

ESTUDO DE RECUPERAÇÃO DA SÍLICA A PARTIR DO PRODUTO DE FUSÃO ALCALINA DA ZIRCONITA

MORAIS, C.A.¹, ROCHA, L.R.T.², BARBOZA, L.D.R.³

¹ Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear. cmorais@cdtn.br

² Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear. lrtr@cdtn.br

³ Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear. ldrb@cdtn.br

RESUMO

A zirconita ($ZrSiO_4$) é o mineral de zircônio mais abundante e a principal fonte para a produção de zircônio metálico, seus compostos e suas ligas. O presente trabalho tem como objetivo estudar a recuperação da sílica presente no produto da fusão alcalina da zirconita com hidróxido de sódio. Durante a fusão com NaOH, o silicato de zircônio ($ZrSiO_4$) é convertido em zirconato de sódio e em silicato de sódio. O estudo de recuperação do silício foi realizado mediante lixiviação do silicato presente no produto de fusão com água (lixiviação alcalina) seguido da precipitação da sílica e também da lixiviação do produto de fusão com ácido nítrico (lixiviação ácida). Após a etapa de lixiviação, fez-se a separação sólido-líquido, mediante filtração a vácuo, a secagem do resíduo e análises químicas do resíduo e do licor. A partir de uma massa fundida da zirconita contendo 31,8% de ZrO_2 , 14,10% de SiO_2 e 47,83% de Na_2O e 5,7% de umidade, obteve-se na lixiviação alcalina uma dissolução de aproximadamente, 73% da sílica, um licor com cerca de 15 g/L de sílica e um resíduo com 89 % de ZrO_2 e 6,7% de SiO_2 . Na lixiviação ácida, realizada com HNO_3 obteve-se uma dissolução da ordem de 92% de ZrO_2 e um licor nítrico contendo 27 g/L de ZrO_2 . O teor de SiO_2 no resíduo da lixiviação ácida foi de 92% havendo uma redução de massa da ordem de 80%.

PALAVRAS-CHAVE: zirconita; silício; lixiviação; recuperação da sílica.

ABSTRACT

The zircon ($ZrSiO_4$) is the most abundant mineral of zirconium and the main source for the production of metallic zirconium, its compounds and alloys. The present work aims to study the recovery of silica present in the product of the alkaline fusion of zircon with sodium hydroxide. During the alkaline fusion, the zirconium silicate ($ZrSiO_4$) is converted to sodium zirconate and sodium silicate. The study of silicon recovery was performed by leaching the silicate, present in the fusion product, with water (alkaline leaching) followed by the precipitation of silica and also by the leaching of the fusion product with nitric acid (acid leaching). After the leaching process, the solid-liquid separation was made through vacuum filtration, as well as the drying of the residue and the chemical analyzes of the residue and the liquor. Starting from a molten mass of zircon containing 31.8% ZrO_2 , 14.1% SiO_2 and 47.8% Na_2O and 5.7% humidity, in the alkaline leaching was obtained dissolution of approximately 73% of silica, a liquor with about 15 g/L silica and a residue with 89% ZrO_2 and 6.7% SiO_2 . In the acid leaching carried out with HNO_3 , was obtained a dissolution of approximately 92% ZrO_2 and a nitric liquor containing 27 g/L ZrO_2 . The content of SiO_2 in the acid leaching residue was 92% having a mass reduction of approximately 80%.

KEYWORDS: zircon; silicon; leaching; recovery of silica.

