Hidrometalurgia

Processos Hidrometalúrgicos de Extração

Processos para obtenção de metais através do uso de água ou de soluções aquosas.

Esses processos consistem basicamente em se colocar o metal de interesse em solução para posterior precipitação ou isolamento.

Fluxograma Básico da Hidrometalurgia

Fluxograma Básico da Hidrometalurgia

Concentrado ou composto

Lixiviação

Diagramas de Pourbaix

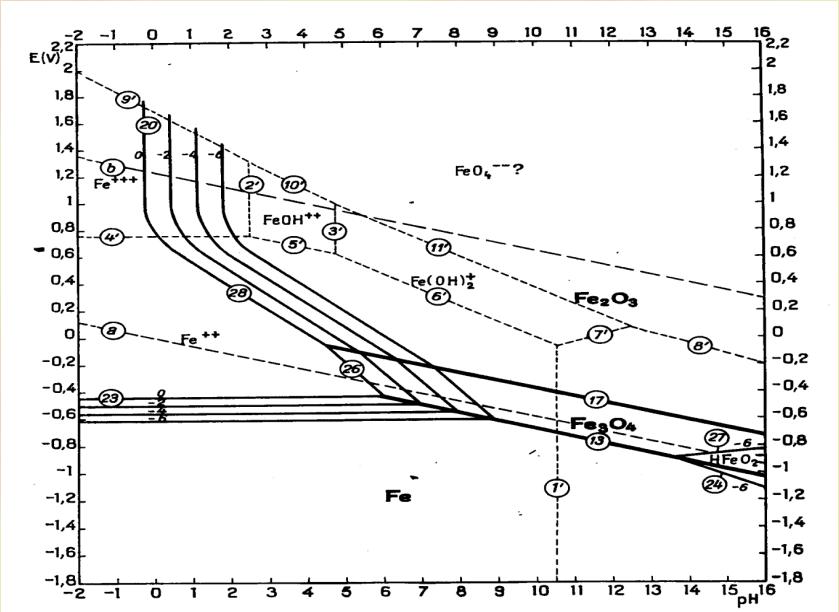


FIG. 4. Potential–pH equilibrium diagram for the system iron–water, at 25°C (considering as solid substances only Fe, Fe_3O_4 and Fe_2O_3).

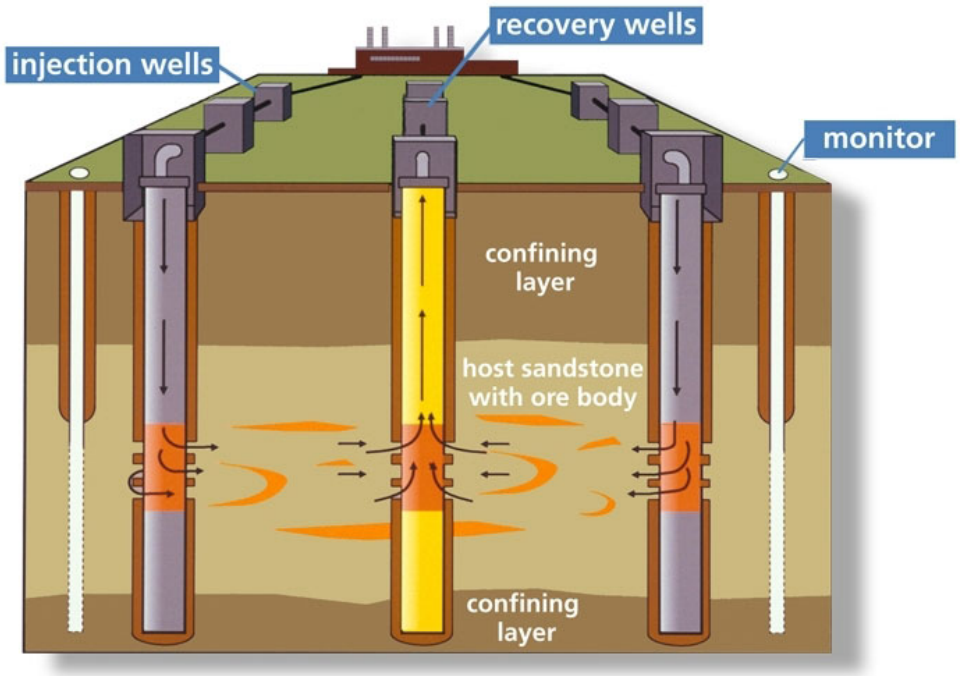
Método de lixiviação

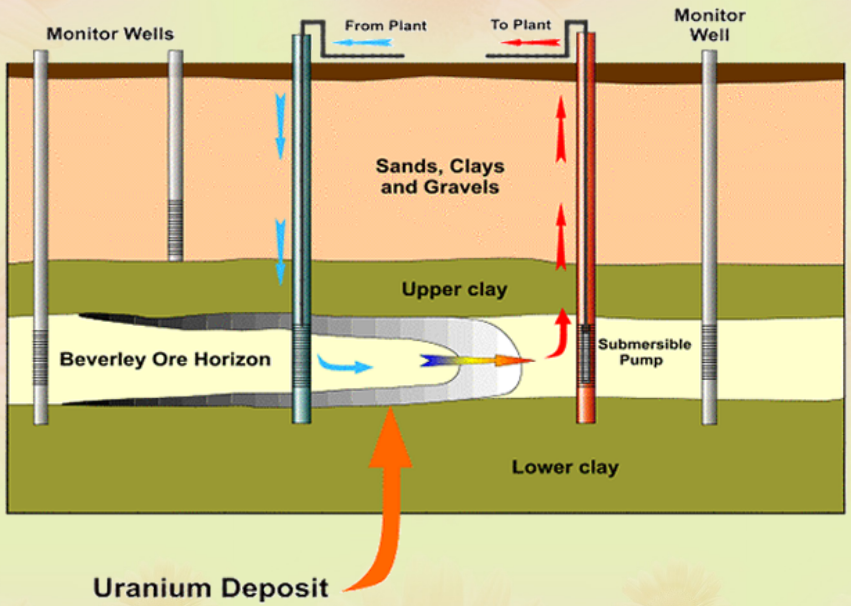
- *In situ*
- Dump
- Pilha
- Tanque
  - Vat
  - Com agitação
  - Em autoclave

Métodos de Lixiviação

Método de lixiviação

- *In situ*
- Dump
- Pilha
- Tanque
  - Vat
  - Com Agitação
  - Em autoclave





Métodos de Lixiviação

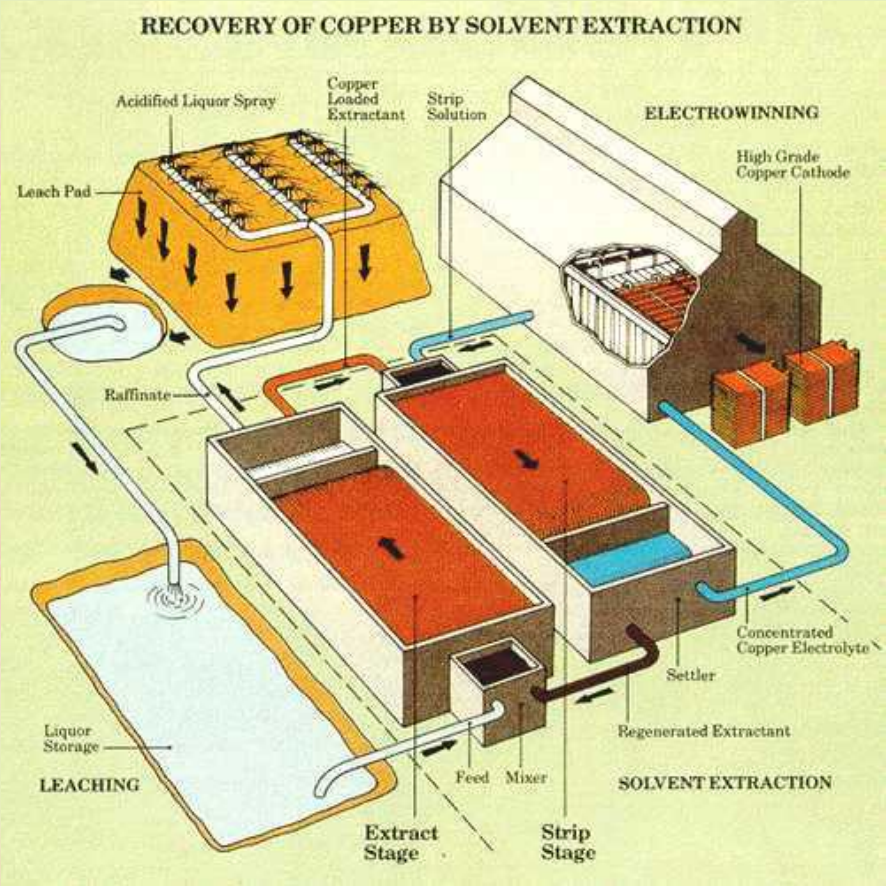
Método de lixiviação

- *In situ*
- Dump
- Pilha
- Tanque
  - Vat
  - Com Agitação
  - Em autoclave

Métodos de Lixiviação

Método de lixiviação

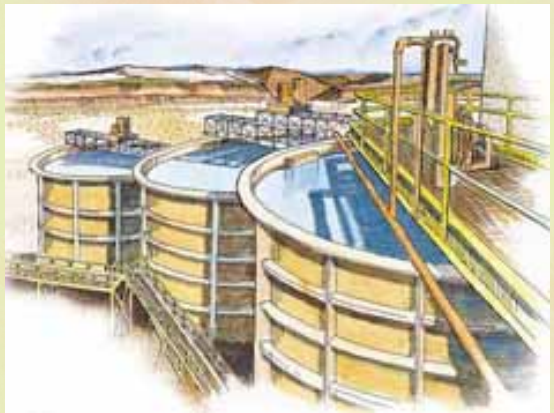
- *In situ*
- Dump
- Pilha
- Tanque
  - Vat
  - Com Agitação
  - Em autoclave



