

# CONSIDERAÇÕES TERMODINÂMICAS DA LIXIVIAÇÃO ALCALINA DE FERRITAS DE ZINCO EM POTENCIAL REDUTOR<sup>1</sup>

Flavio Teixeira da Silva<sup>2</sup>  
Tsuneharu Ogasawara<sup>3</sup>

## Resumo

Foi realizada uma análise termodinâmica da lixiviação alcalina de ferritas de zinco sob condições oxidantes e redutoras a diferentes temperaturas. Em condições oxidantes e a elevadas temperaturas, a ferrita de zinco pode vir a ser solubilizada em meio alcalino, dando origem aos anions  $ZnO_2^{2-}$  e  $FeO_2^{2-}$ . Embora viável, esta reação tem uma taxa de dissolução insignificamente baixa devido principalmente às dificuldades cinéticas da dissolução do óxido férrico. Em condições redutoras, e em presença de ferro metálico, a presença do anion dihipferrito ( $HFeO_2^-$ ), viabilizará a redução da hematita a magnetita favorecendo em consequência a solubilização do zinco, principalmente se a reação for ativada por moagem. O agente redutor neste caso poderia ser tanto o ferro quanto o zinco metálico.

**Palavras-chave:** Ferrita de zinco; Poeira de aciaria elétrica; Recuperação de zinco; Análise termodinâmica

## THERMODYNAMIC CONSIDERATIONS ON ALKALINE LEACHING OF ZINC FERRITES UNDER REDUCTIVE OXYGEN POTENTIAL

### Abstract

It was carried out a thermodynamic analysis of the alkaline leaching of zinc ferrites under oxidizing and reducing conditions at different temperatures. Under oxidizing conditions and at elevated temperatures, the zinc ferrite may be dissolved in alkaline medium, giving rise to the  $ZnO_2^{2-}$  e  $FeO_2^{2-}$  anions. Although viable this reaction has an insignificantly low rate due to mainly to the kinetic difficulties in the ferric oxide dissolution. Under reducing conditions, imposed by metallic iron present in the system, dihypoferrite anion ( $HFeO_2^-$ ) exists which makes viable the hematite to magnetite reduction thereby favoring the dissolution of zinc, mainly when this reaction is activated by milling. The reducing agent in this case may be both metallic iron or metallic zinc.

**Key words:** Zinc ferrite; Electric steelmaking flue dust; Zinc recovery; Thermodynamic analysis.

<sup>1</sup> Contribuição técnica apresentada na 61º Congresso Anual da ABM, de 24 a 27 de julho de 2006, Rio de Janeiro – RJ

<sup>2</sup> D.Sc., Professor Adjunto, PEMM-COPPE/UFRJ e DEMM/EE/UFRJ.

<sup>3</sup> D.Sc., Professor Adjunto, PEMM-COPPE/UFRJ

## INTRODUÇÃO

Na atualidade, a lixiviação seletiva do zinco de poeiras de aciaria é considerada uma alternativa altamente discutível. No entanto, em meio alcalino, ela poderia vir a ser uma opção interessante. À temperatura ambiente, o óxido de zinco é razoavelmente solúvel enquanto o óxido férrico é praticamente insolúvel. No entanto, com a elevação da temperatura, crescem as solubilidades desses óxidos<sup>(1,2)</sup> Quanto a cinética da decomposição das ferritas de zinco, existe concordância entre diferentes pesquisadores quanto a existência de barreiras cinéticas importantes que praticamente inviabilizam a recuperação do zinco.<sup>(1,3-5)</sup>

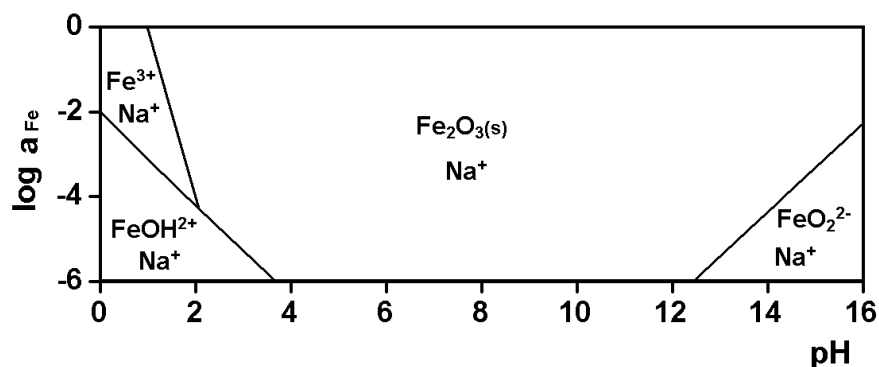
Diversas alternativas tem sido tentadas para viabilizar a recuperação de zinco dessas ferritas: lixiviação com agitação por ultrassom,<sup>(6)</sup> lixiviação sob pressão<sup>(6,7)</sup> e ustulação ou fusão alcalina seguida de lixiviação.<sup>(8)</sup> No entanto, os resultados dessas alternativas não foram satisfatórios.