1. INTRODUÇÃO

A zirconita é um ortossilicato tetragonal de zircônio ($ZrSiO_4$). A composição química do mineral contém em massa aproximadamente 65% de ZrO_2 , 32% de SiO_2 , além de outros elementos em baixas concentrações, como Hf, Fe e Ti (HABASHI, 1997; MANHIQUE *et al.*, 2003; BERTOLINO *et al.*, 2008). Por apresentar alta estabilidade térmica e química, a decomposição da zirconita, requer condições bastante drásticas. Diferentes métodos são utilizados na decomposição do mineral que pode ocorrer por decomposição térmica ou química em altas temperaturas. A fusão alcalina com hidróxido de sódio é o processo mais utilizado na abertura química da zirconita para obtenção do zircônio metálico. Essa fusão é realizada em temperaturas entre 550-700°C. As variáveis que interferem nas características do produto da fusão são: relação zirconita/NaOH; temperatura e tempo de reação (ABDEL-REHIM, 2005; ZOLFONOUN *et al.*, 2010).

Durante a decomposição da zirconita é gerada grande quantidade de silicato de sódio, juntamente com o óxido de zircônio, conforme a Equação 1 (ABDEL-REHIM, 2005).



Segundo Biswas *et al.* (2010), na reação apresentada na Equação 1, é possível ocorrer também a formação de outros produtos, além do zirconato e do silicato de sódio, como Na_4SiO_4 , $Na_2Si_2O_6$, $Na_6Si_2O_7$, $Na_4ZrSi_3O_{12}$, etc.

A recuperação desta sílica gerada é de grande importância tanto do ponto de vista ambiental quanto econômico, pois a sílica é um material inorgânico amplamente utilizado em uma gama de aplicações tais como resinas, peneiras moleculares, suportes catalisadores, como matéria prima na indústria de vidros, eletrônica e outras. Esta remoção é geralmente realizada via lixiviação alcalina, utilizando água como agente lixiviante. Nesta etapa ocorre um consumo muito elevado de água e é gerado um efluente com alto teor de sílica, um poluidor ambiental. Neste trabalho, além da lixiviação alcalina, avaliou-se um método alternativo de recuperação da sílica, que consiste da lixiviação do zirconato de sódio mantendo a sílica insolúvel. Esta nova rota pode reduzir o custo do processo com resultados satisfatórios. As variáveis de processo investigadas foram: tempo de reação, temperatura, porcentagem de sólidos e concentração de ácido nítrico (HNO_3).

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.1. Reagentes e soluções

A amostra de concentrado de zirconita utilizada neste trabalho foi fornecida pela INB – Indústrias Nucleares do Brasil S.A. Antecedendo-se a este estudo decomposição da zirconita mediante fusão alcalina com hidróxido de sódio (NaOH). Para a realização do estudo de separação do Zr/Si, fundiu-se 100 kg de concentrado de zirconita, gerando aproximadamente 200 kg de massa fundida. A amostra foi homogeneizada e quarteada em frações de diferentes massas para a realização dos experimentos de laboratório e caracterização química. O NaOH utilizado foi de grau comercial (99% m/m) e o ácido nítrico (HNO_3) foi de grau analítico. Tanto nos estudos de lixiviação como no preparo das soluções de HNO_3 e HCl utilizou-se água destilada.

2.2. Metodologia

Os estudos de lixiviação foram realizados em béquer de 250 mL utilizando agitação mecânica e temperatura controlada. Após decorrido o tempo de reação estipulado, a polpa foi filtrada a vácuo, utilizando kitasato e funil de buchner. Após filtração da polpa, o sólido foi encaminhado para secagem em estufa a 110°C e o líquido foi medido em proveta. Em seguida pesou-se o resíduo, sendo este e o filtrado encaminhados para a análise química. Os metais tanto no resíduo como no licor da lixiviação foram analisados por Espectrometria de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva – EDXRF – utilizando um espectrômetro de raios X de energia dispersiva marca SHIMADZU, modelo EDX-720. Na caracterização do licor gerado na lixiviação ácida, o teor de nitrato foi determinado por espectrofotometria de absorção molecular na região do ultravioleta (302 nm), utilizando um espectrofotômetro de UV - Visível marca VARIAN, modelo Cary 50 conc. E a acidez foi determinada por potenciometria, utilizando medidor de pH, marca Digimed, modelo DM 22.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização química

As composições químicas do concentrado de zirconita e do produto de fusão utilizado nos experimentos de recuperação da sílica estão apresentadas na Tabela I, a seguir.

