

CARACTERIZAÇÃO DE UM CONCENTRADO DE ZINCO WILLEMÍTICO COM PRESENÇA DE BOLSÕES 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

O presente trabalho teve como objetivo a caracterização de um concentrado de zinco willemítico contendo esfalerita. Os dados obtidos foram utilizados nos estudos posteriores de lixiviação com esse concentrado. Na metodologia empregada, foram utilizadas as técnicas de difração de raios-X (determinação das fases cristalinas), fluorescência de raios-X (análise semi-quantitativa dos elementos), absorção atômica e volumetria (análise quantitativa), microscopia eletrônica de varredura acoplada ao EDS, área superficial (BET) (análise morfológica) e análise granulométrica. Os resultados obtidos revelaram a presença majoritária da willemita e a presença minoritária da esfalerita, zincita, quartzo, dolomita e gipsita. A galena, que se encontra comumente associada à esfalerita, não foi identificada pelos resultados de difração, embora a presença de chumbo tenha sido confirmada pela análise de fluorescência de raios-X. A partir da análise de MEV, concluiu-se que as amostras são relativamente homogêneas, porém, não apresentam morfologia bem definida e nem a presença de macroporos visíveis. O valor obtido da área superficial para a amostra original foi de aproximadamente $1,14 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, o que comprova que as partículas são densas e não porosas. A partir da análise granulométrica, observou-se que o concentrado continha 65,4% de material passante na peneira de 400#, o que o caracteriza como material particulado com alto teor de finos. Pela análise granuloquímica, pôde-se concluir que o zinco está uniformemente distribuído nas faixas granulométricas e que, no interior das faixas mais grosseiras, há uma maior presença de carbonatos de cálcio e magnésio.

PALAVRAS-CHAVE: caracterização, concentrado de zinco, willemita, bolsões de esfalerita.

1. INTRODUÇÃO

Nas atuais reservas zincíferas do mundo são encontrados minerais de zinco associados a um percentual de ganga cada vez maior, causando um impacto no processo de beneficiamento/metalurgia desse metal. Um fator que vem contribuindo significativamente para a redução da recuperação de zinco é a presença de bolsões de esfalerita (ZnS), a qual se encontra associada à galena (PbS), disseminados na willemita (Zn_2SiO_4) (Dias, 2010).

Tendo em vista o fato de depósitos minerais que permitam uma exploração estarem se tornando cada vez mais escassos, são indispensáveis estudos constantes para a otimização das transformações dos recursos minerais em seus respectivos produtos finais. A evolução dos recursos técnicos em caracterização vem contribuindo de forma significativa no embasamento de pesquisas de desenvolvimento e melhoria de processos. Grandes desenvolvimentos têm sido feitos no intuito de melhorar progressivamente a capacidade de detecção, precisão e exatidão das técnicas de caracterização, bem como fornecer informação rápida inicial acerca dos componentes da amostra em questão (Dias, 2010).

Nesse sentido, o presente estudo visa à obtenção de dados acerca do concentrado de zinco willemítico, com presença de esfalerita, e um maior conhecimento de suas características físicas e químicas, utilizando um conjunto técnicas como difração e fluorescência de raios-X, microscopia eletrônica de varredura associada ao EDS, espectrofotometria de absorção atômica, volumetria, adsorção de nitrogênio (método BET) e análise granulométrica.

2. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Amostras de concentrado willemítico foram previamente quarteadas em lona, sendo, posteriormente, separadas em frações granulométricas, por meio de peneiramento a úmido, em um sistema de peneiras da série Tyler (100#, 150#, 170#, 270#, 325# e 400#). A caracterização do material silicatado foi dividida em dois grupos, consistindo em uma análise química e uma análise física. Todas as técnicas empregadas neste estudo estão apresentadas na Figura 1.

