

CARACTERIZAÇÃO E TRATAMENTO DO REJEITO DA MINERAÇÃO BOQUIRA

Luiz Rogério Pinho de Andrade Lima^{1(*)}, Luis Alberto Dantas Barbosa², Carmel Suzarte Ayres Vasconcelos¹ & Jucelino Balbino Silva Junior²

¹ Departamento de Ciência e Tecnologia dos Materiais, Universidade Federal da Bahia, Rua Aristides Novis, nº2, Salvador, Bahia, CEP 40210-630.
E-mail: lelo@ufba.br

² Instituto Federal da Bahia, Rua Emídio dos Santos s/nº, Barbalho, Salvador, Bahia, CEP: 40301-015
E-mail: ladantas@ifba.edu.br

RESUMO

A caracterização química, física e mineralógica do rejeito da Mineração Boquira gerado antes da implantação da produção do concentrado de zinco (1974) é apresentada. A massa específica do rejeito é 3,54 g/cm³. A distribuição do tamanho das partículas do rejeito indicou que o d₅₀ é de cerca de 117 µm e a distribuição tem pouca dispersão. O rejeito é composto majoritariamente por actinolita, tremolita, magnetita, quartzo, biotita, dolomita e clorita. Os teores de ferro, chumbo e zinco no rejeito são relevantes (Fe₂O₃=45%, ZnO=1,57% e PbO=1,44%). A análise termogravimétrica indica que a oxidação dos sulfetos do rejeito ocorre sob controle reativo (energia de ativação de 51 kJ/mol). A lixiviação do rejeito com cloreto férrico, por duas horas, causou a solubilização de cerca de 78% para o chumbo e de 61% para o zinco, que após filtração puderam ser recuperados por precipitação. Estes resultados indicam que o rejeito da Mineração Boquira anterior a 1974 pode ser atrativo e a separação dos minerais de interesses por concentração magnética seguida de lixiviação ocorre facilmente.

PALAVRAS-CHAVE: Minério de Chumbo e Zinco, Caracterização, Rejeitos, Boquira.

ABSTRACT

The chemical, physical and mineralogical characterization of the Boquira Mining tailings, previous the zinc flotation plant has been set, is presented. The waste density is 3.54 g/cm³. The size distribution indicates a narrow distribution with a d₅₀ of about 117 µm. The main minerals are actinolite, tremolite, magnetite, quartz, biotite, dolomite and chlorite. The tailings have a non-negligible amount of iron, zinc and lead (Fe₂O₃=45%, ZnO=1.57% e PbO=1.44%). The thermo gravimetric analysis indicates that the sulfides oxidation of the tailing is a chemically controlled process (activation energy of 51 kJ/mol) due to particles size. The tailings leaching with ferric chloride for two hours extracted 78% of the lead and 61% of the zinc, which after filtration could be separated by precipitation. The results indicated that some interesting elements can be easily extracted from the early Boquira plant tailings.

KEY WORDS: Lead-Zinc Ore, Characterization, Tailing, Boquira

1. INTRODUÇÃO

O depósito de chumbo de Boquira, localizada na região do centro-sul do Estado da Bahia, foi encontrado em 1952 e em 1956 teve início a produção de mineral oxidado. Posteriormente em 1959 uma usina de flotação foi implantada visando inicialmente produzir apenas um concentrado de chumbo que era enviado para a usina pirometalúrgica em Santo Amaro e visava sobretudo atender o mercado nacional de produção de acumuladores de energia de automóveis. Posteriormente, em 1974 foi implantada a flotação diferencial para produção adicional de um concentrado de zinco que operou por mais de trinta anos (Johnson, 1962; Esporteille e Fleischer, 1980; da Luz e de Almeida, 1989).

