

## **ESTUDO DO EFEITO DO ZINCO, MAGNÉSIO E MANGANÊS NA LIXIVIAÇÃO DE CONCENTRADOS USTULADOS DE ZINCO**

A. G. Miranda, C. R. S. Brito, E. M. R. Araújo, F. T. A. Cunha, J. L. G. P. Oliveira, M. E. Guzzo, T. L. S. Miranda, M. J. Dias, A. Salum e J. C. Balarini.  
Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG)  
Av. Antônio Carlos, 6627, Pampulha, Belo Horizonte, MG, CEP 31270-901.  
e-mails: [salum@deq.ufmg.br](mailto:salum@deq.ufmg.br), [julio@deq.ufmg.br](mailto:julio@deq.ufmg.br)

### **RESUMO**

No Brasil, as ocorrências predominantes de zinco são dos minerais hemimorfita, willemita e esfalerita. A extração do zinco, a partir de concentrados sulfetados, consiste em um processo prévio de ustulação, seguido de um processo hidrometalúrgico. No entanto, devido à presença de outros minerais na composição química desses concentrados, além do metal de interesse, são extraídos outros metais (íons) sob a forma de impurezas. Este trabalho teve como objetivo principal estudar a lixiviação de um concentrado ustulado de Zn, avaliando a influência da presença de Zn, Mg e Mn na solução lixiviante. Foram construídos diagramas termodinâmicos (Eh-pH e especiação), a fim de se analisar a possibilidade de formação de precipitados que poderiam prejudicar o processo de lixiviação. Foram construídas curvas de comportamento de pH e de concentração de Zn em função do tempo a partir de ensaios descontínuos de lixiviação, utilizando soluções de ácido sulfúrico ( $100 \text{ g.L}^{-1}$ ) como agente lixiviante. Os ensaios de lixiviação foram realizados inicialmente com uma solução lixiviante pura e, posteriormente, com a mesma solução contendo Zn, Mg e Mn. A partir das curvas de extração obtidas, observou-se que, nos primeiros cinco minutos de experimento, foi possível extrair aproximadamente 70% do limite máximo de extração de Zn possível, sugerindo uma rápida cinética de lixiviação para o sistema em estudo. Não foi observada influência da concentração de zinco na solução lixiviante durante a extração desse mesmo metal. A presença de magnésio teve um efeito negativo somente para uma concentração mais alta desse metal ( $10 \text{ g.L}^{-1}$ ). Para o manganês, as curvas de extração obtidas nos ensaios de lixiviação apresentaram comportamentos distintos dependendo da concentração desse metal. A concentração mais baixa ( $5 \text{ g.L}^{-1}$ ) causou uma redução da extração, enquanto a mais alta ( $25 \text{ g.L}^{-1}$ ) proporcionou um ligeiro aumento. A hipótese mais provável para esse comportamento é o tipo de precipitado formado.

**PALAVRAS-CHAVE:** zinco, manganês, magnésio, concentrado ustulado de zinco, lixiviação.

## 1. INTRODUÇÃO

O processo hidrometalúrgico tradicional de tratamento de concentrados sulfetados de zinco compreende as etapas de ustulação, lixiviação e eletrólise, denominado RLE (*Roasting, Leaching and Electrolysis*). Na primeira etapa, são produzidos óxidos metálicos, principalmente ZnO, e dióxido de enxofre, que é utilizado para produção de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. O ácido sulfúrico é, então, utilizado como agente lixiviante na própria extração de zinco a partir do concentrado ustulado. O licor formado após a lixiviação é enviado para etapas de separação sólido-líquido e etapas de purificação, em que íons como Fe, Cd e outros são removidos até atingirem níveis pré-estabelecidos. Subsequentemente, a solução purificada é enviada à sala de eletrólise, onde o zinco é depositado nos catodos. As placas de zinco metálico formadas são removidas e enviadas à fundição (Souza, 2007; Balarini, 2009).

Como na planta hidrometalúrgica há o reaproveitamento da solução lixiviante após a eletrodeposição do Zn, é comum a recirculação de íons metálicos, como Mg, Mn, e até mesmo o próprio Zn. Atualmente é escassa a literatura que aborda sobre os possíveis efeitos que tais íons metálicos possam causar na extração de zinco e, nesse sentido, o presente trabalho tem como objetivo o estudo da influência de alguns íons metálicos (Zn, Mg e Mn), presentes inicialmente na solução lixiviante, na extração de zinco pela lixiviação sulfúrica de concentrados ustulados.