Tabela I. Composição química da zirconita antes e após fusão alcalina.

Amostra	Espécie/Teor (%)										
	ZrO ₂	SiO ₂	HfO ₂	Na ₂ O	H ₂ O	Er ₂ O ₂	Y ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	BaO
Zirconita	65,0	29,0	1,33	-	-	0,58	0,18	2,22	0,94	0,53	0,58
Produto da fusão	31,8	14,1	0,57	46,1	5,35	0,27	0,08	1,05	0,45	0,23	0,28

3.2. Lixiviação alcalina

A abertura química da zirconita realizada mediante fusão com NaOH gera uma massa fundida fortemente alcalina. A adição de água ao produto de fusão gera uma solução alcalina, possibilitando a dissolução do silicato de sódio formado durante a fusão. No estudo da dissolução da sílica com H₂O (lixiviação alcalina) investigou-se os seguintes parâmetros de processo: porcentagem de sólidos, temperatura e tempo de reação.

3.2.1. Variação da porcentagem de sólidos e da temperatura

Nesta etapa do estudo, as influências da porcentagem de sólidos e da temperatura na dissolução do silicato de sódio foram investigadas para as porcentagens de sólido de 10%, 15%, 20% e 30%, nas temperaturas de 25°C e 70°C. O tempo de reação foi de duas horas. Os resultados destes experimentos estão apresentados a seguir, na Tabela II.

Conforme pode-se observar na Tabela II a dissolução do silicato variou de 71 a 76%, ou seja, nos intervalos de porcentagem de sólidos e de temperatura investigados não houve uma influência significativa na dissolução do silicato de sódio. Porém, nota-se uma pequena tendência de um maior rendimento de dissolução para porcentagens de sólidos menores, entre 10 e 15%, independente da

temperatura. Considerando-se um erro experimental em torno de 4%, pode-se dizer que a dissolução do silicato presente no produto de fusão não é influenciada pela temperatura e nem pela porcentagem de sólidos nos intervalos investigados.

Tabela II. Efeito da porcentagem de sólido na dissolução do silicato de sódio gerado na fusão alcalina da zirconita

Porcentagem de sólidos	Temperatura (°C)	Dissolução (%)
10	25	73
10	70	76
15	25	75
15	70	73
20	25	72
20	70	72
30	25	71
30	70	72

3.2.2. Tempo de reação

Investigou-se o tempo de reação no intervalo de 1 a 6 horas utilizando-se a porcentagem de sólidos de 10% em temperatura ambiente. A dissolução do silicato variou entre 73 a 76%, indicando que a reação pode ser conduzida em 1 hora de agitação em temperatura ambiente

3.2.3. Precipitação da sílica a partir do licor alcalino

Após definidas as melhores condições de dissolução do silício presente no produto de fusão alcalina da zirconita com NaOH, produziu-se uma determinada quantidade de licor para a realização dos experimentos de precipitação da sílica. Os experimentos foram realizados mediante acidificação do licor com solução de ácido clorídrico (HCl). Nos experimentos utilizou-se solução de HCl nas concentrações de 3,0 e de 5,0 mol/L, variando a acidez final entre pH 0,5 e 4,0. Os melhores resultados foram obtidos para pH final mais baixos - 0,5 e 1,0 (98,3% - 98,6% de pureza). A concentração da solução de HCl não teve efeito no rendimento e na pureza da sílica obtida. Em pH final 1,0, obteve-se um precipitado de sílica contendo 98,6% de SiO₂, 0,81% de ZrO₂, 0,04% de HfO₂, 0,02% de Fe₂O₃ e 0,57% de SO₃.