Métodos de Lixiviação

Método de lixiviação

- *In situ*
- Dump
- Pilha
- Tanque
  - Vat
  - Com Agitação
  - Em autoclave



Métodos de Lixiviação

Método de lixiviação

- *In situ*
- Dump
- Pilha
- Tanque
  - Vat
  - Com Agitação
  - Em autoclave

Métodos de Lixiviação

Método de lixiviação

- *In situ*
- Dump
- Pilha
- Tanque
  - Vat
  - Com Agitação
  - Em autoclave

Reações de Lixiviação

Solvatação do íon metálico	$MeX_{(s)} = Me^{2+}_{(aq)} + X^{2-}_{(aq)}$ Usado para minerais naturalmente solúveis ou para sais como cloretos e sulfetos.
Ataque ácido (H^+)	$ZnO_{(s)} + H^+_{(aq)} = Zn^{2+}_{(aq)} + H_2O$ Principais reagentes: H_2SO_4, HCl, HNO_3
Ataque básico (OH^-)	$Al_2O_{3(s)} + 2OH^- = 2AlO^{2-}_{(aq)} + H_2O$ Usado para metais que formam anions complexos como: AlO^{2-}, CrO^{2-}_4, MoO^{2-}_4, VO^{3-} Principais reagentes: $NaOH$, $NaCO_3$, NH_4OH
Mudança de base	$5Ni(NH_3)^{6+} + 5CO^{3-} + 7H_2O \rightarrow 2NiCO_3.3Ni(OH)_2.4H_2O + 30NH_3 + 3CO_2$ O sólido precipitado deve ter o produto de solubilidade menor do que o do mineral sendo lixiviado.
Formação de íon complexo	$2Ni + 8NH_3 + 2H_2O + O_2 + 2[(NH_4)_2]SO_4 \rightarrow 2[Ni(NH_3)_6]SO_4 + 4H_2O$
Oxidação do mineral	$CuS_{(s)} + 2Fe^{3+}_{(aq)} = Cu^{2+}_{(aq)} + 2Fe^{2+} + S^0_{(s)}$ $CuS_{(s)} + O_{2(g)} = Cu^{2+}_{(aq)} + SO^{2-}_4$ Agentes oxidantes: $O_{2(g)}$, ClO^-, ClO^{3-}, HNO_3
Redução do mineral	$Mn(IV)O_{2(s)} + SO_{2(g)} = Mn^{2+}_{(aq)} + SO^{2-}_4$

Purificação

Concentrado ou composto

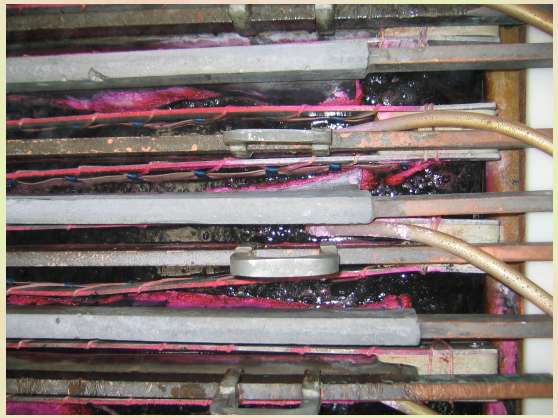
Lixiviação

Purificação

- Precipitação por controle de pH ou pO_2
- Redução Gasosa
- Cementação
- Troca iônica
- Extração por solvente

Eletrólise

Íon	Potencial-padrão de eletrodo (E^0 volts)	Comentários
Au^{3+}	+1,50	Íons facilmente reduzidos em solução aquosa
Pd^{2+}	+0,99	
Ag^{+}	+0,80	
Hg^{2+}	+0,79	
Cu^{2+}	+0,34	
H^{+}	0	
Pb^{2+}	-0,13	Íons possíveis de serem reduzidos em solução aquosa somente devido á sobretensão do hidrogênio
Ni^{2+}	-0,25	
Co^{2+}	-0,28	
Fe^{2+}	-0,44	
Cr^{3+}	-0,74	
Zn^{2+}	-0,76	
Mn^{2+}	-1,18	
Ti^{2+}	-1,43	Íons que não são possíveis de ser reduzidos a partir de soluções aquosas. Pode-se usar eletrólitos de sais fundidos.
U^{4+}	-1,50	
Zr^{4+}	-1,53	
Al^{3+}	-1,66	
Th^{4+}	-1,9	
Mg^{2+}	-2,37	
Ca^{2+}	-2,87	



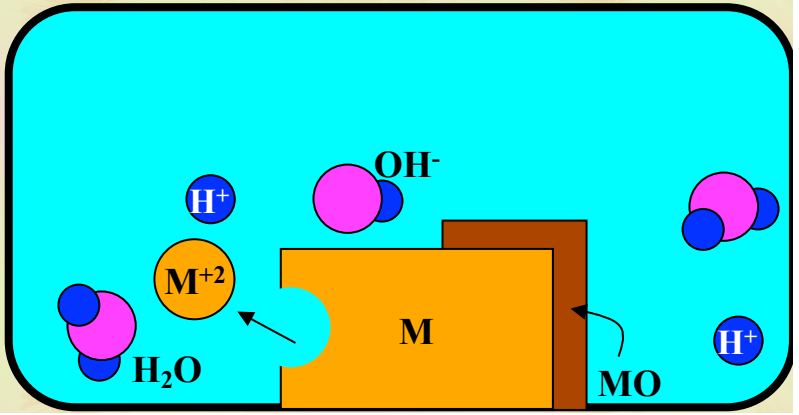
Fluxograma Básico da Hidrometalurgia

Diagramas de Pourbaix

Desenvolvimento de um Diagrama de Pourbaix

Sistema Zn-H-O ou Zn-H_2O

- $Zn^{2+} + H_2O \rightarrow \underline{ZnO} + 2H^+$
- $ZnO + H_2O \rightarrow ZnO_2^{2-} + 2H^+$
- $Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow \underline{Zn}^0$
- $ZnO + 2H^+ + 2e^- \rightarrow \underline{Zn}^0 + H_2O$
- $ZnO_2^{2-} + 4H^+ + 2e^- \rightarrow \underline{Zn}^0 + 2H_2O$



$Zn^{2+} + H_2O = ZnO + 2H^+$

$$K_1 = \left[H^+\right]^2 / \left[Zn^{2+}\right]$$

$ZnO + H_2O = ZnO_2^{-2} + 2H^+$

$Zn^{2+} + 2e^- = \underline{Zn}^0$

$ZnO + 2H^+ + 2e^- = \underline{Zn}^0 + H_2O$

$ZnO_2^{-2} + 4H^+ + 2e^- = \underline{Zn}^0 + 2H_2O$

$$pH_1 = -\tfrac{1}{2}\log K_1 - \tfrac{1}{2}\log\left[Zn^{2+}\right]$$

O pH é função da temperatura e da concentração de zinco na solução

$Zn^{2+} + H_2O = \underline{ZnO} + 2H^+$

$$pH_1 = -\tfrac{1}{2}\log K_1 - \tfrac{1}{2}\log\left[Zn^{2+}\right]$$

$ZnO + H_2O = ZnO_2^{-2} + 2H^+$

$$K_2 = \left[ZnO_2^{-2}\right]\left[H^+\right]^2$$

$Zn^{2+} + 2e^- = Zn^0$

$$pH_2 = -\tfrac{1}{2}\log K_2 + \tfrac{1}{2}\log\left[ZnO_2^{-2}\right]$$

$ZnO + 2H^+ + 2e^- = Zn^0 + H_2O$

$ZnO_2^{-2} + 4H^+ + 2e^- = \underline{Zn^0} + 2H_2O$

O pH é função da temperatura e da concentração de ZnO_2^{-2} na solução

$Zn^{2+} + H_2O = \underline{ZnO} + 2H^+$ $\quad pH_1 = -\frac{1}{2}\log K_1 - \frac{1}{2}\log\left[Zn^{2+}\right]$

$ZnO + H_2O = ZnO_2^{-2} + 2H^+$ $\quad pH_2 = -\frac{1}{2}\log K_2 + \frac{1}{2}\log\left[ZnO_2^{-2}\right]$

$Zn^{2+} + 2e^- = Zn^0$

$ZnO + 2H^+ + 2e^- = Zn^0 + H_2O$

$ZnO_2^{-2} + 4H^+ + 2e^- = Zn^0 + 2H_2O$

No caso destas reações é melhor usar a equação do potencial de eletrodo

$$E = E^0 - \left(\frac{RT}{nF}\right)\ln K$$

$Zn^{2+} + H_2O = \underline{ZnO} + 2H^+$

$$pH_1 = -\tfrac{1}{2}\log K_1 - \tfrac{1}{2}\log\left[Zn^{2+}\right]$$

$ZnO + H_2O = ZnO_2^{-2} + 2H^+$

$$pH_2 = -\tfrac{1}{2}\log K_2 + \tfrac{1}{2}\log\left[ZnO_2^{-2}\right]$$

$Zn^{2+} + 2e^- = Zn^0$

$ZnO + 2H^+ + 2e^- = Zn^0 + H_2O$

$ZnO_2^{-2} + 4H^+ + 2e^- = \underline{Zn}^0 + 2H_2O$

$$E_3 = E_3^0 + 2{,}3\left(\frac{RT}{2F}\right)\log\left[Zn^{2+}\right]$$

O potencial é função da concentração de zinco e da temperatura

$Zn^{2+} + H_2O = \underline{ZnO} + 2H^+$

$$pH_1 = -\tfrac{1}{2}\log K_1 - \tfrac{1}{2}\log\left[Zn^{2+}\right]$$

$ZnO + H_2O = ZnO_2^{-2} + 2H^+$

$$pH_2 = -\tfrac{1}{2}\log K_2 + \tfrac{1}{2}\log\left[ZnO_2^{-2}\right]$$

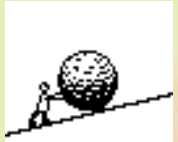
$Zn^{2+} + 2e^- = Zn^0$

$$E_3 = E_3^0 + 2{,}3\left(\frac{RT}{2F}\right)\log\left[Zn^{2+}\right]$$

$ZnO + 2H^+ + 2e^- = Zn^0 + H_2O$

$$E_4 = E_4^0 - 2{,}3\,pH\left(\frac{RT}{F}\right)$$

$ZnO_2^{-2} + 4H^+ + 2e^- = \underline{Zn^0} + 2H_2O$



O potencial é função do pH e da temperatura

$Zn^{2+} + H_2O = \underline{ZnO} + 2H^+$ $\quad pH_1 = -\tfrac{1}{2}\log K_1 - \tfrac{1}{2}\log\left[Zn^{2+}\right]$

$ZnO + H_2O = ZnO_2^{-2} + 2H^+$ $\quad pH_2 = -\tfrac{1}{2}\log K_2 + \tfrac{1}{2}\log\left[ZnO_2^{-2}\right]$