## 2. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

No presente trabalho, ensaios descontínuos de lixiviação foram realizados utilizando-se, como matéria-prima, um típico concentrado ustulado de zinco, cuja composição química está apresentada na Tabela I. Ressalte-se que esta foi determinada a partir de diferentes técnicas; daí a diferença entre os algarismos significativos nos resultados apresentados, decorrente do fato da precisão e da sensibilidade de cada equipamento e instrumentação utilizados serem distintas. Os níveis das variáveis empregadas neste estudo, como temperatura (70°C), razão sólido/líquido (0,28 g de concentrado/mL de solução), concentração de ácido sulfúrico (100 g.L<sup>-1</sup>) e concentração inicial de metais (Zn e Mg – 5 e 10 g.L<sup>-1</sup> e Mn – 5 e 25 g.L<sup>-1</sup>), foram especificados segundo as condições operacionais comumente utilizadas em plantas hidrometalúrgicas de zinco. Os ensaios de lixiviação foram realizados em triplicata e conduzidos em um reator de vidro (500 mL) com dupla camisa para circulação de água, sob constante agitação mecânica, promovida por uma hélice com duas pás inclinadas a 60°, com ângulo de 180° entre elas. O impelidor foi mantido a uma rotação de 900 rpm, cujo valor foi previamente determinado experimentalmente de forma que todos os sólidos na polpa fossem mantidos em suspensão. Alíquotas de 2 mL eram retiradas diretamente do reator, utilizando-se pipeta volumétrica automática, nos tempos de amostragem iguais a 0, 1, 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 25 e 30 minutos, e, após filtração, eram analisadas em um espectrofotômetro de absorção atômica.

Tabela I - Composição química do concentrado ustulado de zinco.

Elemento	Concentração	Elemento	Concentração
Zn	63,60%	Al	0,25%
Pb	1,07%	Cu	0,75%
Cd	0,21%	Ag	200 g/t
Co	0,0040%	SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	1,72%
Mn	0,55%	S <sup>2-</sup>	0,29%
Mg	0,069%		

Para a avaliação das condições do sistema de lixiviação, foram realizadas medidas de potencial eletroquímico (Eh) e pH no início e fim de cada experimento. Para a medição de Eh,

foi utilizado um eletrodo de vidro contendo Ag/AgCl e anel de platina. Em todos os pontos de Eh medidos, foi adicionado o valor de 0,2 V a fim de se fazer a correção para o eletrodo padrão de hidrogênio. A construção dos diagramas para Zn, S, Mn e Mg foi realizada utilizando-se o *software HSC Chemistry*, versão 4.0 e os resultados obtidos foram validados por meio de comparações com os diagramas obtidos na literatura (Pourbaix, 1974).

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1. Curva de pH e Diagrama de Especação

A curva de consumo de ácido para a lixiviação do concentrado ustulado em solução lixivante sem a presença de impurezas e o diagrama de especiação do ácido sulfúrico estão apresentados na Figura 1.

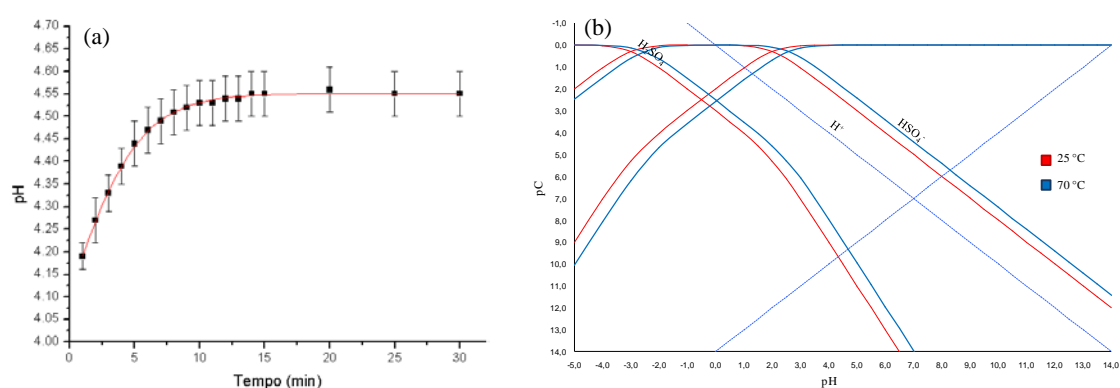


Figura 1- Curva de consumo de ácido a 70°C para o sistema sem impurezas (a) e diagrama de especiação do H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, a 25°C e 70°C e concentração total de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> igual a 1 mol.L<sup>-1</sup> (b).