3.2.4. Produtos finais da lixiviação alcalina

Para as melhores condições experimentais, foram obtidos um licor básico, contendo aproximadamente 15 g/L de Si e um resíduo contendo 89% de ZrO₂ e 6,7% de SiO₂. A composição química do licor alcalino, do resíduo da lixiviação e da sílica obtida na neutralização do licor está apresentada na Tabela III. A redução de massa na lixiviação alcalina foi de aproximadamente 45%. A dissolução do resíduo da lixiviação alcalina com HNO₃ gerou um licor contendo em torno de 50 g/L de Zr, 2,5 g/L de Si, 3,5 g/L de Na, 1,0 g/L de Hf e 0,2 g/L de Fe. O rendimento de dissolução do Zr e do Hf presentes no resíduo da lixiviação alcalina foi de 97%.

Tabela III. Caracterização química dos produtos da lixiviação alcalina.

Amostra	Espécie/teor						
	SiO ₂	ZrO ₂	HfO ₂	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO
Licor alcalino (g/L)	31,1	0,09	0,002	67,1*	-	-	0,08
Resíduo da lixiviação (%)	6,73	89,4	0,96	0,98	1,14	0,54	0,26
Sílica (%)	98,6	0,81	0,04	<0,10	0,02	-	<0,10

3.3. Lixiviação ácida

Conforme apresentado na Tabela III, na lixiviação alcalina, parte do silício permanece insolúvel. O resíduo desta lixiviação apresentou um teor de 6,7% de SiO_2 , o que significa uma perda razoável do material. Desta forma, investigou-se uma outra rota de processo; a dissolução do Zr sem a previa remoção do silício. A dissolução do Zr foi realizada mediante lixiviação com HNO_3 em béquer com agitação e temperatura controlada. As variáveis de processo investigadas foram: concentração do ácido, temperatura, tempo de reação e porcentagem de sólidos.

3.3.1. Variação da concentração de HNO_3 e da temperatura

A influencia da concentração de HNO_3 na dissolução do zircônio presente no produto de fusão da zirconita foi investigado no intervalo de 4 mol/L a 12 mol/L, em 3 temperaturas: 25°C, 50°C e 70°C. Os experimentos foram realizados em triplicata e os resultados estão apresentados na Figura 1.

Conforme observado na Fig. 1, ocorre um aumento da dissolução do Zr com o aumento da temperatura. A influência da temperatura é mais significativa para concentrações mais baixas de HNO_3 (4 mol/L). A dissolução da sílica ficou abaixo de 2% para todas as concentrações de HNO_3 investigadas e sua pureza em torno de 90%. A acidez elevada é um mal necessário para o processo, visto que a separação do par Zr/Hf do licor por extração por solventes é realizada em acidez em torno de 7 mol/L de H^+ (BANDA, *et al.*, 2012; BROWN e WAIN, 1978). Considerando este fato e também o fato de que a lixiviação do produto de fusão com HNO_3 12 mol/L gera um licor com aproximadamente 8 mol/L de H^+ , os experimentos subsequentes foram realizados na acidez de 12 mol/L. A porcentagem de dissolução do Hf foi semelhante a do Zr e, portanto não foi reportado na Figura 1.

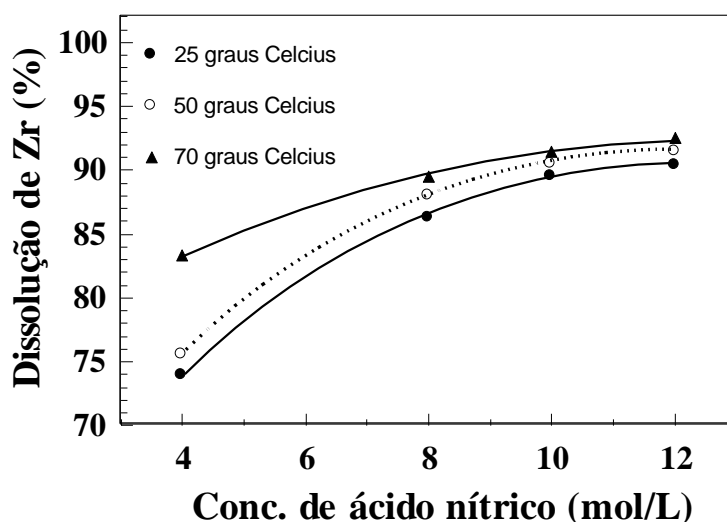


Figura 1. Influência da temperatura e da concentração de HNO_3 na dissolução do zircônio.