O minério de Boquira ocorre nas cristas dos morros localizados próximo à serra de Macaúbas, a rocha encaixante é o anfibólito bandado a magnetita, com um terceiro componente que oscila entre carbonático e silicoso. O embasamento litológico possui metamorfismo de fácies xisto verde, alcançando localmente a subfacies superior quartzo-albita epidoto, faz parte do craton do São Francisco, é formado de gnaisses migmatíticos e granito os quais são constituídos por anfibólitos, itabiritos, quartzitos, calcários, dolomitos e micaxistos, a cobertura compreende de conjuntos de rochas metassedimentares e vulcânicas com mesmo grau de metamorfismo, inferior a médio, pertencentes ao supergrupo Espinhaço, apresentando seixos de quartzo branco, gnaisses, granitos e, mais raramente, micaxistos e quartzitos (Johnson, 1962; Esporteille e Fleischer, 1980; Rocha, 1990).

A mina e a usina da Mineração Boquira foram desativadas nos anos 90, mas o rejeito da flotação de sulfetos que foi gerado em mais de trinta anos de operação vem despertando atenção devido aos possíveis elevados conteúdos de metais com forte demanda, como ferro, chumbo e zinco. Este trabalho apresenta a caracterização do rejeito da flotação de sulfetos da Mineração Boquira anterior a 1974, época que foi implantada a recuperação do zinco. A quantidade de rejeitos é estimada em cerca de 2,4 milhões de toneladas e foram encontrados teores de 1,2 % de chumbo e 1,5% de zinco (de Brum, 2005). Este estudo visa fornecer elementos para permitir a definição de rotas para o tratamento deste material objetivando a recuperação de metais.

2. METODOLOGIA

O material caracterizado neste trabalho foi coletado em 1999 visando o desenvolvimento de estudos de flotação. O tamanho original do material estava abaixo de 35 malhas Tyler (417 μm). Após amostragem, secagem, homogeneização e quarteamento, diversas amostras foram separadas e acondicionadas em sacos plásticos em amostras de cerca de dois quilogramas (de Brum, 2005).

A análise química do material foi feita utilizando ativação neutrônica (AN), realizada pelo departamento de Engenharia Física da Universidade de Montreal (Canadá) e complementada com análise feita por espectrometria de emissão óptica com acoplamento de plasma induzido (ICP- OES) pelo Activation Laboratories Ltd. (Canadá). A identificação dos constituintes minerais foi feita utilizando difração de raios-X (Shimadzu XRD-6000). A análise granulométrica foi realizada a seco utilizando um ro-tap e conjunto de peneiras com abertura entre 35 a 400 malhas Tyler. A massa específica foi determinada por picnômetro a hélio (Quanta Chrome Ultrapycnometer 1000).

A análise termogravimétrica foi realizada em uma atmosfera de nitrogênio, com taxa de aquecimento de 10, 20 e 40°C/min (Shimatzu TGA-50).

A energia de ativação (E_a) foi determinada usando os resultados da análise termogravimétrica, através do método de Flynn e Wall (1966) para taxas de aquecimento (β) constantes, que consiste na determinação das temperaturas correspondentes a uma determinada conversão para distintas taxa de aquecimento e a utilização da expressão abaixo através do gráfico de Arrhenius:

$$E_a = \left(\frac{-R}{b} \right) \frac{d \ln \beta}{d(1/T)} \quad (1)$$

onde R é a constante dos gases, b é a ordem da reação, assumida como unitária, e T é a temperatura absoluta. No presente caso foram determinados os valores da temperatura correspondentes a 2% de conversão, ou seja, 98% da massa inicial, para duas taxas de aquecimento, 10 e 20 °C/min.