$Zn^{2+} + 2e^- = Zn^0$ $\quad E_3 = E_3^0 + 2{,}3\left(\frac{RT}{2F}\right)\log\left[Zn^{2+}\right]$

$ZnO + 2H^+ + 2e^- = Zn^0 + H_2O$ $\quad E_4 = E_4^0 - 2{,}3\, pH\left(\frac{RT}{F}\right)$

...e finalmente

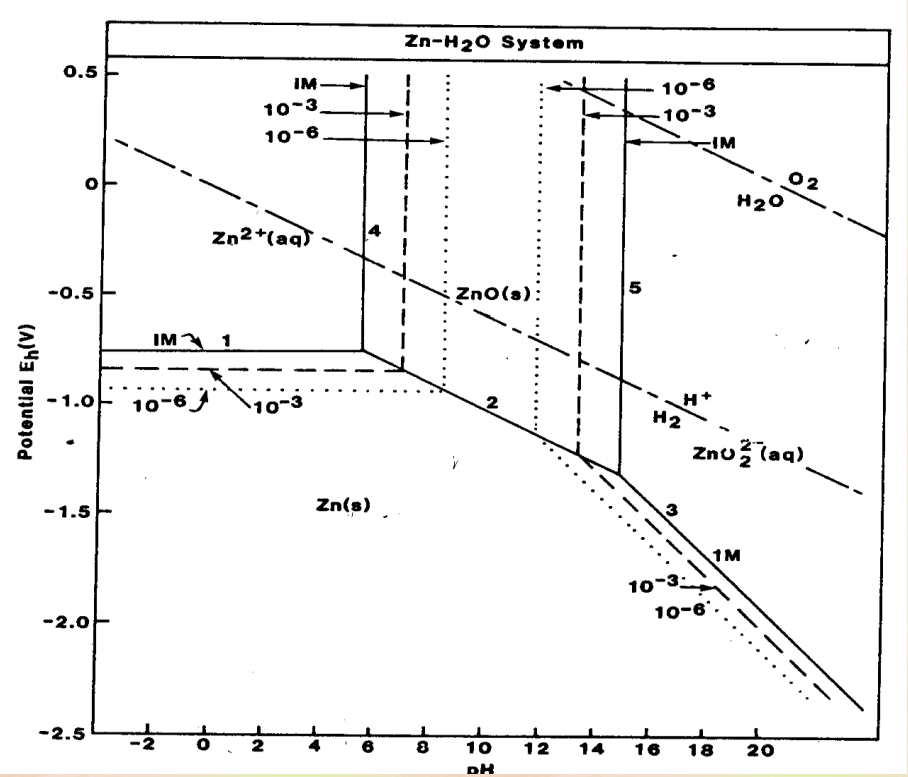
$$ZnO_2^{-2} + 4H^+ + 2e^- = \underline{Zn^0} + 2H_2O$$

$$E_5 = E_5^0 - 2 * 2{,}3\, pH\left(\frac{RT}{F}\right) + 2{,}3\left(\frac{RT}{2F}\right)\log\left[ZnO_2^{-2}\right]$$

Neste caso, o potencial é função do pH, da concentração do anion e da temperatura.

Portanto, para cada reação se obtém uma linha em um diagrama de Potencial (E) em função do pH.

Este diagrama é chamado **Diagrama de Pourbaix** ou ainda **EpH**.



$Zn^{2+} + H_2O = ZnO + 2H^+$ $\quad pH_1 = -\tfrac{1}{2}\log K_1 - \tfrac{1}{2}\log\left[Zn^{2+}\right]$

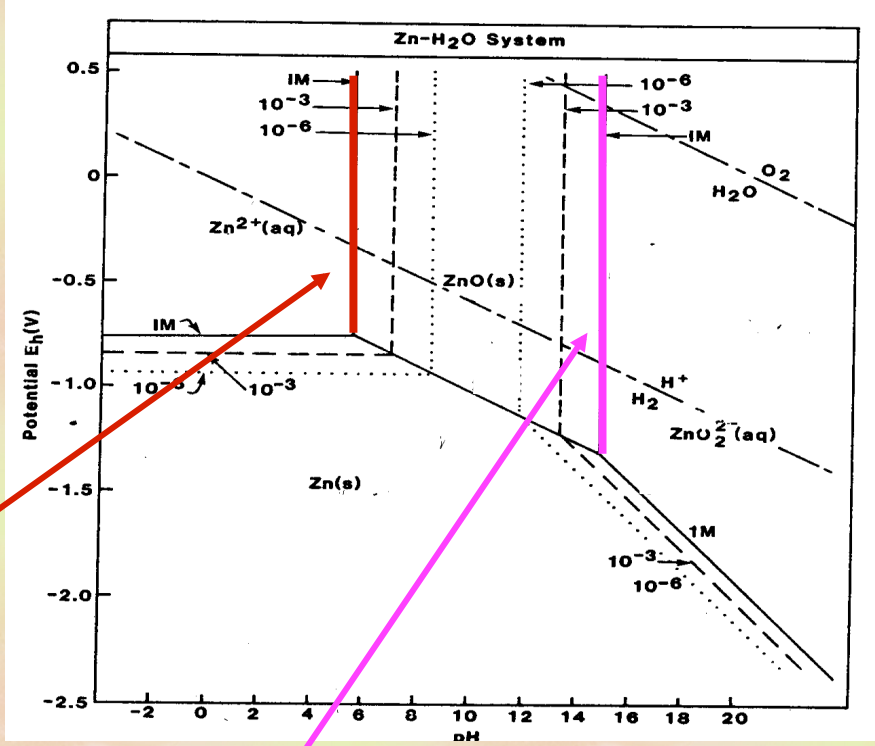
$ZnO + H_2O = ZnO_2^{-2} + 2H^+$ $\quad pH_2 = -\tfrac{1}{2}\log K_2 + \tfrac{1}{2}\log\left[ZnO_2^{-2}\right]$

$Zn^{2+} + 2e^- = Zn^0$ $\quad E_3 = E_3^0 + 2{,}3\left(\frac{RT}{2F}\right)\log\left[Zn^{2+}\right]$

$ZnO + 2H^+ + 2e^- = Zn^0 + H_2O$ $\quad E_4 = E_4^0 - 2{,}3\, pH\left(\frac{RT}{F}\right)$

$ZnO_2^{-2} + 4H^+ + 2e^- = \underline{Zn}^0 + 2H_2O$ $\quad E_5 = E_5^0 - 2*2{,}3\, pH\left(\frac{RT}{F}\right) + 2{,}3\left(\frac{RT}{2F}\right)\log\left[ZnO_2^{-2}\right]$

Como não existe correlação entre o potencial e o pH, a separação entre os campos é apenas uma linha vertical.



$Zn^{2+} + H_2O = ZnO + 2H^+$ $\quad pH_1 = -\tfrac{1}{2}\log K_1 - \tfrac{1}{2}\log\left[Zn^{2+}\right]$

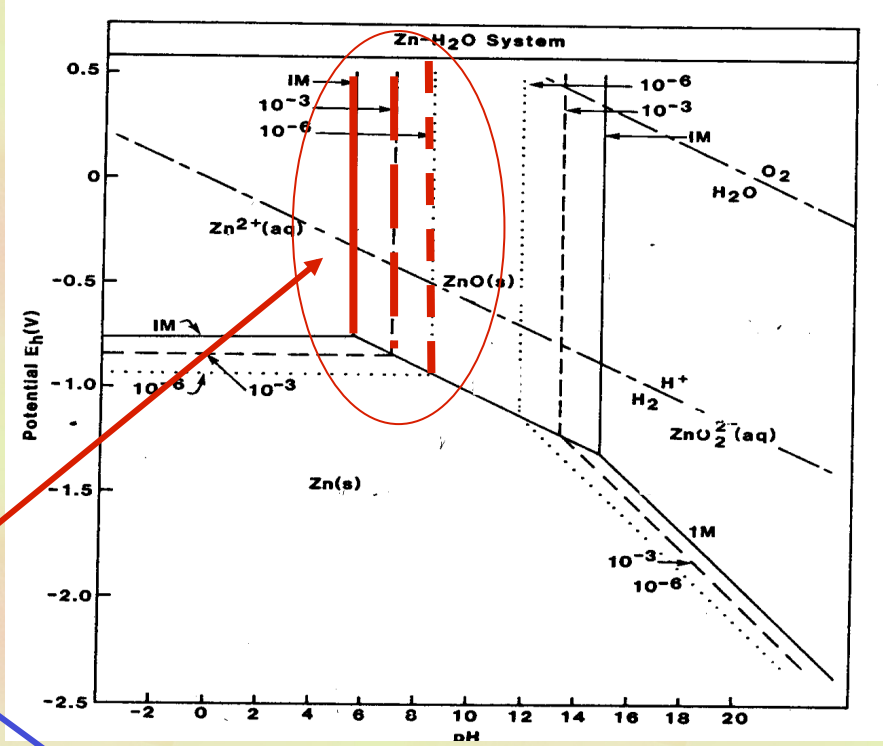
$ZnO + H_2O = ZnO_2^{-2} + 2H^+$ $\quad pH_2 = -\tfrac{1}{2}\log K_2 + \tfrac{1}{2}\log\left[ZnO_2^{-2}\right]$

$Zn^{2+} + 2e^- = Zn^0$ $\quad E_3 = E_3^0 + 2{,}3\left(\frac{RT}{2F}\right)\log\left[Zn^{2+}\right]$

$ZnO + 2H^+ + 2e^- = Zn^0 + H_2O$ $\quad E_4 = E_4^0 - 2{,}3\, pH\left(\frac{RT}{F}\right)$

$ZnO_2^{-2} + 4H^+ + 2e^- = \underline{Zn}^0 + 2H_2O$ $\quad E_5 = E_5^0 - 2*2{,}3\, pH\left(\frac{RT}{F}\right) + 2{,}3\left(\frac{RT}{2F}\right)\log\left[ZnO_2^{-2}\right]$