3.3.2. Tempo de reação

Variou-se o tempo de reação no intervalo de 0,5 a 4h, utilizando a concentração de HNO_3 de 12,0 mol/L (relação ácido/água de 3:1), na temperatura de 70°C e utilizando uma porcentagem de sólidos de 10%. Os experimentos indicaram um aumento progressivo na dissolução do zircônio com o aumento do tempo, porém pouco significativo. Para o tempo de 0,5h, a dissolução do Zr foi de 89%,

passando para 95% de dissolução para o tempo de 4 horas. Os resultados estão apresentados na Tabela IV a seguir. Os testes subsequentes foram realizados no tempo de reação de 3 horas. A dissolução do Si foi inferior a 2% em todos os experimentos.

Tabela IV. Efeito do tempo de reação na dissolução do Zr e de SiO₂.

Tempo (h)	Dissolução Zr (%)	Dissolução Hf (%)	Pureza Si (%)
0,5	88,7	85,6	84,2
1,0	91,5	89,4	85,5
1,5	92,0	91,2	86,5
2,0	92,7	92,7	86,7
2,5	94,0	92,0	88,7
3,0	92,9	91,6	87,0
4,0	94,9	93,5	89,3

3.3.3. Porcentagem de sólidos

A influencia da porcentagem de sólidos na dissolução do Zr foi investigada no intervalo de 5% a 30%. Os experimentos foram realizados com 3h de agitação, 70°C e 12,0 mol/L HNO₃. Os resultados estão apresentados na Figura 2.

Conforme pode-se observar, com o aumento da porcentagem de sólidos, ocorreu uma redução gradativa tanto na dissolução do Zr como na pureza da sílica. Conforme mostra a Fig. 2, a porcentagem de sólidos não deve ser superior a 10%. Nas condições experimentais, a dissolução do Si foi inferior a 2%.

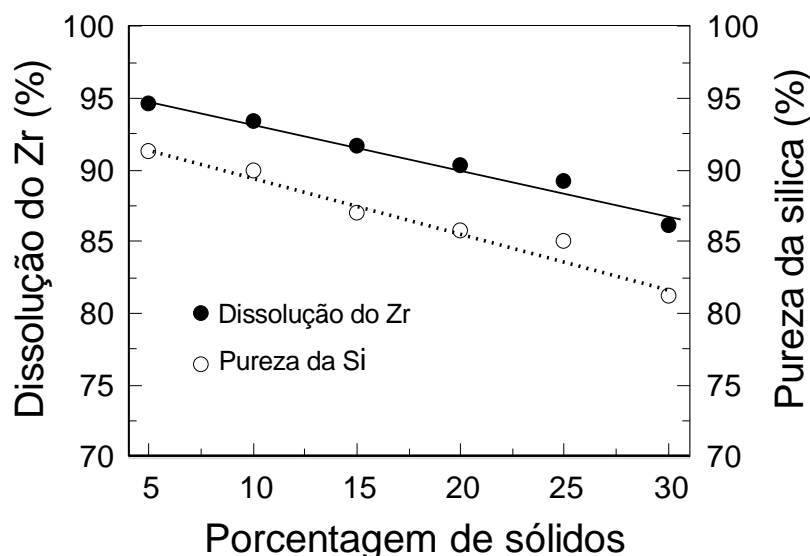


Figura 2. Influencia da porcentagem de sólidos na dissolução do Zr e na pureza da sílica.