O presente trabalho se propôs a investigar uma nova rota para a decomposição dessas ferritas, à luz do processo de moagem quimicamente ativada em meio alcalino em presença de um redutor metálico.

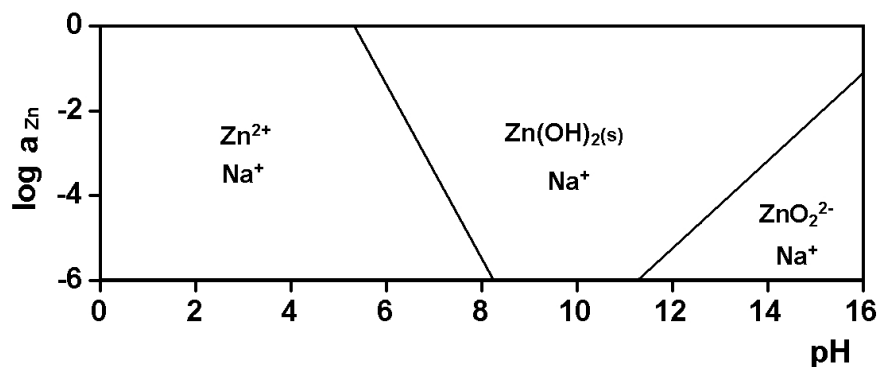
## CONSIDERAÇÕES TERMODINÂMICAS

Os dados termodinâmicos utilizados no presente trabalho foram extraídos do banco de dados do aplicativo HSC Chemical for Windows 4.0.<sup>(9)</sup>

As Figuras 1 e 2 mostram, respectivamente, os diagramas atividade x pH dos sistemas Fe-Na-H<sub>2</sub>O e Zn-Na-H<sub>2</sub>O em potencial oxidante à 298,15, para iso-atividades de ferro e de zinco variando entre 10<sup>-6</sup> e 1,0 molal e de sódio igual a 6,0 molal. Pode-se observar que para valores de pH superiores a 14, existe viabilidade termodinâmica para a dissolução do ZnO e do Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Com o aumento da temperatura para 423,15K, observa-se o crescimento dos campos de estabilidade das espécies aniônica ZnO<sub>2</sub><sup>2-</sup> e FeO<sub>2</sub><sup>2-</sup>.

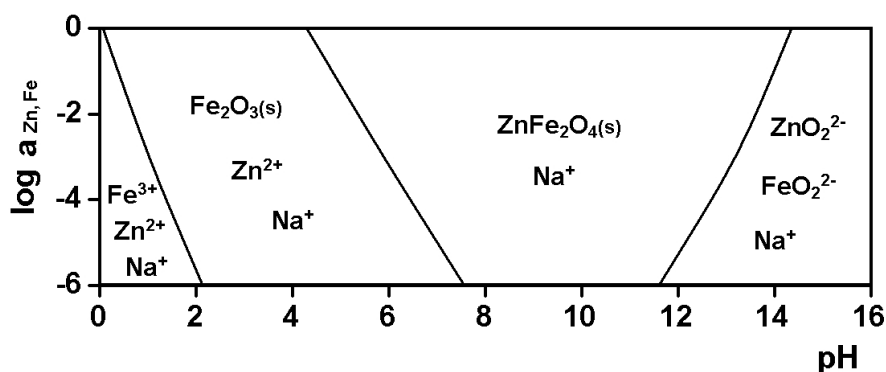


**Figura 1.-** Diagrama  $\log a_{\text{Fe}}$  x pH do sistema Fe-Na-H<sub>2</sub>O a 298,15K.  $a_{\text{Fe}} = 10^{-6}$  – 1,0 molal.  $a_{\text{Na}} = 6,0$  molal.  $E_h = 1,2273 - 0,0591653 \text{ pH}$