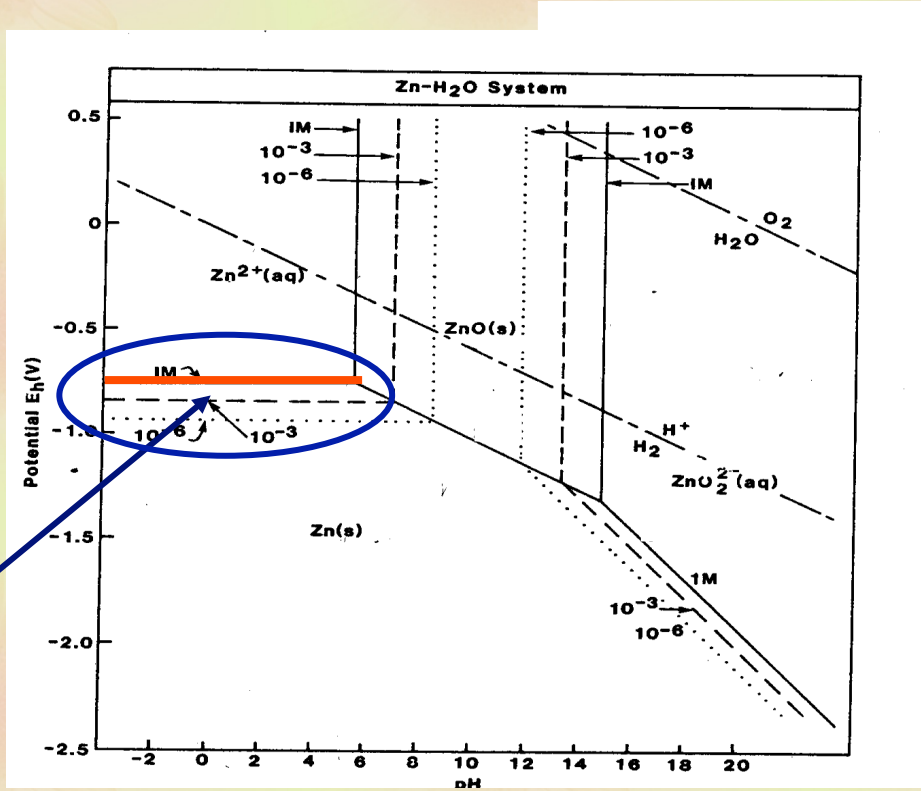
Todavia o pH é função concentração.



$Zn^{2+} + H_2O = ZnO + 2H^+$

$$pH_1 = -\tfrac{1}{2}\log K_1 - \tfrac{1}{2}\log\left[Zn^{2+}\right]$$

No caso da reação 3:
o potencial não depende do pH, mas depende da concentração.



$Zn^{2+} + H_2O = ZnO + 2H^+$ $\quad pH_1 = -\tfrac{1}{2}\log K_1 - \tfrac{1}{2}\log\left[Zn^{2+}\right]$

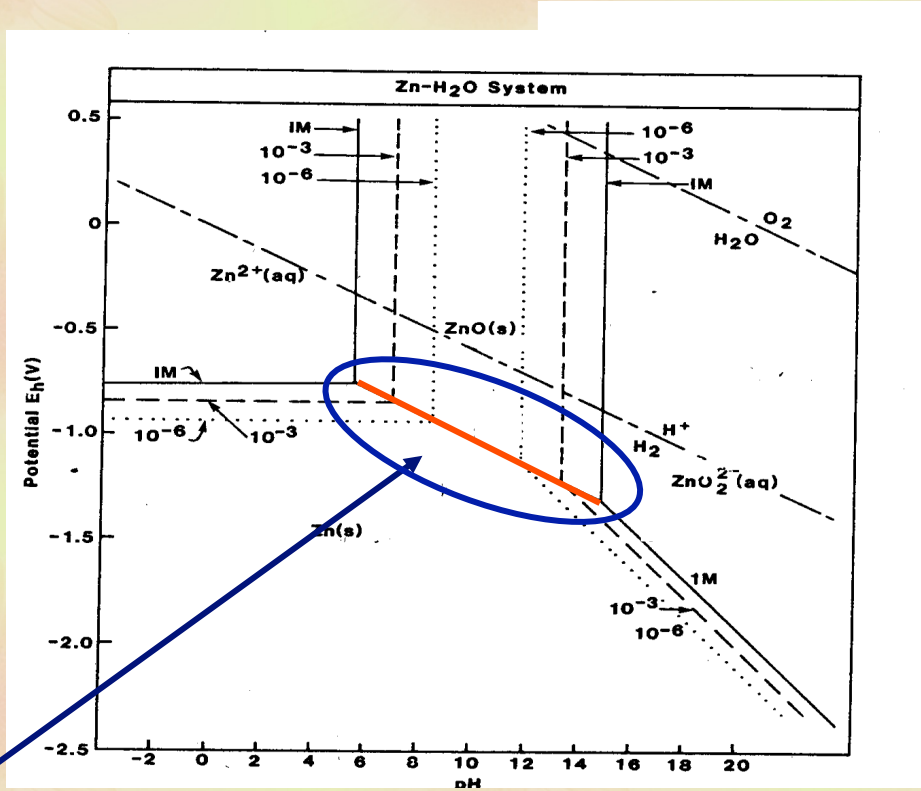
$ZnO + H_2O = ZnO_2^{-2} + 2H^+$ $\quad pH_2 = -\tfrac{1}{2}\log K_2 + \tfrac{1}{2}\log\left[ZnO_2^{-2}\right]$

$Zn^{2+} + 2e^- = Zn^0$ $\quad E_3 = E_3^0 + 2{,}3\left(\frac{RT}{2F}\right)\log\left[Zn^{2+}\right]$

$ZnO + 2H^+ + 2e^- = Zn^0 + H_2O$ $\quad E_4 = E_4^0 - 2{,}3\,pH\left(\frac{RT}{F}\right)$

$ZnO_2^{-2} + 4H^+ + 2e^- = \underline{Zn^0} + 2H_2O$ $\quad E_5 = E_5^0 - 2*2{,}3\,pH\left(\frac{RT}{F}\right) + 2{,}3\left(\frac{RT}{2F}\right)\log\left[ZnO_2^{-2}\right]$

Para a reação 4:
o potencial varia com o pH.



$Zn^{2+} + H_2O = ZnO + 2H^+$ $\quad pH_1 = -\tfrac{1}{2}\log K_1 - \tfrac{1}{2}\log\left[Zn^{2+}\right]$

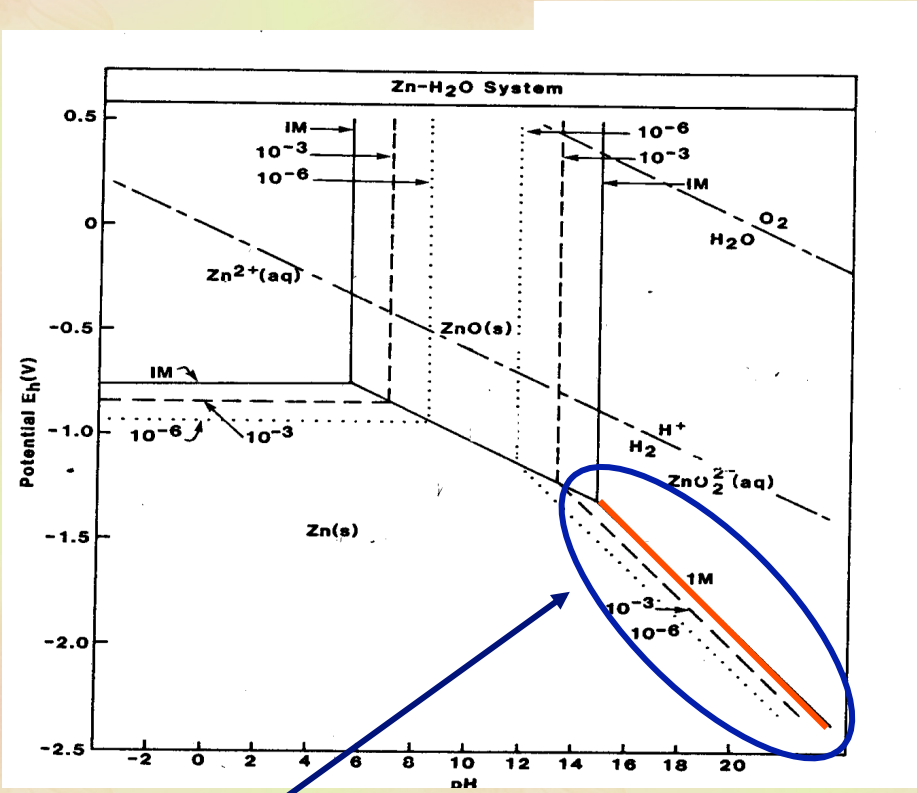
$ZnO + H_2O = ZnO_2^{-2} + 2H^+$ $\quad pH_2 = -\tfrac{1}{2}\log K_2 + \tfrac{1}{2}\log\left[ZnO_2^{-2}\right]$

$Zn^{2+} + 2e^- = Zn^0$ $\quad E_3 = E_3^0 + 2{,}3\left(\frac{RT}{2F}\right)\log\left[Zn^{2+}\right]$

$ZnO + 2H^+ + 2e^- = Zn^0 + H_2O$ $\quad E_4 = E_4^0 - 2{,}3\,pH\left(\frac{RT}{F}\right)$

$ZnO_2^{-2} + 4H^+ + 2e^- = \underline{Zn^0} + 2H_2O$ $\quad E_5 = E_5^0 - 2*2{,}3\,pH\left(\frac{RT}{F}\right) + 2{,}3\left(\frac{RT}{2F}\right)\log\left[ZnO_2^{-2}\right]$

Para a reação 5:
o potencial varia com o pH e
com a concentração.