3.3.4. Produtos finais da lixiviação ácida

Nas melhores condições de lixiviação do zircônio, ou seja: concentração de HNO₃ de 12 mol/L, temperatura de 70°C, tempo de reação de 3 horas e 10% de sólidos, obteve-se um licor contendo 20 g/L de Zr, 1,2 g/L de Si, 0,4 g/L de Hf, 20 g/L de Na e acidez de 7,5 mol/L H⁺; o teor de Fe no licor ficou abaixo de 0,05 g/L. Foi obtido também um resíduo contendo aproximadamente 43% de Si

(92% SiO₂), 6% de Zr e 0,2% de Hf. A recuperação de Zr foi de aproximadamente 95% e a redução de massa na lixiviação ficou em torno de 80%.

4. CONCLUSÕES

A dissolução do silicato de sódio presente no produto de fusão da zirconita com NaOH mediante lixiviação alcalina é aplicada industrialmente. Esta rota apresenta como desvantagem o elevado consumo de água, que a cada dia se torna um insumo de grande importância na sustentabilidade do planeta. A rota de lixiviação do zircônio sem a prévia lixiviação do silicato de sódio tem como vantagem a redução deste consumo de água, e a redução de uma etapa no processo de purificação do zircônio. Porém, a pureza da sílica obtida na lixiviação ácida foi inferior a obtida na lixiviação alcalina (92% e 98,6% respectivamente). Este fato pode ser resolvido mediante um processo de purificação do resíduo da lixiviação ácida. Embora este fato encareça o processo de obtenção da sílica de elevada pureza, para o processo como um todo ainda apresenta vantagens com relação à lixiviação alcalina, visto que a massa a ser tratada na etapa de purificação é 80% inferior à massa inicial.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a FAPEMIG, FINEP, CNPq e a CAPES pelo apoio financeiro e também aos técnicos do CDTN que contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho, em especial Luiz C. da Silva, Waldir M. Garcia e Liliane P. Tavares.

6. REFERÊNCIAS

ABDEL-REHIM, A.M. A new technique for extracting zirconium from Egyptian zircon concentrate, *International Journal of Mineral Processing*, Elsevier, pp. 234–243, 2005.

BANDA R., YOUNG LEE, H., SEUNG LEE, M. Separation of Zr from Hf in Hydrochloric Acid Solution Using Amine- Based Extractants. *American Chemical Society. Ind. Eng. Chem. Res.* v. 51, p. 9652–9660, 2012.

BERTOLINO, L.C.; PALERMO, N.; SAMPAIO, J.A.; FRANÇA, S.C.A. Zirconita. *Rochas & Minerais Industriais: Usos e especificações*. Cetem/MCT, pp. 917–930, 2009.

BISWAS, R.K.; HABIB, M.A.; KARMAKAR, A.K.; ISLAM, M.R. A novel method for processing of Bangladeshi zircon: Part I: Baking and fusion with NaOH. *Hydrometallurgy*. Elsevier, vol. 103, pp. 124–129, 2010.

BROWN, A.E.P., WAIN, A.G. Separation of zirconium from hafnium in nitric acid solutions by solvent extraction using dibutyl butylphosphonate - part 2. Mixer-settler runs. *Hydrometallurgy*, v. 3, Amsterdam, p. 275-282, 1978.

HABASHI, F. *Handbook of Extractive Metallurgy*. Wiley-VCH, vol. 3, pp. 1649–1684, 1997.

MANIQUE, A.; KWELA, S.; FOCKE, W.W. The wet process for the beneficiation of zircon: optimization of alkali fusion step. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. American Chemical Society, vol. 42, pp. 777–783, 2003.

ZOLFONOUN, E.; MONJI, A. B.; TAGHIZADEH, M.; AHMADI, S. J. Selective and direct sorption of zirconium from acidic leach liquor of zircon concentrate by rice bran. *Minerals Engineering*, Elsevier, vol. 23, pp 755–756, 2010.