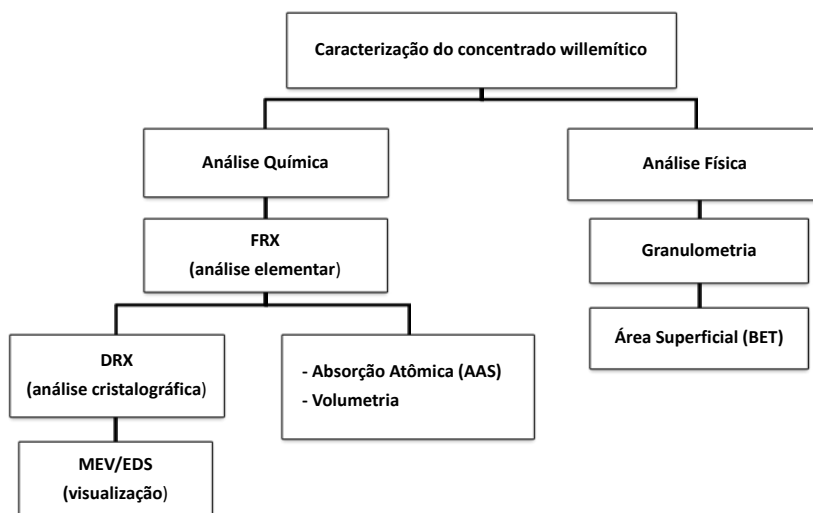


FIGURA 1 – FLUXOGRAMA DE TÉCNICAS ANALÍTICAS UTILIZADAS PARA CARACTERIZAÇÃO DO CONCENTRADO WILLEMÍTICO.

Na análise química, a técnica de fluorescência de raios-X foi utilizada com o objetivo de se fazer uma varredura na amostra, identificando-se, de forma semi-quantitativa, os elementos presentes na mesma. Com o intuito de se identificar os compostos cristalinos, foi utilizada a difração de raios-X. A microscopia eletrônica de varredura acoplada ao EDS foi utilizada para complementar a caracterização do

concentrado, proporcionando informações acerca de associações mineralógicas e de morfologia. De posse da composição qualitativa do concentrado, realizou-se a quantificação dos elementos presentes, utilizando-se as técnicas de absorção atômica e volumetria de complexação (EDTA).

Em relação à análise física, a fração da massa do concentrado retida em cada peneira foi apresentada sob a forma de um gráfico de barras para que se pudesse obter uma análise geral da distribuição granulométrica. Adicionalmente, a técnica de adsorção por nitrogênio (modelo BET) foi empregada para a determinação da área superficial das partículas nas diferentes frações de tamanho.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Análise Química

Conforme descrito na metodologia experimental (item 2), foram utilizadas a fluorescência e a difração de raios-X como técnicas exploratórias para a caracterização química da amostra, cujos resultados estão apresentados na Tabela I e na Figura 2.

Tabela I – Caracterização elementar e mineral do concentrado willemítico.

Elementos <i>(Fluorescência de Raios-X)</i>	Minerais <i>(Difração de Raios-X)</i>	Elementos <i>(Fluorescência de Raios-X)</i>	Minerais <i>(Difração de Raios-X)</i>
Zn	Zn ₂ SiO ₄ ZnO ZnS	K	-
Si	Zn ₂ SiO ₄ SiO ₂	Ti	-
Fe	-	Cu	-
Mg	CaMg(CO ₃) ₂	P	-
Ca	CaMg(CO ₃) ₂ CaSO ₄ (H ₂ O) ₂	Cd	-
Al	-	Mn	-
Pb	-	V	-
S	CaSO ₄ (H ₂ O) ₂ ZnS		

