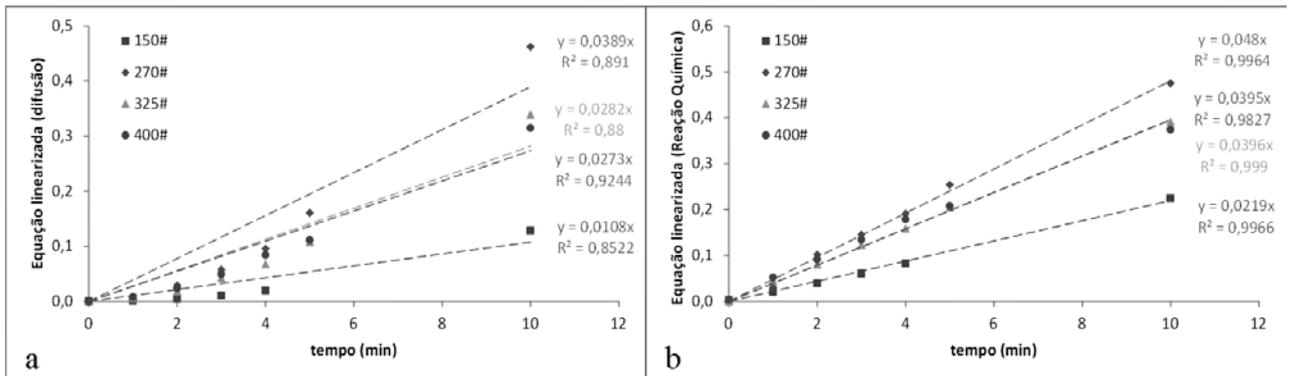


Figura 6 – Dados linearizados das curvas de lixiviação, em função da granulometria do concentrado, segundo as etapas de difusão na camada de inertes (a) e reação química (b).

Pelos resultados obtidos, mostrados nas Figuras 5, 6 e 7, observa-se que, em sua maioria, os ajustes das curvas linearizadas são melhores para a equação da etapa de reação química, pois, em comparação com a equação de difusão na camada de inertes, os valores de coeficiente de correlação linear são mais elevados (R^2). No entanto, a etapa controladora de um estudo cinético não é apenas determinada pelos ajustes dos dados experimentais, mas pela capacidade do modelo matemático representar fisicamente o processo de extração, levando em conta as simplificações consideradas no equacionamento do modelo. O modelo do núcleo em diminuição considera que a reação química, como etapa controladora do processo, possui uma ordem de reação unitária e uma relação linear entre os parâmetros τ e $1/C_{Af}$ (Eq. 1). Por isso, realizou-se a determinação da ordem de reação por meio da inclinação do gráfico $\ln(\tau)$ em função de $\ln(C_{Af})$ (Fig. 8 (a)), cujo valor encontrado é da ordem de 0,36. Embora a ordem da reação não seja unitária, a correção da concentração do ácido pelo novo valor ($C_{Af}^{0,36}$) manteve a linearidade entre τ e $1/C_{Af}^{0,36}$, conforme apresentado pela Figura 8 (b).

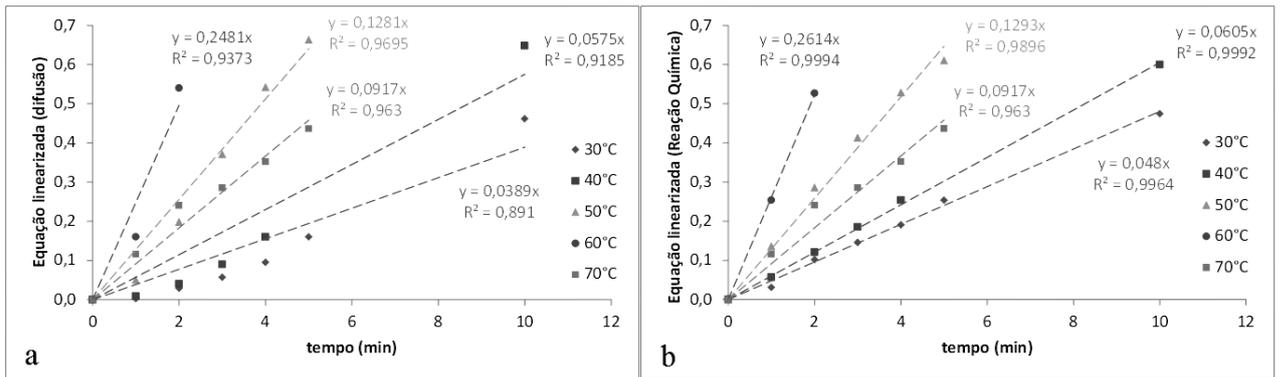


Figura 7 – Dados linearizados das curvas de lixiviação, em função da temperatura, segundo as etapas de difusão na camada de inertes (a) e reação química (b).

De posse dos dados da Figura 5 e com o auxílio da Equação 1, o valor da velocidade específica da reação química (k_s) foi estimada em $4,0 \times 10^{-8}$ mol de willemita. $\text{cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ para a granulometria -200# +270#, considerando $b = 1$, $n = 0,36$, $\rho_B = 18,18$ mol/L e $R = 32$ μm .