Segundo o comportamento da Figura 1(a), pode-se observar que o consumo de ácido sulfúrico é elevado nos primeiros minutos de reação, visto que o pH passa de 0 (valor calculado para a solução lixivante inicial) para aproximadamente 4,5; estabilizando depois desse valor. Essa variação brusca de pH ocorre em função da alta razão sólido/líquido utilizada (28 g de concentrado para 100 mL de solução lixivante), que, por sua vez, corresponde a uma baixa razão molar estequiométrica entre o ácido sulfúrico e o zinco presente no concentrado (37:100). Outro ponto importante que deve ser considerado em processos de lixiviação é a espécie predominante no meio reacional. Por meio do diagrama de especiação (Fig. 1(b)), é possível observar o comportamento da mudança de espécie do ácido sulfúrico em função do pH da solução. No pH inicial (aproximadamente 0), a espécie predominante é o íon bissulfato (HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>). Essa espécie é transformada a íon sulfato (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) à medida que ocorre o consumo de H<sup>+</sup> pelo concentrado adicionado. Pode-se observar também que, com o aumento da temperatura, as curvas de concentração das espécies são deslocadas para a direita, indicando uma alteração nos valores das constantes de dissociação do ácido. Atualmente, na literatura, não existem estudos indicando a influência dos ânions bissulfato e sulfato na extração de zinco por meio de lixiviação ácida de concentrados ustulados. Portanto, não se pode afirmar que essa mudança de espécie afetará de alguma forma a extração desse metal. No entanto, o estudo de Terry e Monhemius (1983), envolvendo concentrados de zinco willemítico, indica que o valor da constante de velocidade de reação superficial, dependendo da predominância da espécie (bissulfato ou sulfato), pode se tornar invariável com a concentração dessa espécie ou sofrer alterações.

### 3.2. Ensaios de Lixiviação

Foram realizados quatro ensaios de lixiviação, sendo um com a solução lixivante inicialmente livre de qualquer presença metálica e os outros três com a presença inicial de Zn, Mg e Mn. As curvas de percentual de extração de zinco em função do tempo para esses quatro ensaios estão apresentados na Figura 2.