A partir da análise granulométrica utilizando peneiras, os diâmetros médios linear, superficial e volumétrico para as distribuições granulométricas de número, tamanho linear, área e volume das partículas foram estimados pela expressão (Herbst e Sepulveda, 1985):

$$f_q(\xi_k) = \frac{\xi_k^{q-m} f_m(\xi_k)}{\int_{\xi_k^{Min}}^{\xi_k^{Max}} \xi_k^{q-m} f_m(\xi_k) d\xi_k} \quad (2)$$

onde f é a frequência simples e ξ é dimensão da partícula. Os sub-índices q e m referem-se aos tipos de distribuição que estão sendo convertidas (0, 1, 2 e 3 para distribuição em número, comprimento, área e volume ou massa, respectivamente) e o sub-índice k refere-se ao tipo de dimensão da partícula que está sendo considerada (1, 2 e 3 para tamanho linear, área e volume, respectivamente). Os tamanhos médios foram determinados pela expressão (Herbst e Sepulveda, 1985):

$$\bar{\xi}_{kq} = \left[\frac{\int_0^{\infty} (\xi_k)^{k+q} f_q(\xi_k) d\xi_k}{\int_0^{\infty} (\xi_k)^q f_q(\xi_k) d\xi_k} \right]^{\frac{1}{k}} \quad (3)$$

Os testes de lixiviação foram realizados em um béquer de 500 mililitros utilizando-se 20 gramas do rejeito e 250 mililitros de uma solução um molar de cloreto férrico hexa-hidratado como agente lixiviante. Foi utilizado um agitador magnético com uma velocidade suficiente para garantir que todo o sólido estivesse em suspensão. O pH foi ajustado para $1,5 \pm 0,1$ e controlado com adição de ácido clorídrico. A reação ocorreu à temperatura de 26°C por duas horas. Ao final do processo foi realizada a filtração da polpa produzindo um sólido reagido e um líquido enriquecido. As amostras do sólido e do líquido foram analisadas para avaliação da efetividade da lixiviação. Posteriormente, a fase líquida foi utilizada para testes de precipitação com alteração do pH com hidróxido de sódio seguida por filtração e secagem do precipitado para posterior caracterização. O pH foi inicialmente ajustado para 4 e a solução foi deixada em repouso por 20 minutos, após a filtração o pH da solução foi ajustado para 7 e a solução foi deixada em repouso por 10 minutos, após a filtração o pH da solução foi ajustado para 12 e a solução foi deixada em repouso por 10 minutos, sendo em seguida filtrada. O conteúdo de metais nas soluções aquosas foi determinado por espectroscopia de absorção atômica (AAS) e o conteúdo de metais nos precipitados foi determinado por espectrometria de fluorescência de raios-X (XRF), usando pastilhas prensadas com ácido bórico.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A composição química do rejeito da Mineração Boquira é apresentada na Tabela I. A análise apresenta uma maior quantidade de ferro seguida pelo silício, magnésio e cálcio. Note que os teores de zinco e de chumbo estão acima de por cento e os maiores constituintes totalizam 98,3%, sendo o restante possivelmente devido a sulfetos e carbonatos. O teor de urânio é relativamente alto e o teor de enxofre total é menor que 2,5% o que é compatível com os teores de chumbo e zinco, que são os principais minerais sulfetados do minério de Boquira.

Tabela I: Composição Química do Rejeito de Boquira

Constituinte	%		Métodos de Análise
Fe ₂ O ₃	45,00	%	AN
SiO ₂	38,19	%	AN
MgO	7,59	%	AN
CaO	2,80	%	AN
ZnO	1,57	%	AN
PbO	1,44	%	ICP-OES
Al ₂ O ₃	0,76	%	AN
MnO	0,71	%	AN
S	< 2,5	%	AN
TiO ₂	746	ppm	AN
K ₂ O	715	ppm	AN
Na ₂ O	613	ppm	AN
CuO	229	ppm	AN
CdO	148	ppm	AN
U ₃ O ₈	13,4	ppm	AN