$Zn^{2+} + H_2O = ZnO + 2H^+$ $\quad pH_1 = -\tfrac{1}{2}\log K_1 - \tfrac{1}{2}\log\left[Zn^{2+}\right]$

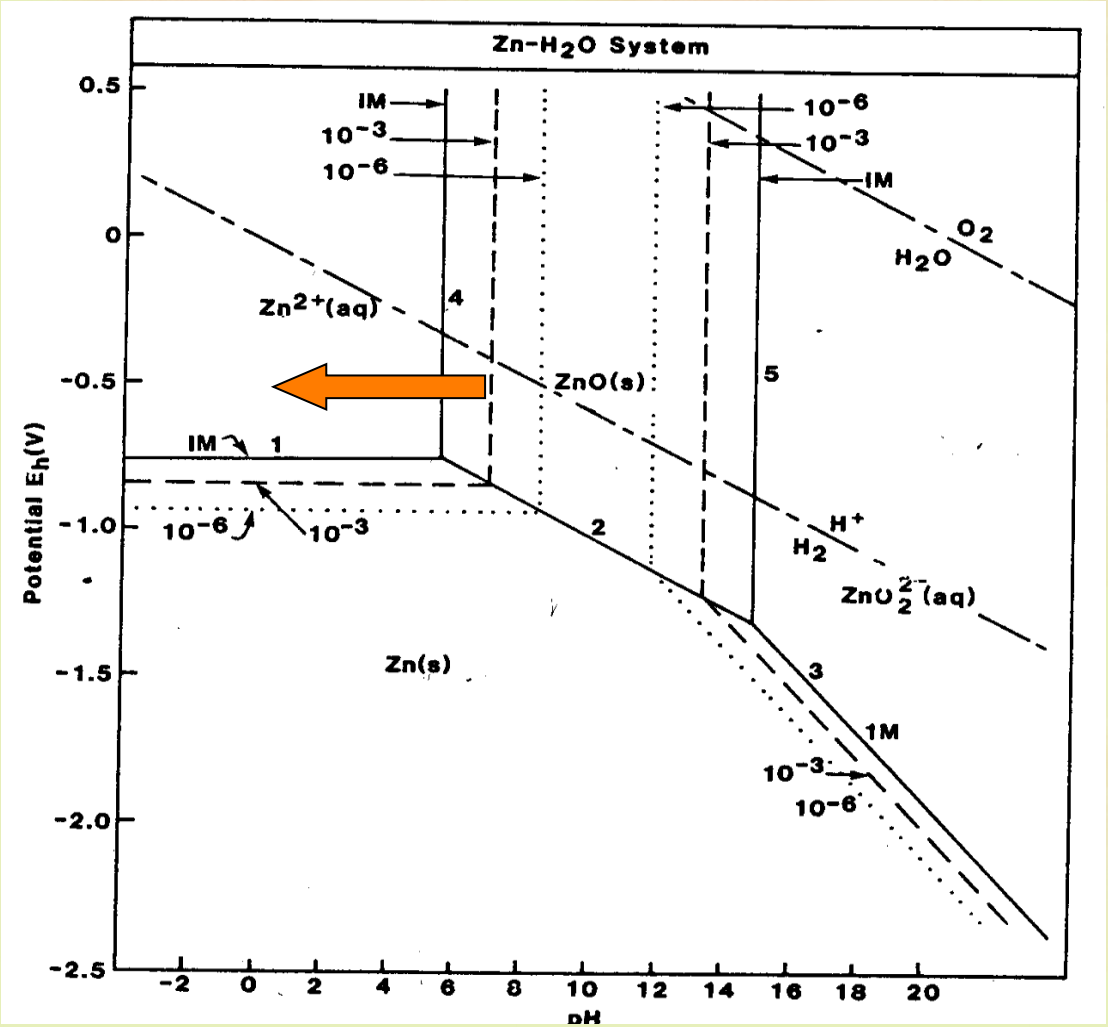
$ZnO + H_2O = ZnO_2^{-2} + 2H^+$ $\quad pH_2 = -\tfrac{1}{2}\log K_2 + \tfrac{1}{2}\log\left[ZnO_2^{-2}\right]$

$Zn^{2+} + 2e^- = Zn^0$ $\quad E_3 = E_3^0 + 2{,}3\left(\frac{RT}{2F}\right)\log\left[Zn^{2+}\right]$

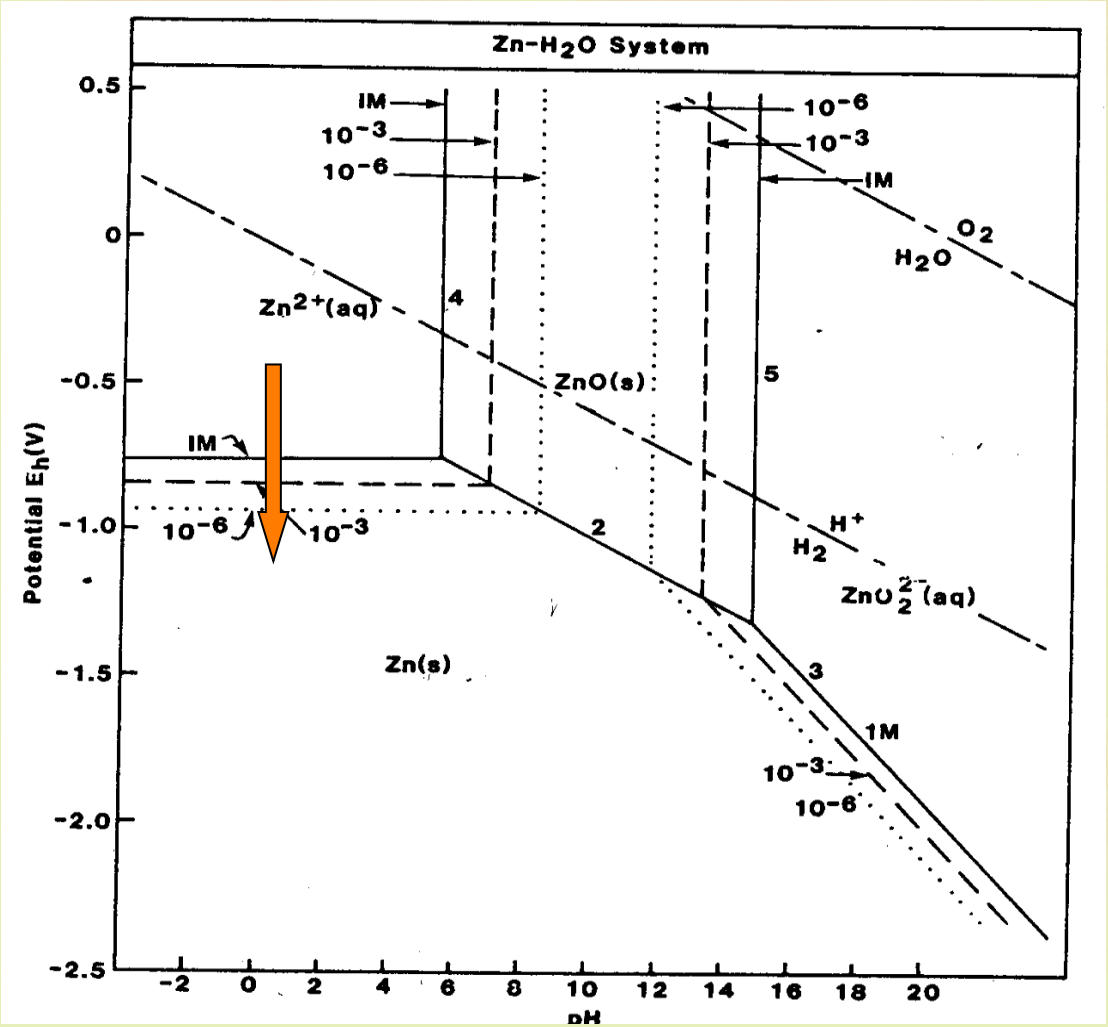
$ZnO + 2H^+ + 2e^- = Zn^0 + H_2O$ $\quad E_4 = E_4^0 - 2{,}3\,pH\left(\frac{RT}{F}\right)$

$ZnO_2^{-2} + 4H^+ + 2e^- = \underline{Zn^0} + 2H_2O$ $\quad E_5 = E_5^0 - 2*2{,}3\,pH\left(\frac{RT}{F}\right) + 2{,}3\left(\frac{RT}{2F}\right)\log\left[ZnO_2^{-2}\right]$

Como passar do campo de ZnO para Zn^{2+}?



Como passar do campo de Zn^{2+} para Zn^{0}?

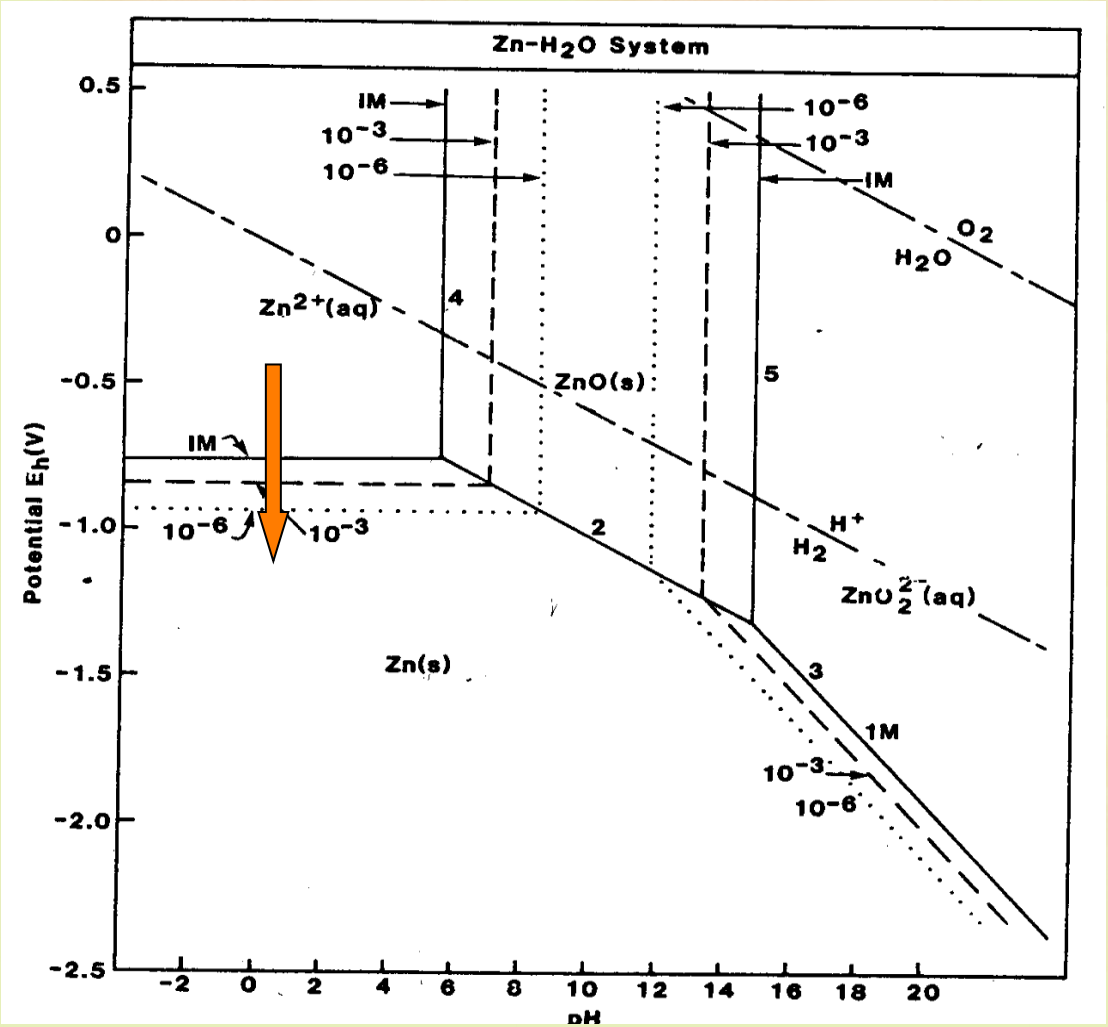


O movimento na vertical, ou seja, no potencial da solução é feito adicionando-se um componente que imponha o seu potencial de oxidação ou redução.