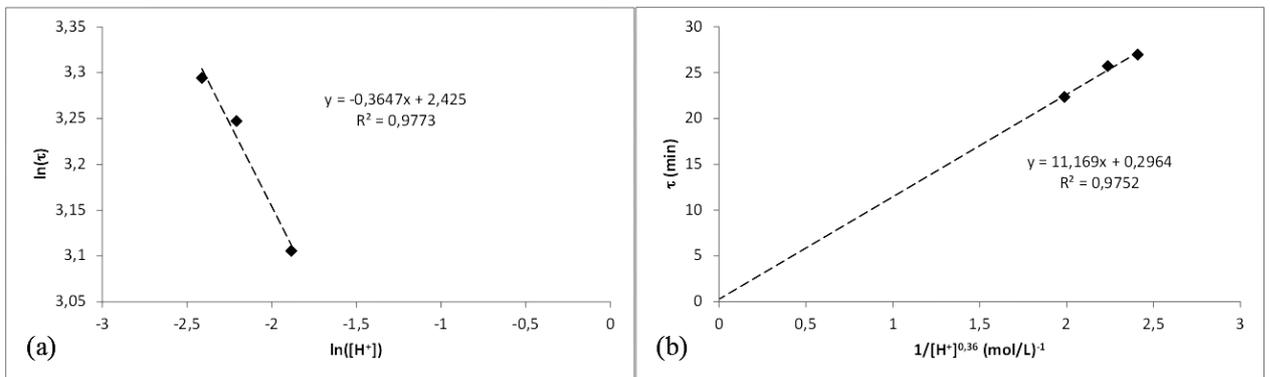


Figura 8 – Determinação da ordem de reação química (a) e confirmação da linearidade da equação de reação química (b).

Ao se fazer uma avaliação de todos os resultados dos efeitos térmicos apresentados na Figura 7, observa-se que, com o aumento da temperatura do sistema, a equação referente à etapa de difusão na camada de inertes passa se ajustar tão bem quanto a equação de reação química. Nota-se também que os ensaios realizados nas temperaturas de 30 e 40°C são mais bem representados pela equação de reação química, ao passo que, nas temperaturas de 50 e 60°C, as duas equações constituem uma boa representação dos dados, e, por último, na temperatura de 70°C, o ajuste por difusão se sobressai ao de reação química. Esse fenômeno pode ser visualizado na curva de Arrhenius apresentada na Figura 9. Na Figura 9, nota-se a mudança de inclinação entre os pontos de menor temperatura para temperaturas intermediárias, indicando que, nessa última condição, é possível haver uma cinética mista envolvendo reação química e difusão. Já no ponto de 70°C, observa-se que este não possui comportamento linear semelhante aos demais, podendo esse fato ser um indício de que houve mudança no mecanismo do processo de lixiviação.

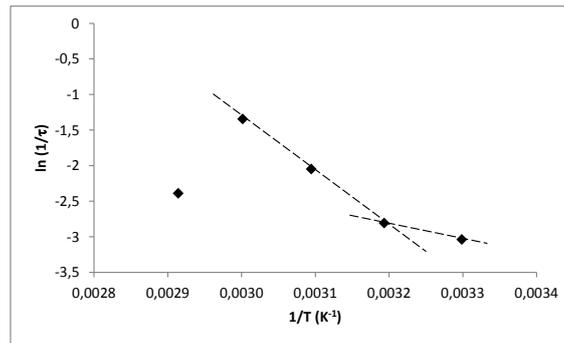


Figura 9 – Curva de Arrhenius para o modelo do núcleo em diminuição controlado pela reação química.

Os resultados obtidos por Terry e Monhemius (1983) comprovam esse comportamento. Esses pesquisadores concluíram que em baixos valores de pH e de temperatura, o processo de lixiviação da willemita é dominado pela reação química, enquanto que, com a elevação da temperatura, o processo se torna misto e depois difusivo.

4. CONCLUSÕES

Neste trabalho, foi realizado o estudo da cinética de lixiviação do concentrado willemítico contendo esfalerita em soluções de ácido sulfúrico, utilizando-se o modelo do núcleo em diminuição. Os resultados das curvas de extração de zinco em função do tempo demonstraram que apenas a temperatura possui efeito significativo na cinética de lixiviação. Dependendo da faixa de temperatura, o mecanismo de extração de zinco pode sofrer alterações, indicando um mecanismo de controle misto envolvendo reação química e difusão na camada de inertes. Para temperaturas abaixo de 40°C, a reação química é a etapa controladora; entre 50 e 60°C, ocorre o controle misto; em 70°C, a difusão passa a controlar o mecanismo de extração. Os resultados da modelagem, sob o controle da reação química, revelaram que a ordem da reação química não é unitária, apresentando valor de 0,36. No entanto, a relação linear entre o tempo de conversão máxima da partícula e a concentração de ácido, requerida pelo equacionamento do modelo, foi satisfeita. Nas condições de controle do mecanismo de reação química, a constante da velocidade específica (k_s), a 30°C, foi estimada em $4,0 \times 10^{-8}$ mol de willemita/cm².s, para a granulometria -200# +270#.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abdel-Aal, E.A. Kinetics of sulfuric acid leaching of low-grade zinc silicate ore. *Hydrometallurgy*, 55, p. 247 – 254, 2000.
- Espiari, S., Fereshteh R., Sadrnezhaad S. K.. Hydrometallurgical treatment of tailings with high zinc content. *Hydrometallurgy*, 82, p. 54 – 62, 2006.
- Levenspiel, O. *Engenharia das Reações Químicas*. vol. 1, São Paulo: Edgar Blucher, 481p., 1983.
- Souza, A. D., Pina P. S., Lima E. V. O., da Silva C. A., Leão V. A.. Kinetics of sulphuric acid leaching of a zinc silicate calcine. *Hydrometallurgy*, 89, p. 337 – 345, 2007.
- Terry, B. & Monhemius, A. J. Acid dissolution of willemite ((Zn,Mn)₂SiO₄) and hemimorphite (Zn₄Si₂O₇(OH)₂H₂O). *Metallurgical Transactions B (Process Metallurgy)*, v 14B, n 3, p 335-346, 1983.