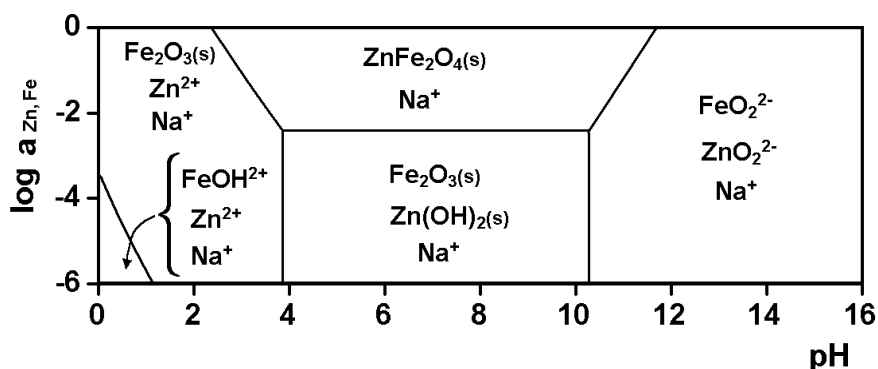


**Figura 2.** Diagrama  $\log a_i$  x pH do sistema Zn-Na-H<sub>2</sub>O a 298,15K.  $a_{Zn} = 10^{-6}$  -1,0 molal.  $a_{Na} = 6,0$  molal.  $E_h = 1,2273 - 0,0591653$  pH

Este comportamento pode ser melhor observado através das Figuras 3 e 4, referentes aos diagramas atividade x pH do sistema ternário Zn-Fe-Na-H<sub>2</sub>O à 298,15 e 423,15K. Como pode-se observar, a estabilidade termodinâmica do ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> decresce acentuadamente com o aumento da temperatura e do pH da solução.



**Figura 3.** Diagrama  $\log a_i$  x pH do sistema Fe-Zn-Na-H<sub>2</sub>O a 298,15K.  $a_{Zn,Fe} = 10^{-6}$  -1,0 molal.  $a_{Na} = 6,0$  molal.  $E_h = 1,2273 - 0,0591653$  pH



**Figura 4.** Diagrama  $\log a_i$  x pH do sistema Fe-Zn-Na-H<sub>2</sub>O a 423,15K.  $a_{Zn,Fe} = 10^{-6}$  -1,0 molal.  $a_{Na} = 6,0$  molal.  $E_h = 1,2273 - 0,0591653$  pH

Experimentos de lixiviação de ferrita de zinco sintéticas realizados por Xia e Pickles,<sup>(7)</sup> sinalizam para a existência de uma importante barreira cinética na dissolução dessas ferritas. Neste caso, a cinética da decomposição dessas ferritas estaria intimamente relacionada a baixa difusividade dos íons zinco na matriz do

óxido férrico. Apesar da existência dessa barreira cinética, alguma decomposição foi observada principalmente às mais elevadas temperaturas (353,15K).

Em vista desses resultados, sugeriu-se a adoção do processo de moagem quimicamente assistida em meio alcalino e em presença de ferro metálico como agente redutor. Estudos sobre a viabilidade da lixiviação alcalina de hematita à temperatura ambiente e em condições redutoras, indicam a viabilidade de formação hematita-magnetita,<sup>(10)</sup> como pode ser visto na Figura 5. Nesta, é possível visualizar através o diagrama Eh-pH do sistema Fe-Na-H<sub>2</sub>O a 298,15K, o campo de estabilidade da magnetita, confrontando-se entre os campos de estabilidade da hematita e do ferro metálico. A Figura 6 mostra o apropriado domínio alcalino atividade-pH para tal fim.

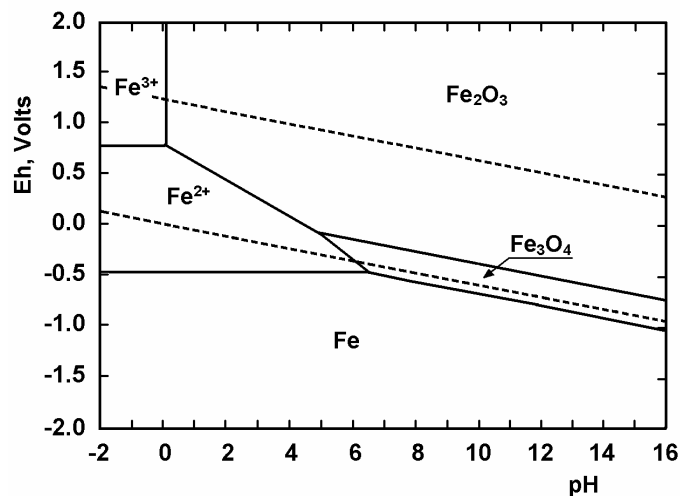


Figura 5. Diagrama Eh x pH do sistema Fe-H<sub>2</sub>O a 298,15K.  $a_{Fe} = 1$  molal