No caso, diminuir o potencial significa reduzir:

$$Zn^{+2} \rightarrow Zn^{0}$$

Portanto, abaixar o potencial significa reduzir e aumentar o potencial significa oxidar.



Agentes oxidantes - recebem elétrons

Oxidação

$Zn^0 \rightarrow Zn^{+2}$

O agente oxidante recebe elétrons

Permanganato de Potássio ($KMnO_4$)

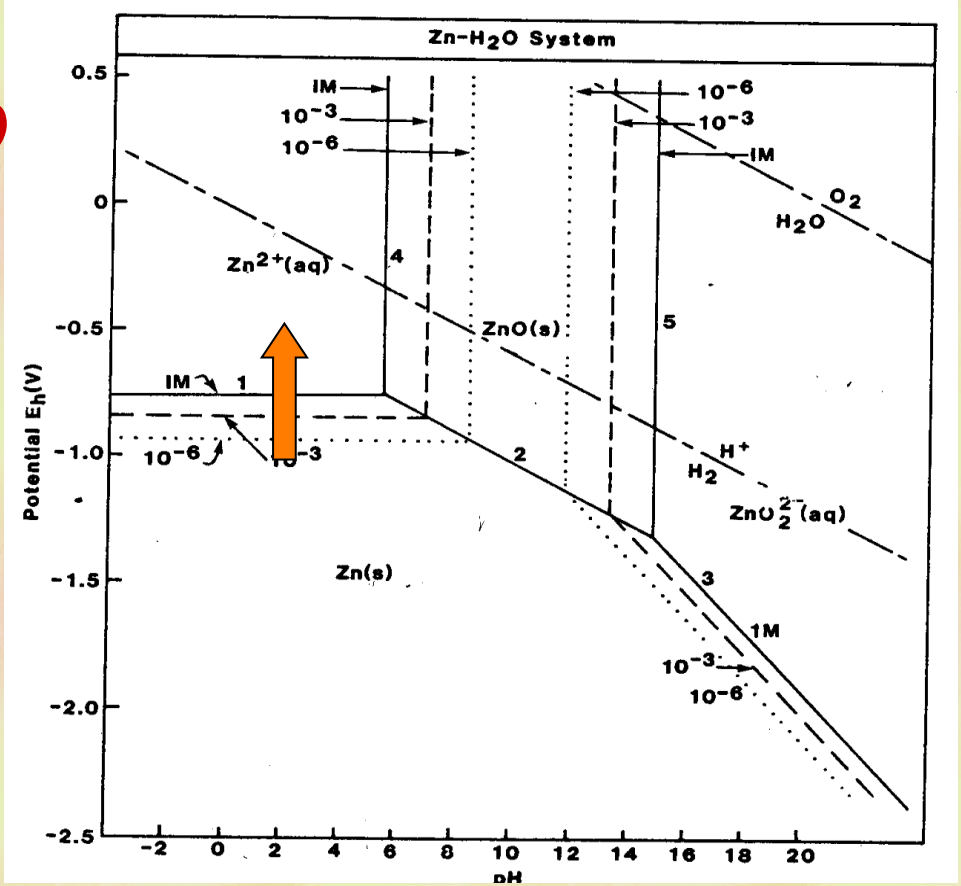
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{+2} + 4\ H_2O$

Dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$)

Nitratos e ácido nítrico

Halogênios Cl_2, Br_2, I_2

Minério de Mn ou MnO_2



Agentes redutores - fornecem elétrons

Redução

$Zn^{+2} \rightarrow Zn^{0}$

O agente redutor fornece elétrons

Peróxido de hidrogênio

$H_2O_2 \rightarrow O_2 + 2H^+ + 2e^-$

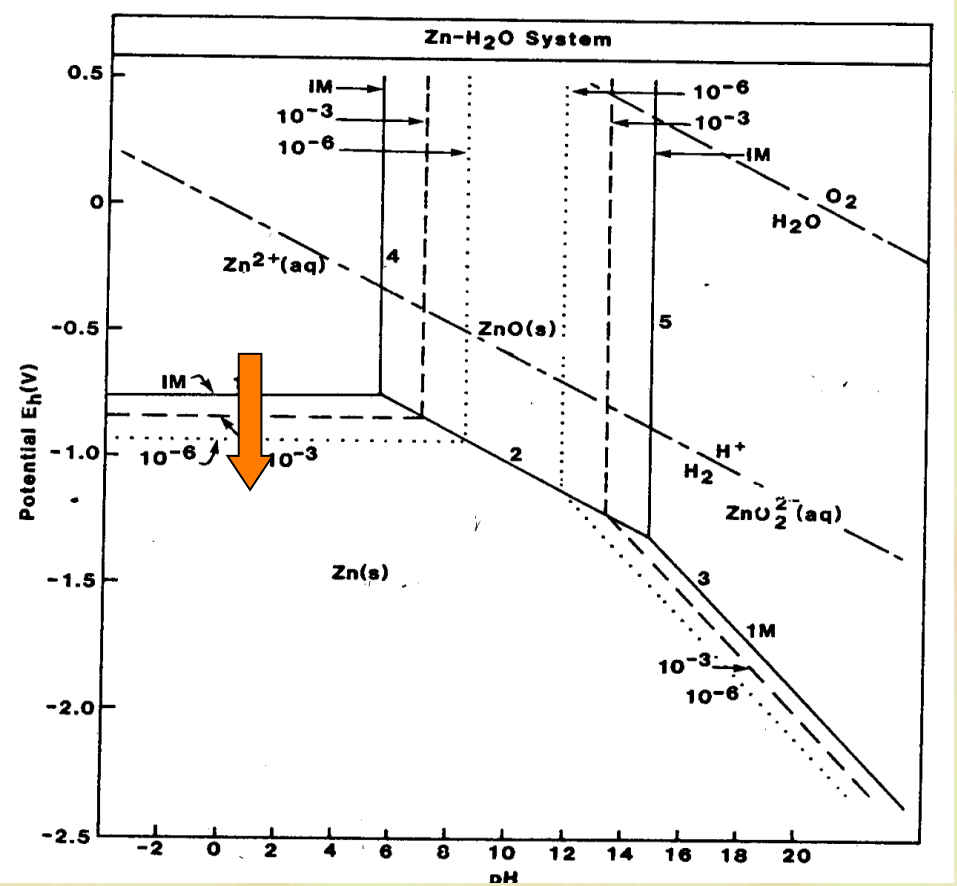
Metais Zn, Fe, Al

Cloreto de estanho ($SnCl_2$)

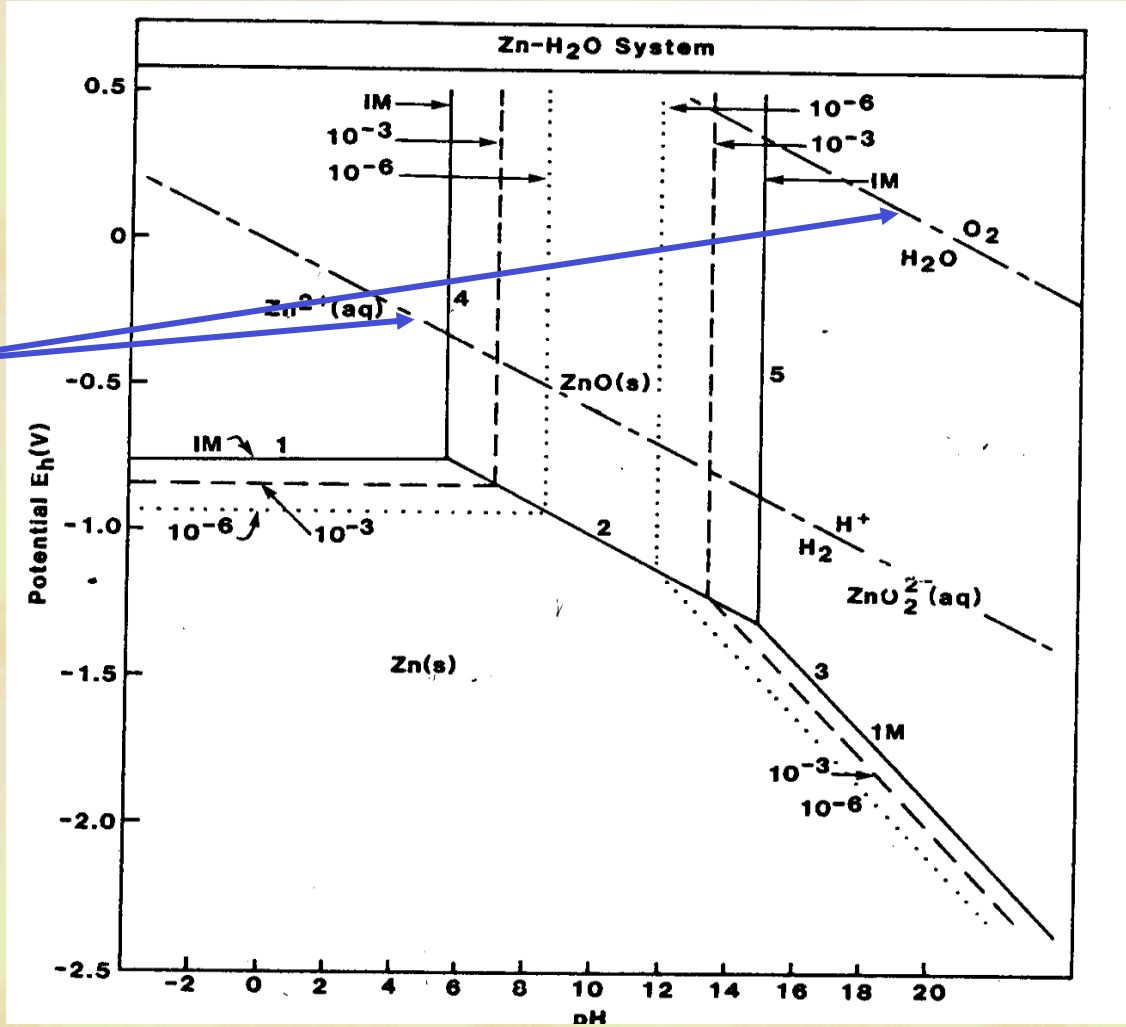
Acido Iodídrico (HI)