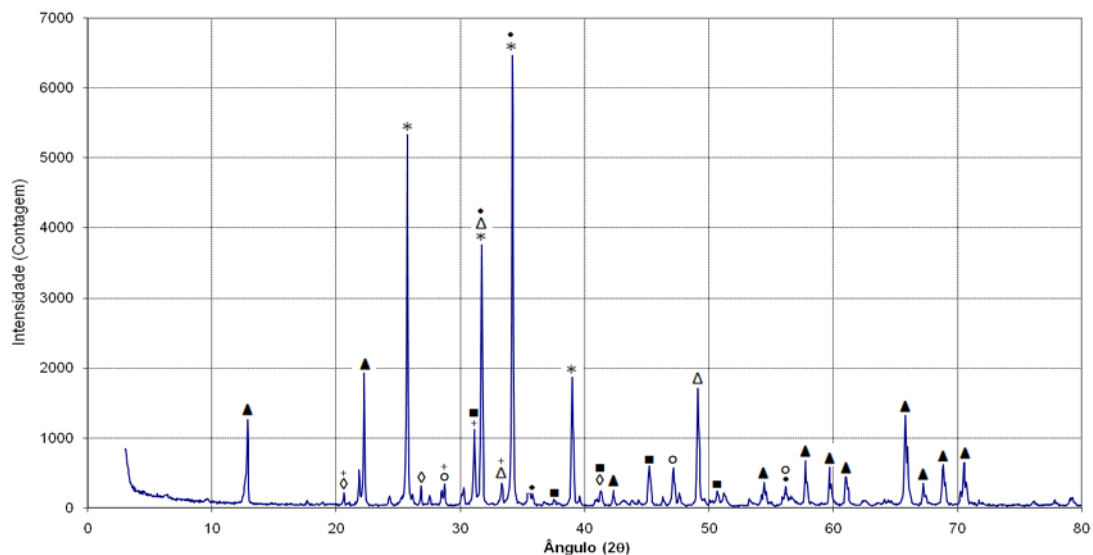


FIGURA 2 – DIFRATOGRAMA DO CONCENTRADO WILLEMÍTICO. (WILLEMITA (Zn_2SiO_4)(*), WILLEMITA SINTÉTICA (Zn_2SiO_4)(Δ), ZINCITA (ZnO)(\bullet), ESFALERITA (ZnS)(\circ), QUARTZO (SiO_2)(\diamond), GIPSITA ($CaSO_4(H_2O)_2$)(+), DOLOMITA ($CaMg(CO_3)_2$)(\blacksquare) E PICOS NÃO IDENTIFICADOS (\blacktriangle).

Como esperado, os picos mais significativos encontrados (Fig. 2) foram os referentes à willemita natural e à willemita sintética. Pôde-se também identificar, com menor relevância, os principais picos dos seguintes minerais: zincita (ZnO), esfalerita (ZnS), quartzo (SiO_2), gipsita ($CaSO_4(H_2O)_2$) e dolomita ($CaMg(CO_3)_2$). A presença de enxofre, detectada pela análise de fluorescência de raios-X (Tab. I), foi identificada sob a forma de esfalerita e gipsita, sendo que a primeira corrobora a presença de bolsões de ZnS . No entanto, a galena (PbS), que se encontra comumente associada à esfalerita (Kahn e Tassinari, 2003), não foi identificada no difratograma da Figura 2, embora a presença de chumbo tenha sido confirmada pela análise de fluorescência de raios-X (Tab. I). Cabe ressaltar que a identificação de estruturas cristalinas de ocorrência minoritária, como a galena, poderia ser realizada por caracterizações de resíduos de lixiviação seletiva (Balarini *et al.*, 2008). Esse método possibilita a remoção de espécies majoritárias, aumentando, assim, a resolução do difratograma apresentado na Figura 2.

Existem, ainda, no difratograma alguns picos relevantes não identificados nessa amostra. Possivelmente, esses pertencem a outros minerais que também estão presentes no concentrado. Souza *et al.* (2007) realizaram, em seus estudos, a caracterização de uma amostra calcinada de silicato de zinco, identificando, além da presença majoritária da willemita, a ocorrência minoritária de franklinita ($ZnO.Fe_2O_3$). No entanto, não é comum a ocorrência natural da franklinita no Brasil. A presença dessa estrutura cristalina, em uma amostra nacional, é normalmente atribuída à reação química entre os óxidos de zinco e de ferro durante o processo de calcinação. Como o material estudado neste trabalho não sofreu tratamento térmico, a presença de franklinita não foi identificada.