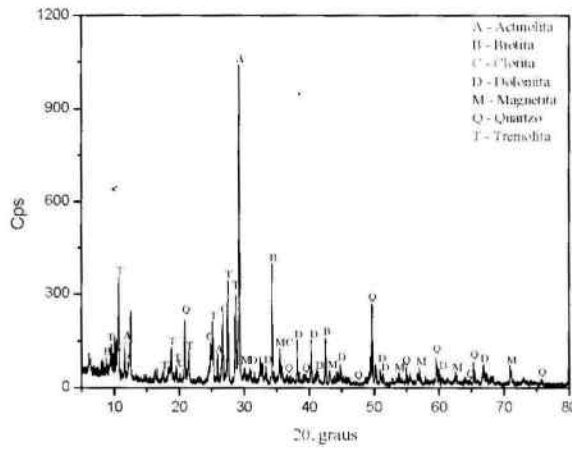


Figura 2: Difratoograma de raios-X do rejeito de Boquira.

A Figura 2 mostra o difratograma de raios-X do rejeito de Boquira no qual foram identificados grande quantidade de actinolita ($Ca_2(Mg,Fe)_5Si_8O_{22}(OH)_2$) e tremolita ($Ca_2Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2$), e quantidade apreciável de magnetita (Fe_3O_4), quartzo (SiO_2), biotita ($K(Mg,Fe)_3(OH,F)_2(Al,Fe)Si_3O_{10}$), dolomita ($CaMg(CO_3)_2$) e clorita ($(Mg,Al,Fe)_{12}(Si,Al)_8O_{20}$). Estes resultados estão em acordo com a tipologia do minério (Johnson, 1962).

A massa específica para o rejeito Boquira é de $3,54 \text{ g/cm}^3$, que é próximo da massa específica da actinolita, $3,04 \text{ g/cm}^3$, e da tremolita, $3,05 \text{ g/cm}^3$. A distribuição por tamanho de partícula para o rejeito de Boquira varia entre 10 a $350 \mu\text{m}$, Figura 3a. A curva de distribuição granulométrica acumulativa, Figura 3b, mostra que dez por cento da amostra (d_{10}) é encontrada abaixo de $40 \mu\text{m}$, a metade (d_{50}) está abaixo de $117 \mu\text{m}$ e noventa por cento (d_{90}) abaixo de $245 \mu\text{m}$.

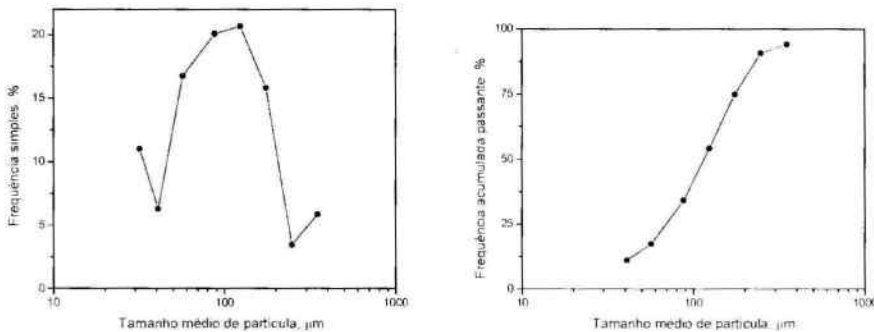


Figura 3: Distribuição granulométrica, a) freqüência simples e b) freqüência acumulada passante.

Uma avaliação dos resultados experimentais mostra que a distribuição por tamanho de partícula pode ser representada pelo modelo empírico de Rossin-Rammler (Herbst e Sepulveda, 1985):

$$F(d) = 100 \left\{ 1 - \exp \left[- \left(\frac{d}{d_o} \right)^n \right] \right\} \tag{4}$$

onde d representa o tamanho das partículas, F freqüência acumulada passante, d_o o módulo de tamanho e n o módulo de dispersão. No presente caso, fazendo um ajuste não linear usando o método dos mínimos quadrados n encontrado foi 1,77 e d_o de $146,4 \mu\text{m}$.