Sulfeto de hidrogênio (H_2S)

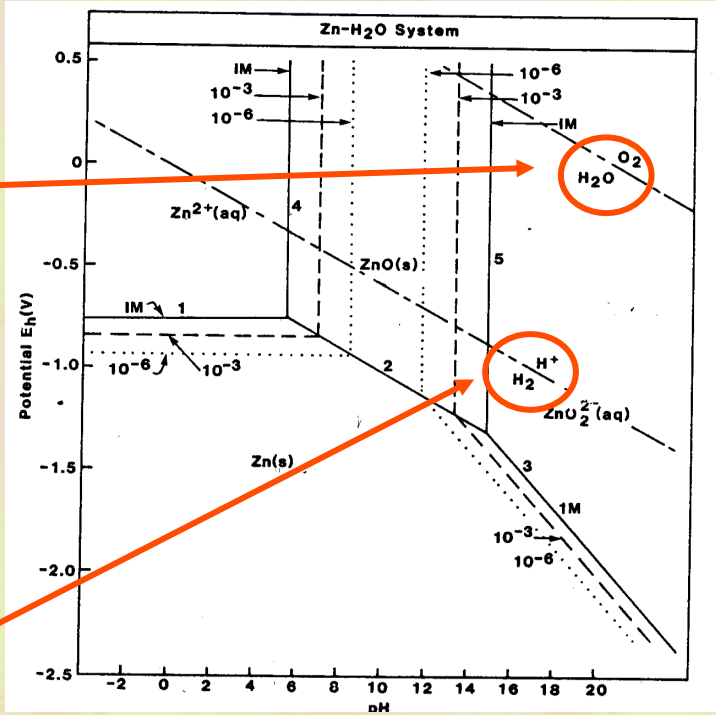
Ou através de eletrodos.



O que são as linhas tracejadas?



Correspondem às curvas catódica e anódica para a eletrólise da água.



$O_2 + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O$

$E_{O_2} = 1{,}23V$

$E_{O_2} = 1{,}23 + 0{,}059/4\ [\log((P_{O_2})(a_{H^+})^4)]$

$= 1{,}23 - 0{,}059\ pH$

$P_{O_2} = 1\ atm$

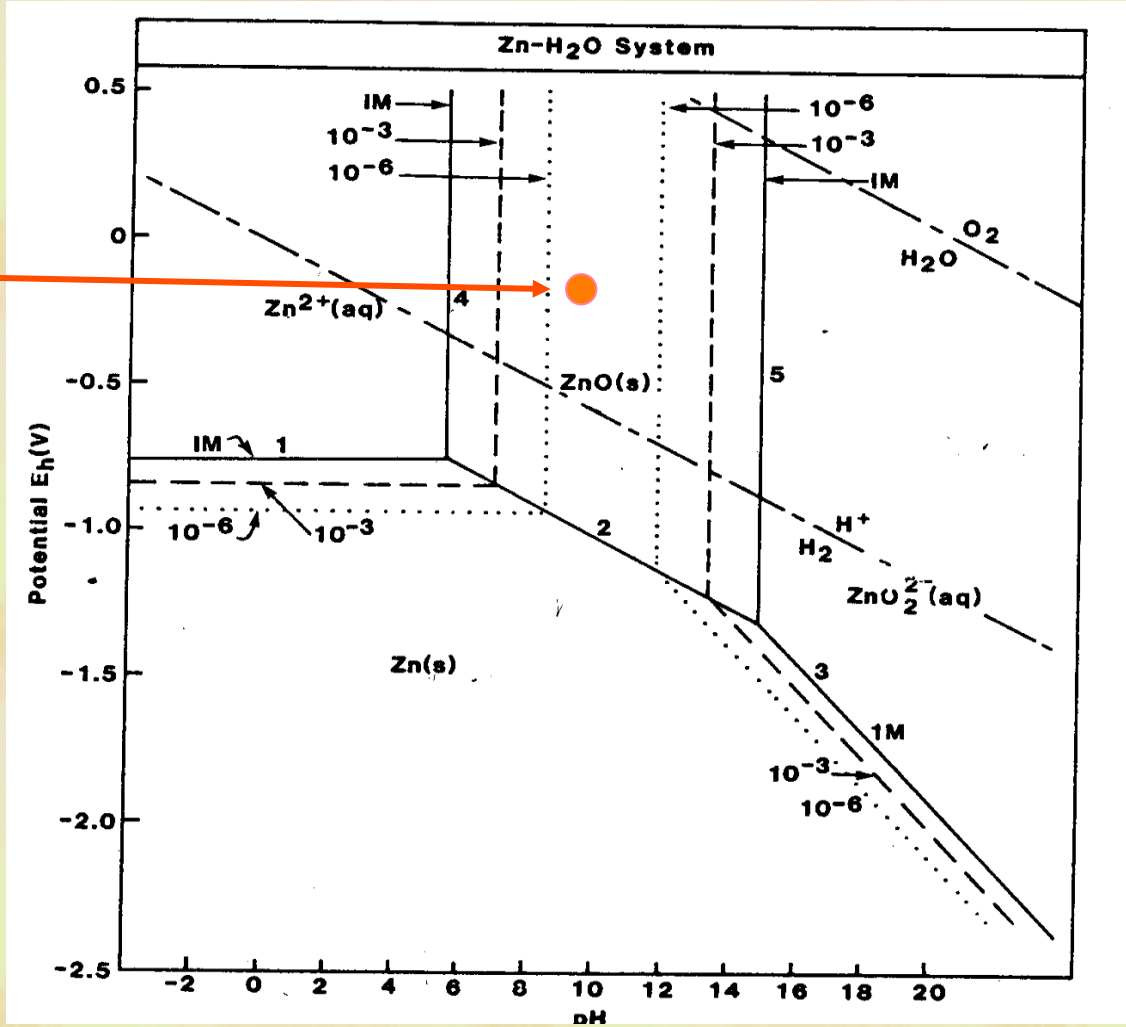
$2H^+ + 2e^- = H_2$

$E_{H_2} = 0{,}00 - 0{,}059/2\ [\log P_{H_2} - \log (a_{H^+})^2]$

$= 0{,}00 - 0{,}059\ pH$

$P_{H_2} = 1\ atm$

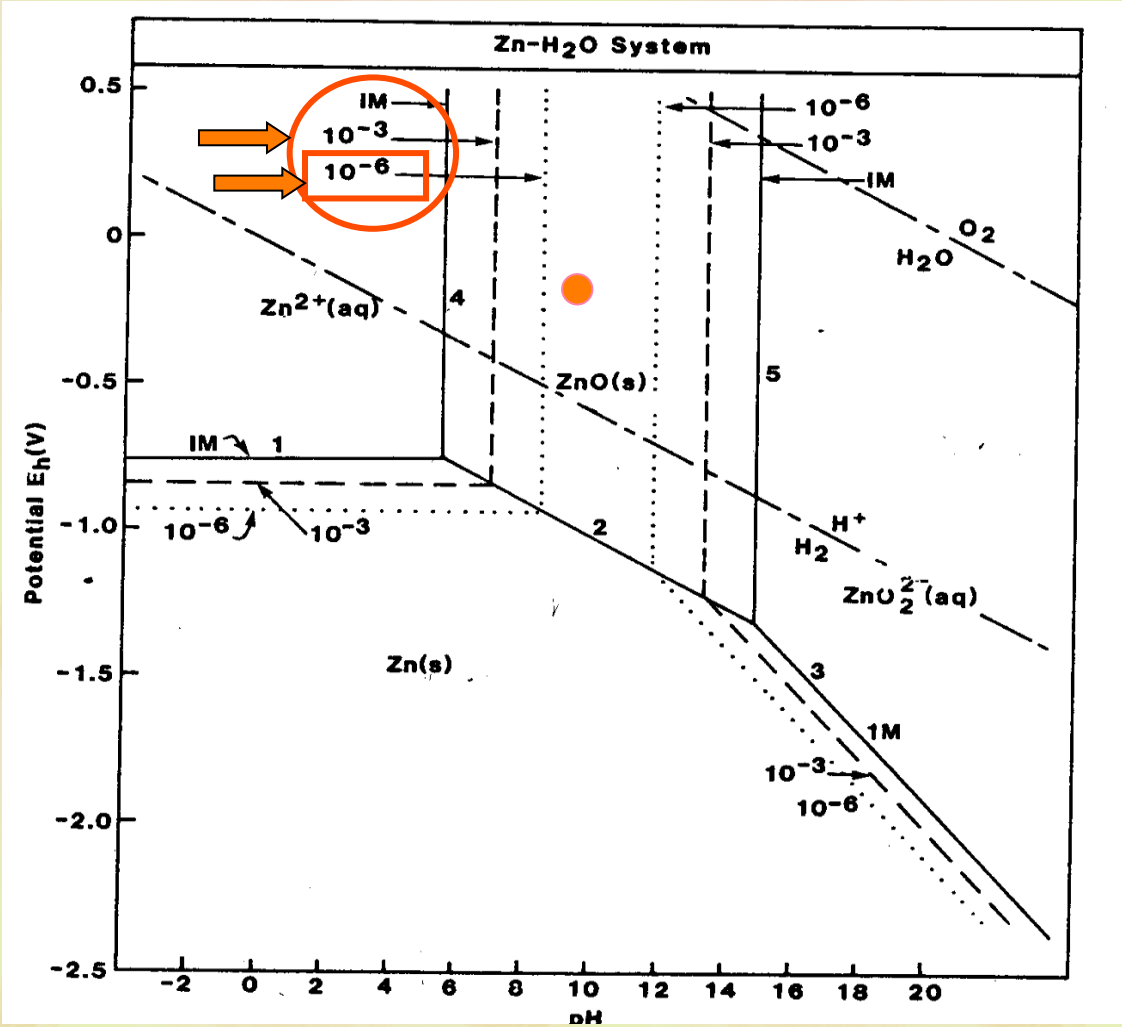
No ponto indicado existe Zn^{2+} na solução?