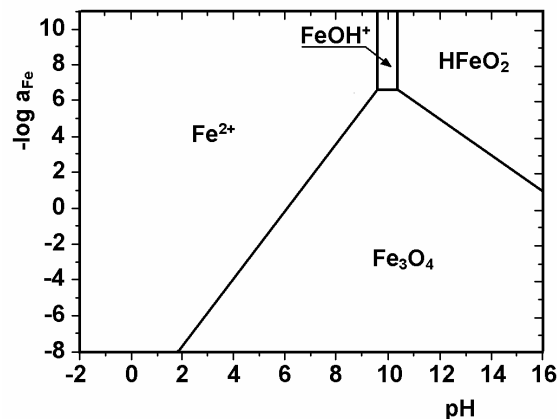
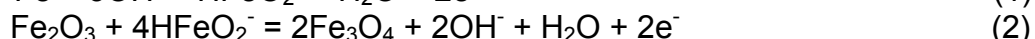


Figura 6. Diagrama atividade x pH do sistema Fe-H<sub>2</sub>O a 298,15K. Eh = -0,0700796 pH

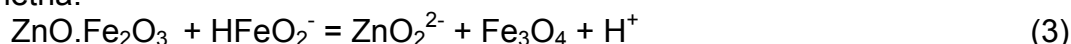
Portanto, na moagem quimicamente assistida do óxido férrico em condições alcalinas e em presença de ferro metálico, o potencial de oxigênio do sistema ao se deslocar para valores inferiores ao limite de estabilidade da água líquida, viabilizará a formação da magnetita na superfície das partículas de hematita. Como a estrutura cristalina da magnetita é repleta de defeitos oriundos da transformação hematita-magnetita a qual é acompanhada do aumento de volume da célula unitária, é de se esperar que a difusividade do zinco na magnetita seja significativamente maior do que na hematita. Durante a moagem, a camada de magnetita recém formada ao ser

removida durante a cominuição, viabilizará a lixiviação do zinco e renovará a superfície do óxido férrico para a continuação do ataque alcalino.

A redução do óxido de ferro em meio alcalino pode ser interpretado a luz do diagrama atividade x pH do sistema Fe-Na-H<sub>2</sub>O a 298,15K para  $a_{Na} = a_{Fe} = 1,0$  molal e em presença de ferro metálico e  $p_{H_2} = 1\text{atm}$ . Pode-se observar a existência do campo de estabilidade do anion hidrogeno-ferrito ( $\text{HFeO}_2^-$ ) oriundo da dissolução do ferro metálico em condições alcalinas. Esse anion será efetivamente o agente redutor da hematita. As estequiometrias das reações supracitadas estão apresentadas a seguir:

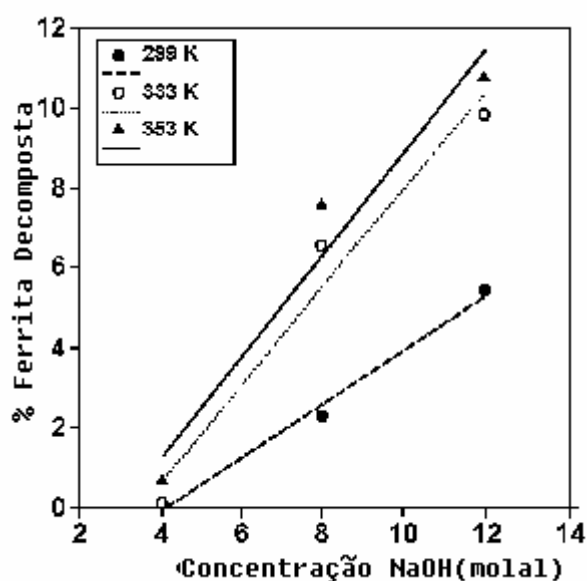


Portanto, caso a lixiviação da ferrita de zinco em meio alcalino e em presença de ferro metálico, seja ativada por moagem, seria de se esperar que a presença do anion  $\text{HFeO}_2^-$  pudesse vir a favorecer a solubilização do zinco, através da seguinte estequiometria:



É de esperar, portanto, que a decomposição das ferritas de zinco em meio alcalino e em condições redutoras associadas ao processo de moagem por ativação, possa ser mais seletiva e cineticamente mais favorecida do que em meio oxidante, levando-se em conta que as barreiras cinéticas relacionadas a dissolução dessas ferritas estão intrinsecamente relacionadas a baixa solubilidade do zinco no óxido férrico.