Tabela II: Tamanho médio das partículas

Distribuição	Tamanho Médio (μm)		
	Linear	Superficial	Volumétrico
Número	45,1	53,6	65,4
Comprimento	63,7	78,8	96,9
Área	97,6	119,6	147,6
Volume	146,4	181,5	220,9

O tamanho médio dos diâmetros linear, superficial e volumétrico baseado pela distribuição da partícula por número, comprimento, areolar e volumar estão apresentados na Tabela II, pode-se evidenciar o valor do diâmetro médio linear da distribuição de volumes análogo ao do, equação 4.

A análise termogravimétrica, Figura 4a, apresentou resultados complexos indicando a ocorrência de reações na faixa de 400 a 1500°C. A galena (PbS) sofre oxidação entre 720 a 750°C e a esfalerita (ZnS) entre 637 a 640°C. Estes sulfetos são transformados em sulfatos e posteriormente, com a liberação de SO₂, formam óxidos (Habashi, 2002). As curvas para as taxas de aquecimento de 10, 20 e 40°C/min indicam a ocorrência destas reações. A derivada da massa com a temperatura mostrada na Figura 4b para a curva da taxa de aquecimento de 10°C/min mostram um acentuado pico endotérmico na região de 790°C.

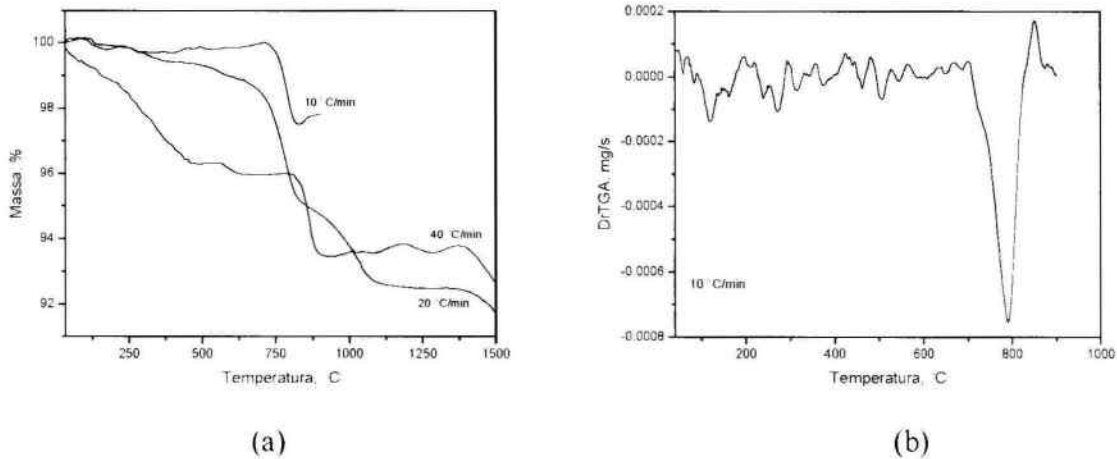


Figura 4: Análise termogravimétrica: a) perda de massa com a temperatura e b) derivada da perda de massa com a temperatura.

A energia de ativação foi estimada usando os valores da temperatura correspondentes a 2% de conversão nas curvas de 10 e 20°C/min, pois as curvas sugerem transformação análoga para ambas taxa de aquecimento. As temperaturas encontradas foram 800 e 730°C o que fornecem, Figura 5, uma energia de ativação de 51 kJ/mol, indicando que o processo de oxidação é controlado por reação química, o que pode ser explicado pelo reduzido tamanho médio das partículas (Habashi, 1999, 2002), Tabela II.