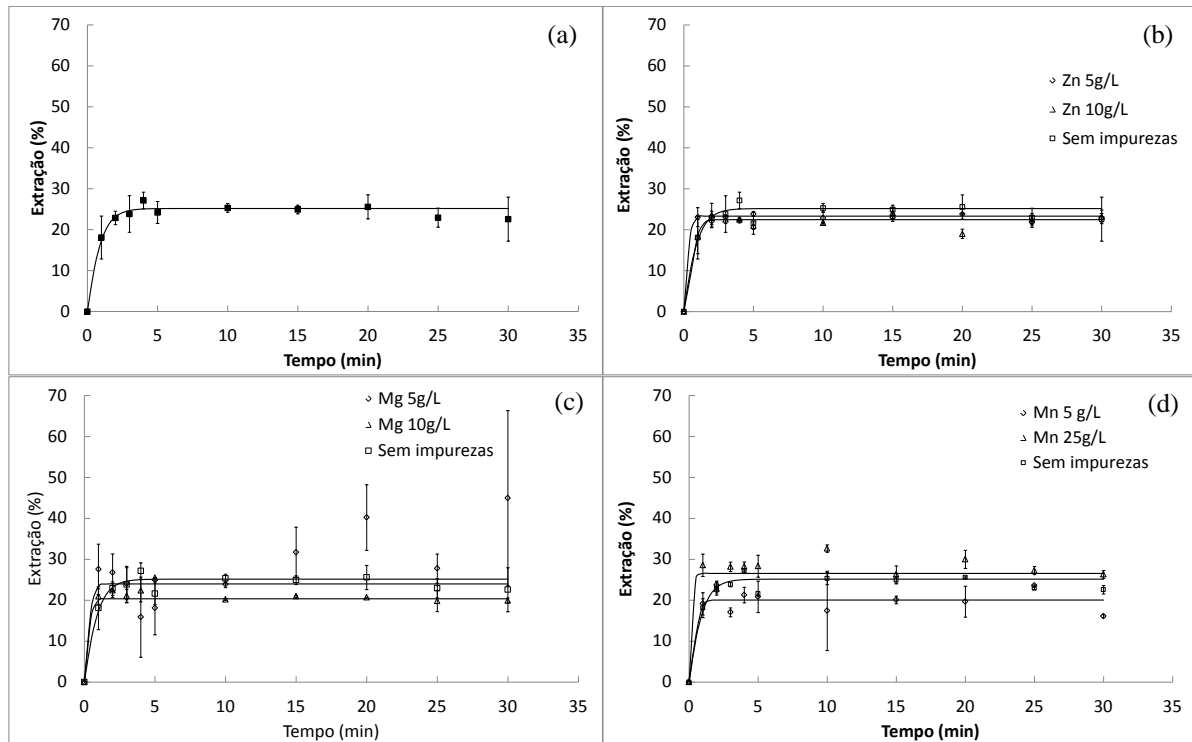


Figura 2 – Ensaios de lixiviação para diferentes condições iniciais de solução lixivante (70°C, 100 g.L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e 900 rpm). (a) sem presença metálica, (b) com presença de Zn, (c) com presença de Mg e (d) com presença de Mn.

Analisando-se a curva da Figura 2 (a), verifica-se que foi possível extrair, em uma lixiviação em batelada, aproximadamente 25% da massa de zinco presente inicialmente no concentrado, nos primeiros 5 minutos de reação. Essa pequena porcentagem de extração é explicada pela baixa razão molar estequiométrica entre o ácido sulfúrico e o zinco presente no concentrado. Adicionalmente, existem outros minerais que consomem paralelamente o agente lixivante, os quais impedem que se atinja o limite máximo teórico de extração (aproximadamente 37%). Em relação ao tempo para se atingir a máxima conversão (5 minutos), conclui-se que a cinética de reação de concentrados ustulados de zinco em meio sulfúrico é rápida, o que é confirmado por estudos similares que comprovam a elevada taxa de reação do óxido de zinco em soluções de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Jandová *et.al*, 1999; Balarini, 2009).

Analisando-se, de uma forma global, as curvas da Figura 2, observa-se que, *a priori*, a presença inicial de zinco (5 e 10 g.L<sup>-1</sup> Zn - Fig. 2(b)), altos níveis de concentração de magnésio (10 g.L<sup>-1</sup> Mg - Fig. 2(c)) e baixos níveis de concentração de manganês (5 g.L<sup>-1</sup> Mn - Fig. 2(d)) parecem reduzir o percentual de extração de zinco, enquanto que a presença de manganês em elevadas concentrações (25 g.L<sup>-1</sup> Mn - Fig. 2(d)) parece proporcionar um ligeiro aumento nessa extração. No entanto, para se realizar uma análise mais completa, faz-se necessário incluir os

efeitos da variabilidade dos dados experimentais, que são obtidos pelos testes *t-student* emparelhados. Os resultados desses testes estão apresentados na Tabela II.

Tabela II – Resultados dos testes *t-student* emparelhados para as diferentes condições de lixiviação (95% de confiança -  $\alpha = 0,05$ ).

<b>Zinco</b>			
Parâmetro	SP** e 5 g.L <sup>-1</sup>	SP e 10 g.L <sup>-1</sup>	5 g.L <sup>-1</sup> e 10 g.L <sup>-1</sup>
$\Delta\mu$ *	0,891	1,850	0,959
p-valor	0,246	0,024	0,138
<b>Magnésio</b>			
Parâmetro	SP e 5 g.L <sup>-1</sup>	SP e 10 g.L <sup>-1</sup>	5 g.L <sup>-1</sup> e 10 g.L <sup>-1</sup>
$\Delta\mu$	-3,840	3,112	6,952
p-valor	0,211	0,001	0,029
<b>Manganês</b>			
Parâmetro	SP e 5 g.L <sup>-1</sup>	SP e 25 g.L <sup>-1</sup>	5 g.L <sup>-1</sup> e 25 g.L <sup>-1</sup>
$\Delta\mu$	3,342	-2,923	-6,266
p-valor	0,004	0,009	0,000

\*  $\Delta\mu$  - somatório das diferenças dos dados experimentais de cada curva.

\*\* SP – solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> padrão (100 g.L<sup>-1</sup>) sem a presença inicial de metais.