Na Figura 3, estão apresentadas as micrografias das amostras de concentrado de zinco retido na peneira de 100# e entre as peneiras 325# e 400#, respectivamente. A partir dessa figura, percebe-se que as partículas não apresentam uma geometria definida, diferindo tanto em tamanho quanto em forma geométrica. Também não foi observada a presença visível de macroporos na superfície das partículas, o que será comprovado, posteriormente, na análise dos dados de área superficial (BET).

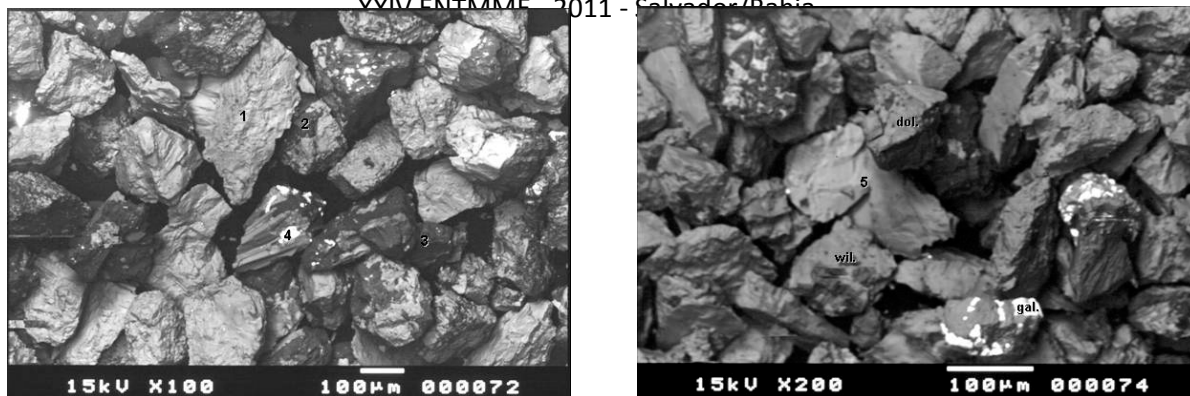


Figura 3 – Micrografia da amostra de concentrado de zinco (elétrons retroespalhados), com regiões identificadas por EDS. 1) 70,0% m/m Zn, 13,8% m/m Si, 13,9% m/m Fe e 2,3% m/m outros; 2) 56,6% m/m Zn, 14,8% m/m Fe, 12,8% m/m Ca, 8,3% m/m Si, 5,6% m/m Mg e 1,9% m/m outros; 3) 51,5% m/m Ca, 28,0% m/m Mg, 9,6% m/m Zn, 7,5% m/m Fe e 3,4% m/m Si; 4) 76,0% m/m Pb, 13,6% m/m S, 9,8% m/m Zn e 0,6 % m/m Ca; 5) 87,1% m/m Zn, 11,9% m/m S e 1,0 % m/m outros; **will.** – Willemita (Zn_2SiO_4); **gal.** – Galena (PbS) e **dol.** – Dolomita ($CaMg(CO_3)_2$).

Baseando-se na análise de difração de raios-X, diferentes estruturas cristalinas contidas nas amostras puderam ser identificadas de acordo com as proporções atômicas fornecidas pelo EDS. Assim, a cada região das micrografias (Fig. 3), foi atribuído o respectivo mineral. Na região 1, identificou-se a presença da willemita; nas regiões 2 e 3 a presença majoritária de dolomita; na região 4 a presença da galena e na região 5 uma associação entre willemita e esfalerita.