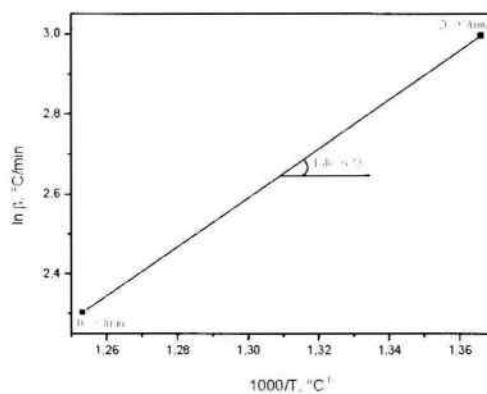


Figura 5: Gráfico de Arrhenius para avaliação da energia de ativação (Flynn e Wall, 1966)

A Figura 6 apresenta o fluxograma do tratamento do rejeito e os teores de ferro, chumbo e zinco das amostras retiradas em cada etapa do processo. Os resultados dos testes de lixiviação mostram que houve a solubilização de cerca de 78% para o chumbo e 61% para o zinco, o líquido resultante do experimento apresenta elevada concentração de ferro, cerca de 47%, que pôde ser precipitado de forma expressiva em pH 4 e em seguida em pH 7, o zinco apresenta relevante precipitação em pH 7, com cerca de 20%, e outra menos expressiva em pH 12. Estes resultados estão condizentes com os diagramas Eh-pH mostrados nas Figuras 6b a 6c (Habashi, 1999).

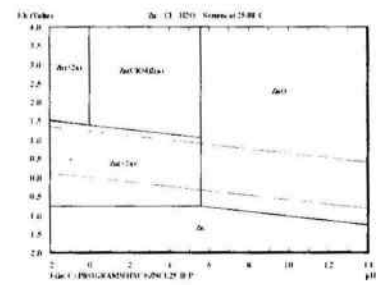
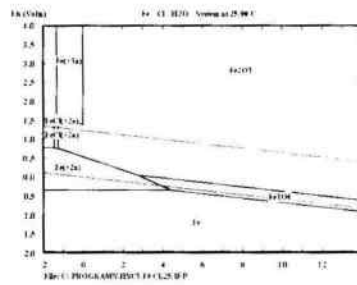
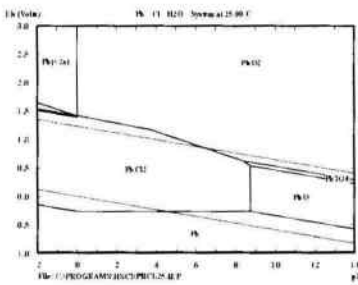
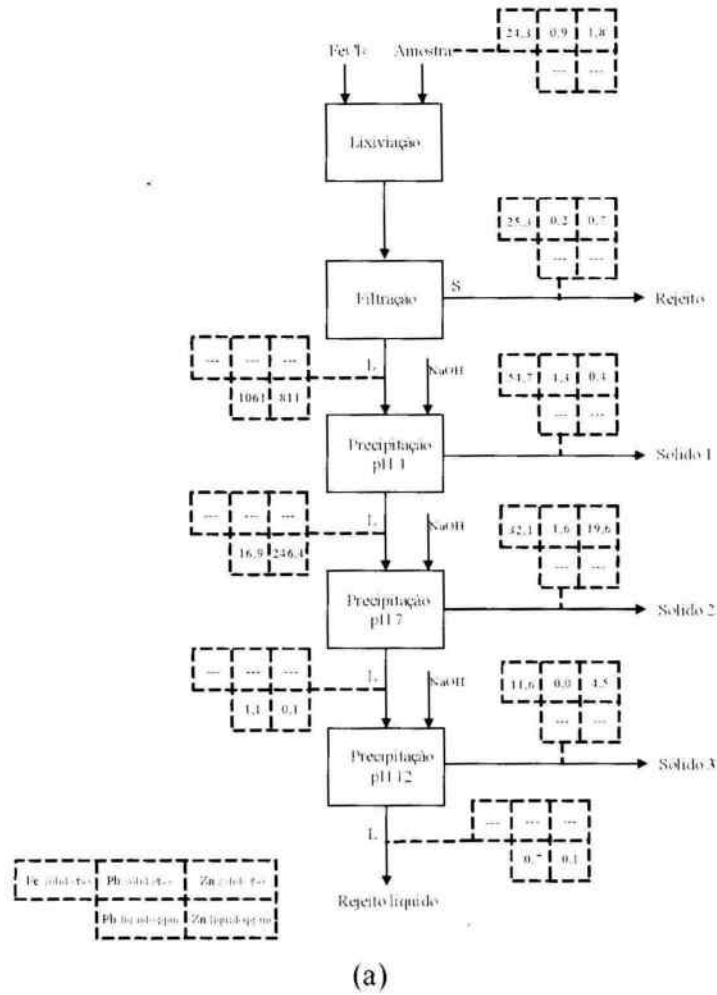