O procedimento do teste *t-student* emparelhado consiste na análise da diferença entre cada par de observações, que, nesse caso, são os dados experimentais referentes a duas diferentes condições de ensaio, em um mesmo tempo de reação. Caso as duas curvas de extração possuam comportamentos similares, a soma das diferenças dos dados experimentais deve ser nula (hipótese nula - H<sub>0</sub>:  $\Delta\mu=0$ ). A rejeição da hipótese nula (indicação de duas curvas distintas) acontece quando o valor  $\alpha/2$  (metade do nível de significância) for maior do que o p-valor.

A partir dos p-valores obtidos para as curvas com presença inicial de zinco (Tab. II), determinou-se estatisticamente, com 95% (1 -  $\alpha$ ) de confiança, que a curva SP é igual à de 5 g.L<sup>-1</sup> de Zn, assim como a de 5 g.L<sup>-1</sup> de Zn é igual à de 10 g.L<sup>-1</sup> de Zn. Contrariamente, a curva SP mostrou-se diferente da curva de 10 g.L<sup>-1</sup> de Zn. Observando-se o par SP e 10 g.L<sup>-1</sup> de Zn, não se pode afirmar que essas curvas são diferentes, pois o p-valor está muito próximo ao limite de rejeição. Portanto, de acordo com os dados estatísticos, afirma-se que a presença inicial de zinco na solução lixiviante não altera a própria extração desse metal e que as diferenças observadas na Figura 2(b) estão dentro de uma faixa de erro experimental.

Analisando-se o efeito da adição de magnésio, observa-se que a curva SP é igual à de 5 g.L<sup>-1</sup> de Mg e diferente da curva de 10 g.L<sup>-1</sup> de Mg, conforme apresentado na Tabela II. Porém, o teste indicou que as curvas de 5 g.L<sup>-1</sup> de Mg e de 10 g.L<sup>-1</sup> de Mg são similares. Essa aparente incoerência também pode ser explicada pela proximidade do p-valor (0,029) com o limite de rejeição, não se podendo confirmar essa similaridade. Com base na comparação das curvas SP e de 10 g.L<sup>-1</sup> de Mg, observa-se que a presença de magnésio, em níveis de concentração mais elevados na solução lixiviante inicial, ao contrário do caso do zinco, pode exercer certa influência na taxa de extração do Zn contido no concentrado.

Para o caso da adição de manganês, observa-se, pelos dados da Tabela II, que todas as curvas são diferentes, pois nas três comparações houve a rejeição da hipótese nula ( $\alpha/2 > p$ -valor). A partir desses resultados, verifica-se que pequenas concentrações de manganês, presentes inicialmente na solução lixiviante, reduzem a extração de zinco, enquanto que concentrações de Mn mais elevadas podem aumentar ligeiramente essa extração.

### 3.3. Diagramas Eh-pH

Com o intuito de se obter uma maior compreensão do comportamento das curvas de lixiviação (seção 3.2), foram construídos diagramas Eh-pH para os sistemas Mg-S-H<sub>2</sub>O e Mn-S-H<sub>2</sub>O, cujos resultados estão apresentados na Figura 3.