Para a análise granuloquímica, foram utilizadas frações das amostras de concentrado retidas nas peneiras de 100, 170, 200, 270 325 e 400 mesh e passante na peneira de 400 mesh (Tab. II). Pelos dados da Tabela II, observa-se que a concentração de zinco se distribui homogênea nas frações granulométricas avaliadas. No entanto, o mesmo não ocorre com o ferro, cálcio e magnésio. O ferro possui a tendência de se concentrar nas frações mais finas (-400#), permanecendo praticamente homogêneo nas frações mais grosseiras. Já o cálcio e magnésio se concentram tanto na fração mais grosseira (+100#) quanto na fração mais fina (-400#), apresentando concentrações significativamente mais baixas nas frações intermediárias. A semelhança do comportamento da concentração de Ca e Mg pode estar relacionada com o mineral dolomita ($CaMg(CO_3)_2$), que foi determinado pela difração de raios-X (Fig. 2). A hipótese mais provável para essa distribuição granuloquímica desses dois elementos é a dolomita estar originalmente presente no interior das partículas do concentrado (regiões 2 e 3 da Fig.3) e, após a cominuição, em função da fragmentação do mineral, ela estar disseminada com uma granulometria mais fina.

Tabela II – Análise granuloquímica dos elementos Zn, Fe, Ca e Mg.

Elemento	Retido 100#	Retido 170#	Retido 200#	Retido 270#	Retido 325#	Retido 400#	Passante 400#	Concentrado final	Técnica Analítica
Zn (%)	46,98	50,01	52,20	51,73	51,80	52,34	38,42	43,23	Volumetria
Fe (%)	2,70	2,77	3,02	3,20	3,15	3,22	6,57	4,91	Absorção Atômica
Ca (%)	3,34	1,56	1,12	1,08	0,96	0,95	4,22	3,10	Absorção Atômica
Mg (%)	1,82	0,90	0,68	0,62	0,58	0,59	2,78	1,90	Absorção Atômica

3.2. Análise Física

A distribuição granulométrica da amostra do concentrado, na forma de percentual de massa retida em cada peneira, está apresentada na Figura 4. Uma análise crítica imediata da distribuição obtida conduz à conclusão de que, para a análise da fração fina (-400#), seria necessária outra técnica, uma vez que essa faixa corresponde a 65,35% da massa do concentrado. A não “extratificação” dos finos significa perda de informação no que se diz respeito à distribuição de tamanhos de partículas do concentrado. Em termos de estudos cinéticos, a velocidade de reação de frações finas como a de -400# é, em geral, superior em relação às frações mais grosseiras, mas, acredita-se que dentro das faixas mais finas (-400#), a diferença nas taxas não seja significativa.

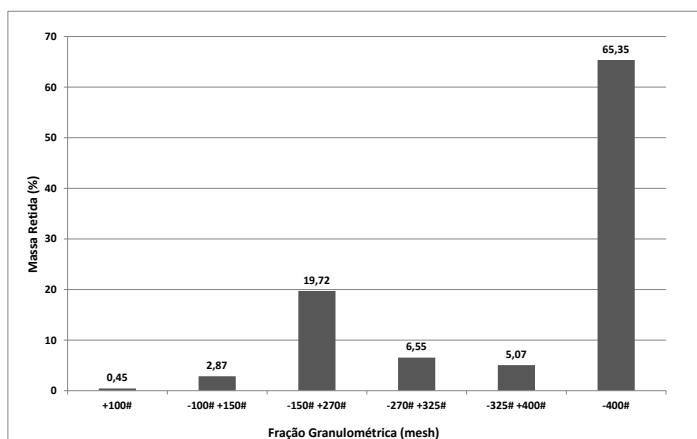


FIGURA 4 – DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA EM PERCENTUAL DE MASSA RETIDA.