Figura 6: a) Fluxograma do tratamento do rejeito e diagramas Eh-pH para os sistemas: b) Pb-Cl- H₂O, c) Fe-Cl-H₂O e d) Zn-Cl-H₂O.

4. CONCLUSÕES

A usina da Mineração Boquira foi desativada nos anos 90, mas o rejeito da flotação anterior a implantação da recuperação do zinco, estimada em cerca de 2,4 milhões de toneladas, vem despertando interesse. A massa específica do rejeito é 3,54 g/cm³. A distribuição do tamanho das partículas do rejeito indicou que o d₅₀ é de cerca de 117µm e a distribuição tem pouca dispersão.

O rejeito é composto majoritariamente por actinolita, tremolita, magnetita, quartzo, biotita, dolomita e clorita. Os teores de Fe₂O₃ é 45%, ZnO é 1,57% e PbO é 1,44%. A lixiviação do rejeito com cloreto férrico por duas horas causou a solubilização de 78% para o chumbo e de 61% para o zinco, que puderam ser recuperados por precipitação. Estes resultados indicam que o rejeito da Mineração Boquira anterior a 1974 pode ser atrativo e a recuperação dos metais é relativamente fácil.

5. AGRADECIMENTOS

A FAPESB é agradecida pela concessão de uma bolsa de mestrado (JBSJ) e uma de iniciação científica (CSAV). Professores Dulce M. de Araújo Melo (UFRN), Nadia Mamede e Newton B. de Oliveira (UFBA) são agradecidos pela colaboração na realização das caracterizações.

6. REFERÊNCIAS

- da Luz, A.B., de Almeida, S.L.M., Manual de Usinas de Beneficiamento, CETEM-CNPq, 203p, 1989.
- de Brum, I.A.S., Comunicação Pessoal, 2005.
- Esporteille, F., Fleischer, R., A Mina de Boquira. In: Geologia e Recursos Minerais do Estado da Bahia, Inda, H.A.V. e Duarte, F.B. (Eds); Textos Básicos, Secretaria das Minas e Energia, Salvador, 3, p.103-125, 1980.
- Flynn J.H., Wall L. A., A quick direct method for the determination of activation energy from thermogravimetric data., Polymer Letters, 4, p.323-328, 1966.
- Habashi, E., A Textbook of Hydrometallurgy, Métallurgie Extractive Québec, 2nd ed., 750p., 1999.
- Habashi, E., A Textbook of Pyrometallurgy, Métallurgie Extractive Québec, 600p., 2002.
- Herbst J.A., Sepulveda, J.L., Partiele Size Analysis, In: SME Mineral Processing Handbook, Weiss, N.L. (ed.) p.30.20-30.43, 1985
- Johnson, R.F., Lead-Zinc Deposits of the Boquira District State of Bahia, Brazil, Geological Survey Bulletin, 1110-A, p.1-33, 1962.
- Rocha, G.M.F., Caracterização da fácies ferrífera de Boquira-enceaixante da mineralização de chumbo-zinco. In: Geologia e Recursos Minerais do Estado da Bahia: Textos Básicos, Secretaria das Minas e Energia, Salvador, Salvador, 8, p.3-75, 1990.