Resposta

Neste ponto a fase PREDOMINANTE é o ZnO sólido na solução com pH = 10

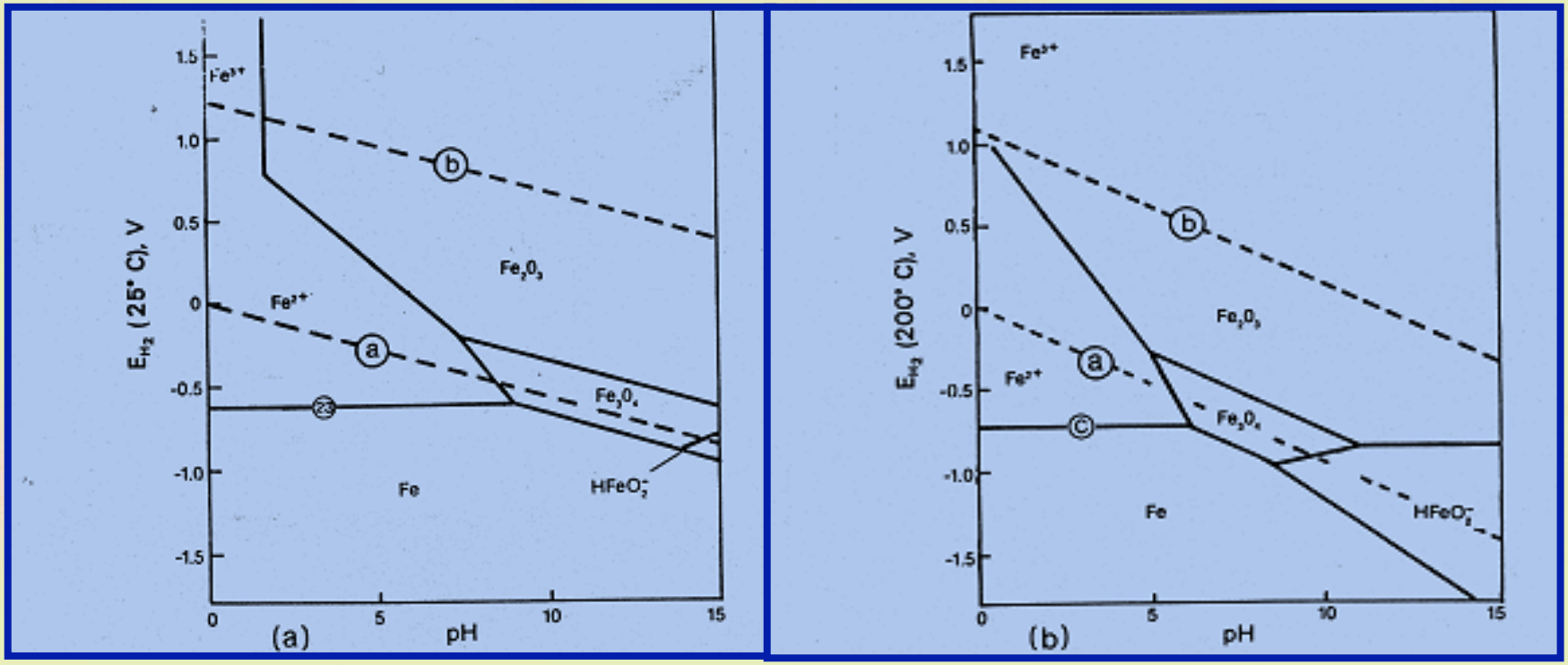
O fato de estar no campo de ZnO não significa que não existe Zn^{+2} em solução, todavia a concentração de Zn^{2+} é menor do que 10^{-6} molar.



Efeito da Temperatura

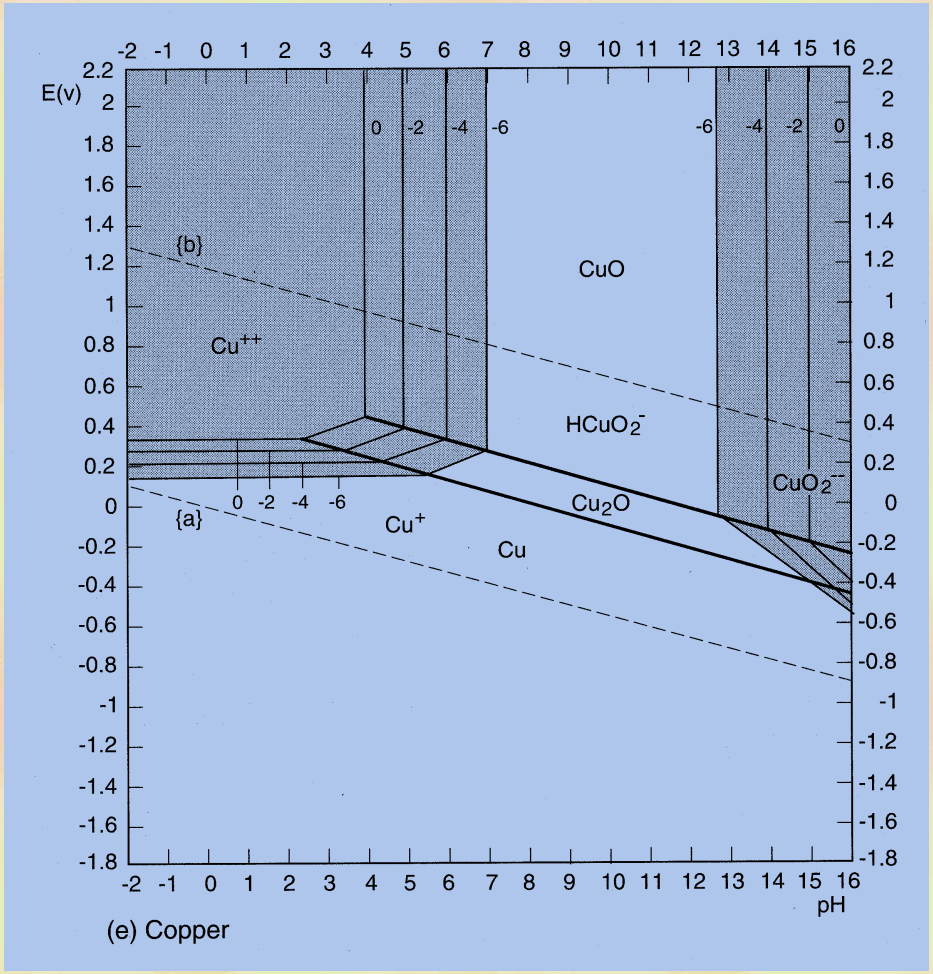
1. Expansão do campo de ($HFeO^{2-}$)
2. Redução do campo de predominância do Fe^{2+}

Aumento da estabilidade das espécies aniônicas as custas das espécies catiônicas é um processo generalizado em sistemas Metal-H_2O

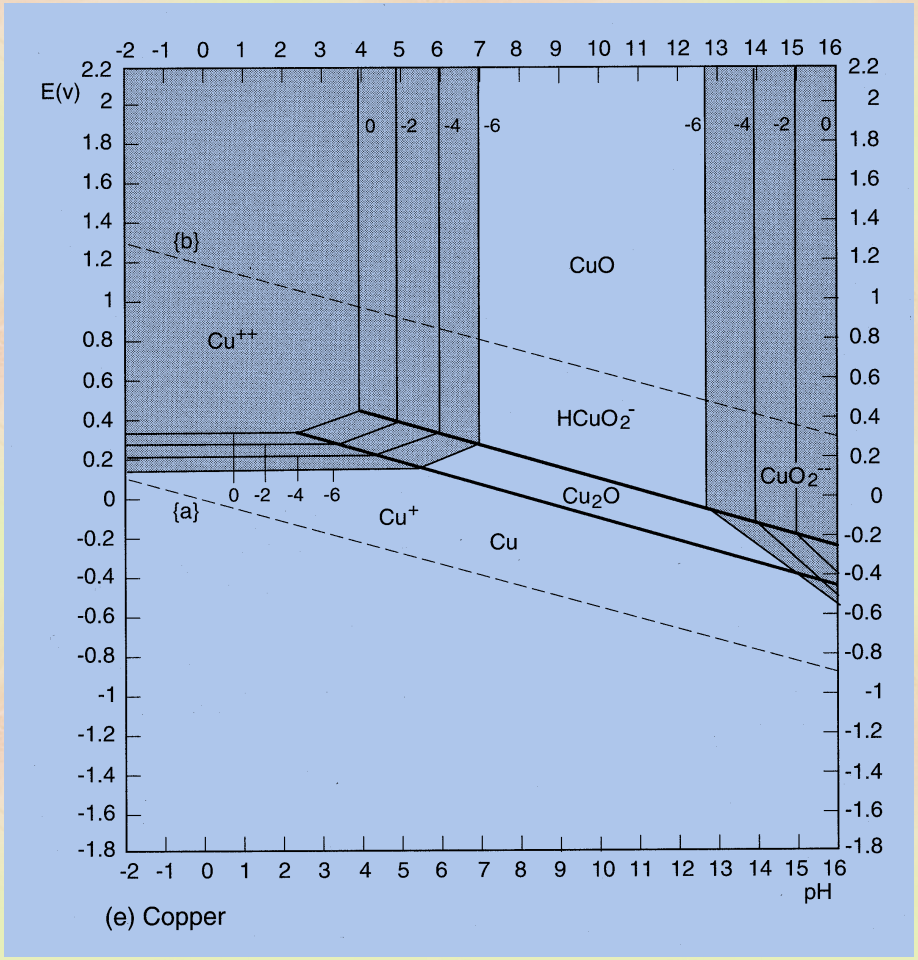


25ºC **200ºC**

Exercício



Sugira uma seqüência de operações para lixiviar o cob re metálico.



O cobre não é corroído em solução aquosa, pois o valor do $E_{cu^{2+}/cu}$ é maior do que o do E_{H^+/H_2}. Portanto, o cobre não é lixiviado em ácidos não oxidantes como HCl e H_2SO_4.

Entretanto, em ácidos oxidantes, como HNO_3, o cobre é corroído. A adição de espécies oxidantes como Fe^{3+} em soluções de ácidos não oxidantes pode fornecer condições para o ataque do cobre.