A análise de área superficial foi realizada para as frações retidas nas peneiras de 100, 170, 200, 270, 325, 400 mesh, passante em 400 mesh e amostra original do concentrado silicatado willemítico. Os ensaios foram realizados em duplicata utilizando-se uma massa de 2,0 g para cada fração analisada. Os resultados, conforme descrito na Tabela III, apresentaram valores baixos quando comparados com os obtidos no estudo realizado por SOUZA *et al.* (2007), em que os resultados encontrados foram entre 2,0 e 2,6 m²/g. Contudo, no estudo realizado por SOUZA *et al.* (2007), a amostra utilizada era calcinada em uma temperatura entre 600 e 700°C, o que faz com que haja mudanças na porosidade da amostra pela decomposição térmica dos carbonatos. Os resultados do presente trabalho foram também comparados com os obtidos por Terry & Monhemius (1983) para uma willemita sintética. Eles obtiveram uma faixa de área superficial variando de 0,03 a 0,5 m²/g, o que abrange os resultados apresentados na Tabela III. Os pequenos valores de área superficial, aliados às imagens obtidas por MEV (Fig. 3), são um possível indicativo de que o concentrado de zinco willemítico, aqui estudado, é composto de partículas mais compactas. Essa informação é muito importante no embasamento do modelo a ser selecionado em futuros ensaios cinéticos.

Tabela III – Resultados de análise de área superficial (BET).

Amostra	Área Superficial (m ² /g)	Amostra	Área Superficial (m ² /g)
Retido 100#	0,32	Retido 325#	0,19
Retido 170#	0,14	Retido 400#	0,25
Retido 200#	0,12	Passante 400#	2,08
Retido 270#	0,12	Amostra Original	1,14

4. CONCLUSÕES

No presente trabalho foi utilizada uma sequência metodológica de técnicas visando à caracterização do concentrado de zinco willemítico com presença de esfalerita. De acordo com as análises de difração e fluorescência de raios-X, os compostos de zinco identificados no concentrado foram a willemita (Zn_2SiO_4), a esfalerita (ZnS) e a zincita (ZnO), associadas à dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), gipsita ($\text{CaSO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$), sílica (SiO_2) e galena (PbS). A partir da análise de microscopia eletrônica de varredura, pode-se concluir que as amostras são relativamente homogêneas, porém, não apresentaram morfologia bem definida e nem a presença de macroporos visíveis, sendo o último comprovado pelos baixos valores de área superficial (de 0,12 a 2,08 m^2/g). Dentre os quatro elementos metálicos mais abundantes no concentrado (Zn, Fe, Ca e Mg), o zinco foi o único que apresentou distribuição homogênea em diversas faixas granulométricas; o ferro possui a tendência de se acumular nas frações mais finas (-400#), enquanto o cálcio e o magnésio, associados na forma de dolomita, se encontram mais concentrados nas frações granulométricas mais extremas investigadas (+100# e -400#). Sob o aspecto físico, mais de 65% do concentrado foi passante na peneira de menor abertura (400#), indicando a grande quantidade de finos presentes nesse material.

Todos os resultados obtidos por esse conjunto de técnicas são informações que subsidiarão os futuros estudos cinéticos de lixiviação desse concentrado no que tange à determinação da etapa controladora do mecanismo de extração do metal de interesse.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Balarini, J. C., Polli, L. O., Miranda, T. L. S., Castro, R. M. Z., & Salum, A.. Importance of roasted sulphide concentrates characterization. *Minerals Engineering*, p. 100-110, 2008.

Dias, M. J.. Caracterização e Avaliação da Cinética de Lixiviação do Concentrado de Zinco Willemítico com Presença de Esfalerita. Dissertação de Mestrado. Departamento de Engenharia Química. Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), 197 pp., 2010.

Monteiro, L. V. S. Contribuição às Gêneses das Mineralizações de Zn da Mina de Vazante, MG, Dissertação de Mestrado, USP, pp. 199, 1997.

Tassinari, M. M. M. L. & Kahn, H. (2003) *apud* Monteiro, L. V. S. Contribuição às Gêneses das Mineralizações de Zn da Mina de Vazante, MG, Dissertação de Mestrado, USP, pp. 199, 1997.

Terry, B. & Monhemius, A. J. Acid dissolution of willemite ($(\text{Zn},\text{Mn})_2\text{SiO}_4$) and hemimorphite ($\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2\text{H}_2\text{O}$). *Metallurgical Transactions B (Process Metallurgy)*, v 14B, n 3, p 335-346, 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.