Em termos cinéticos, diferentes pesquisadores tem assinalado que a recuperação do zinco de ferritas é considerada inviável economicamente. Xia e Pickles<sup>1</sup> partindo da lixiviação alcalina de ferritas de zinco sintéticas em condições oxidantes, evidenciaram apenas uma modesta solubilização do zinco. na faixa de temperatura compreendida entre 298,15 e 353,15K, como pode ser visto na Figura 7. Para justificar a baixa taxa de decomposição dessas ferritas, o modelo cinético de difusão no estado sólido dos íons zinco na matriz do óxido de ferro é bastante coerente. No entanto, considerando-se a moagem quimicamente assistida em presença de agentes redutores, o mecanismo de dissolução pode ser bastante. Estudos adicionais nesta linha ainda deverão ser realizados. distinto.



**Figura 7.** Taxa de dissolução de ferritas de zinco sintéticas em condições oxidantes a diferentes temperaturas e diferentes concentrações do agente lixiviante<sup>1</sup>

## CONCLUSÕES

1 - Os diagramas atividade-pH do sistema Zn-Fe-Na-H<sub>2</sub>O referentes a lixiviação alcalina de ferritas de zinco em condições oxidantes a diferentes temperaturas, evidenciaram uma região de estabilidade de anions zinco e de ferro em pH fortemente alcalino, a qual cresce com o aumento da temperatura de lixiviação;

2 – O processo de moagem quimicamente assistida das ferritas de zinco em meio alcalino e em potencial redutor, deverá favorecer a lixiviação do zinco devido a formação da magnetita e de sua contínua remoção renovando a superfície das ferritas para a continuação da lixiviação. Experimentos de moagem quimicamente assistida de ferritas de zinco sintéticas em condições redutoras, serão necessários para avaliar se essa alternativa de processamento é efetivamente viável.

## REFERÊNCIAS

- 1 Paiva, P.R.P., “Recuperação de Zinco de Poeiras de Fornos Elétricos a Arco por Lixiviação Alcalina”, Tese de M.Sc., COPPE/UFRJ, 2002, 69pp.
- 2 Nirdosh, I., Kalia, R.K. e Muthuswami, S.V., “Bench Scale Investigation on the Electrolytic Recovery of Zinc Powder from Galvanizer’s Ash”, Hydrometallurgy, 20, 1988, 203-217
- 3 Merrill, C.C e Lang, R.S., “Experimental Caustic Leaching of Oxidized Zinc Ores and Minerals and the Recovery of Zinc from Leach Solutions, US Bureau of Mines Report of Investigation, 1964, 1-23.
- 4 Frenay, J.N. e Hissel, J., “Zinc and Lead Recovery from Iron and Steelmaking Dusts; Pilot Study of a Caustic Soda Process, ATB Metallurgie, vol. XXIV, 1984, 233-237.
- 5 Youcai, Z. e Stanforth, R., “Integrated Hydrometallurgical Process for production of Zinc from Electric Arc Furnace in Alkaline Medium”, Journal of Metals, 2000, 223-240.
- 6 Xia, D.K. e Pickles, C.A, “Kinetics of Zinc Ferrite Leaching in Caustic Media in the Deceleratory Period”, Minerals Engineering, vol.12, 1999, 693-700.
- 7 Xia, D.K. e Pickles, C.A, “Caustic Roasting and Leaching of Electric Arc Furnace Dust”, Canadian Metallurgical Quarterly, vol.38, 1999, 175-186.
- 8 Paiva, P.R.P., Dutra, A.J.B. e Tavares, L.M.M., “Recuperação de Zinco de Poeiras de Fornos Elétricos a Arco por Lixiviação Alcalina”, Anais do XIX ENTMME, Recife, Pernambuco, 2002, 83-90.
- 9 HSC Chemistry for Windows 2.0, Outokumpu Oy, 1994.
- 10 Cabral, A.J.O., “Synthesis of Cobalt –Titanium Doped Barium Hexaferrite by Chemically Assisted Milling and Calcination”, D.Sc. Thesis, COPPE/UFRJ, May 2005 164pp.