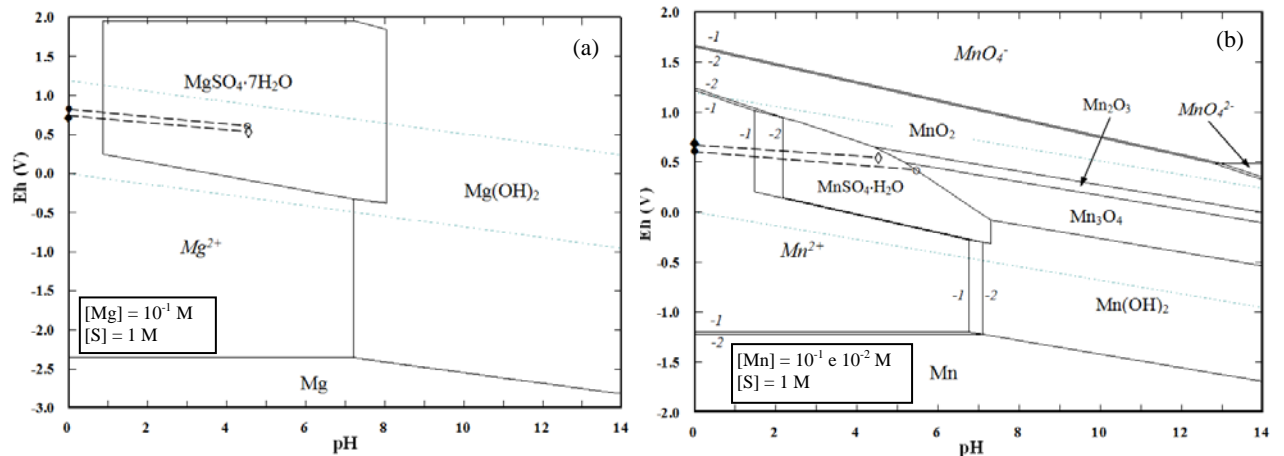


Figura 3 – Diagramas Eh-pH a 70°C. (a) Sistema Mg-S-H<sub>2</sub>O (5 g.L<sup>-1</sup> – início (♦) e fim (◇); 10 g.L<sup>-1</sup> – início (●) e fim (◊)) e (b) Sistema Mn-S-H<sub>2</sub>O (5 g.L<sup>-1</sup> – início (♦) e fim (◇); 25 g.L<sup>-1</sup> – início (●) e fim (◊)).

Pelos diagramas Eh-pH da Figura 3, observa-se que todas as condições finais dos ensaios de lixiviação, na presença de Mg e Mn, se localizam em regiões de predominância de espécies sólidas, ou seja, regiões onde há a tendência de formação de precipitados. Quando o precipitado é formado, ele pode arrastar consigo íons presentes em solução, o que pode explicar a diminuição da concentração de zinco, na suspensão reacional, quando há a presença inicial de Mg e de Mn (Figs. 2(c) e 2(d)). No entanto, nos ensaios para uma concentração inicial de 25 g.L<sup>-1</sup> de manganês (Fig. 2(d)), observou-se um ligeiro aumento na extração. Para esse caso, nota-se, pela Figura 3(b), que a condição final da lixiviação se encontra na fronteira de regiões de estabilidade de duas espécies sólidas diferentes (MnSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O e Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>). Talvez a natureza do precipitado formado possa estar provocando essa alteração na lixiviação de zinco. Contudo, cabe ressaltar que estudos adicionais de caracterização do sólido formado são necessários para elucidar o efeito do Mn na extração de Zn.

#### 4. CONCLUSÕES

No presente trabalho, estudou-se o efeito de íons metálicos (Zn, Mg e Mn) na lixiviação de concentrados ustulados de zinco. Os resultados demonstraram que o zinco, quando presente inicialmente na solução lixiviante, não influencia sua própria extração a partir de concentrados ustulados de zinco. No entanto, o magnésio, quando presente na solução lixiviante, em concentrações mais elevadas ( $10 \text{ g.L}^{-1}$ ) e o manganês, em concentrações mais baixas ( $5 \text{ g.L}^{-1}$ ), reduzem o percentual de extração de Zn destes concentrados, provavelmente devido à formação de precipitados ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), os quais retiram os íons de zinco presentes em solução. Em contrapartida, níveis mais elevados de Mn na solução lixiviante inicial ( $25 \text{ g.L}^{-1}$ ) parecem aumentar ligeiramente a extração de zinco, mas estudos adicionais de caracterização do sólido formado devem ser realizados, uma vez que a condição final dessa lixiviação se encontra na fronteira de regiões de estabilidade de duas espécies sólidas diferentes ( $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ). Portanto, há a possibilidade de formação de um precipitado de natureza diferente, o  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , que pode estar provocando essa alteração na lixiviação de zinco.

#### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Balarini, J. C. Estudo Cinético do Ustulado de Zinco da Votorantim Metais: Mecanismo Não Catalítico associado à Caracterização e à Determinação de Tempos de Residência. Tese de doutorado. Departamento de Engenharia Química – UFMG, 278 pp., 2009.

Jandová, J.; Prošek, T.; Maixner, J., Leaching of zinc oxide in aqueous sulphuric acid solutions – Acta Metallurgica Slovaca, (3), p. 172 – 183, 1999.

Pourbaix, M. Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions. New York: Pergamon Press, 644 pp., 1974.

Souza, A. D. Cinética de Lixiviação dos Concentrados de Zinco Utilizados na Votorantim Metais. Tese de Doutorado. Rede Temática em Engenharia de Materiais – UFOP, Ouro Preto (MG), Brasil., 98 pp. 2007.

Terry, B. & Monhemius, A. J. Acid dissolution of willemite ( $(\text{Zn,Mn})_2\text{SiO}_4$ ) 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.