

## LIXIVIAÇÃO ÁCIDA DE PRÉ-CONCENTRADO DE SCHEELITA UTILIZANDO ÁCIDO CLORÍDRICO

B.R.B. Fernandes<sup>1</sup>, A.O.D.V. Machado<sup>2</sup>, J.Y.P. Leite<sup>3</sup>

<sup>1</sup>PPGEMinas, Universidade Federal de Pernambuco

Av. Prof. Moraes Rego, 1235, Recife, PE, 50670-901. e-mail:

brunorodrigoborges@hotmail.com

<sup>2</sup>Prof. Departamento de Engenharia Minas, Universidade Federal de Pernambuco

Av. Prof. Moraes Rego, 1235, Recife, PE, 50670-901. e-mail: aureo@ufpe.br

<sup>3</sup>Prof. Departamento de Recursos Naturais, Instituto Federal do Rio Grande do Norte

Av. Senador Salgado Filho, 1559, Natal, RN, 59.000-000. e-mail: leite@cefetrn.br

### RESUMO

Os minérios de tungstênio são normalmente submetidos a processos de beneficiamento físicos, como concentração gravítica, flotação, separação magnética e eletrostática para obtenção de concentrados comercializáveis (entre 60 e 70% WO<sub>3</sub>). Uma das técnicas empregadas para a concentração de minérios de baixo teor é a pré-concentração pelos métodos convencionais seguido por uma operação hidrometalúrgica ou pirometalúrgica, onde as concentrações atingidas são relativamente altas. A amostra utilizada foi coletada nas pilhas de rejeito do processo de beneficiamento de scheelita da Mineração Tomaz Salustino – Mina Brejuí, onde foi submetida a um processo de pré-concentração através de um concentrador centrífugo Falcon. O pré-concentrado de scheelita seguiu uma rota de lixiviação ácida com HCl, os testes de lixiviação partiram de um planejamento fatorial 2<sup>4</sup>, as variáveis estudadas foram: tempo, concentração da solução de HCl, temperatura e proporção sólido/líquido. No cálculo dos efeitos do planejamento fatorial, as variáveis concentração, proporção s/l e a interação entre elas promoveram efeitos significativos. Temperatura, tempo e demais interações promoveram baixa influência nos testes.

As decomposições de CaO atingiram um valor de até 83,08% e consumo de massa com valor de 44,21%

**PALAVRAS-CHAVE:** lixiviação, scheelita, ácido clorídrico, planejamento fatorial.

## 1. INTRODUÇÃO

Os minérios de scheelita beneficiados no Brasil apresentam elevados teores quando concentrados. Devido à reduzida eficiência dos equipamentos de concentração para tratar os finos, uma quantidade relevante de finos de scheelita é descartada. O processo de beneficiamento empregado consiste geralmente em etapas de fragmentação (britagem e moagem) e concentração gravimétrica (jigues e mesas vibratórias). A recuperação das minas brasileiras varia entre 60 e 70%.

Na mineração Tomaz Salustino - Mina Brejuí localizada no município de Currais Novos/RN, a quantidade de rejeito das pilhas é de aproximadamente 814.080 toneladas da pilha menor e 2.296.320 toneladas da pilha maior. Estima-se que foi processado entre 5.000.000 e 5.500.000 toneladas de minério e que o descarte de rejeito fino possa corresponder a um valor entre 1.000.000 e 1.500.000 toneladas (Carvalho *et al*, 2002).

O estudo em questão teve como objetivo o aproveitamento dos finos de scheelita que compõem o rejeito da Mina Brejuí, aliando métodos de concentração centrífuga com métodos hidrometalúrgicos. O concentrador centrífugo Falcon foi utilizado para realizar uma etapa de pré-concentração no rejeito, já que é um equipamento eficiente para tratar finos de minérios. O pré-concentrado resultante seguiu uma rota de lixiviação com ácido clorídrico.

Pré-concentrados de scheelita com teores inferiores a 5 % de  $WO_3$  podem ser tratados por distintos reagentes lixiviantes, sejam eles ácidos, com álcalis sob pressão, sais de sódio depois de fusão ou sinterização e outros métodos (Paulo, 1989).

O mineral scheelita, quimicamente  $CaWO_4$  constitui a matéria-prima mais importante usada na produção do tungstênio. O paratungstato de amônio (APT) é obtido como um produto intermediário durante a lixiviação de  $CaWO_4$  em soluções ácidas ou de álcalis. O APT é matéria-prima fundamental para a produção de metal duro, na indústria de iluminação e indústrias de revestimento (Kahruman e Yusufoglu, 2006).

No processamento hidrometalúrgico do tungstênio utilizando um agente ácido, em específico o ácido clorídrico (HCl), a scheelita converte-se em ácido tungstico  $H_2WO_4$ , que é então dissolvido em hidróxido de amônio e a solução após purificação é cristalizada em paratungstato de amônio (APT), através de evaporação ou neutralização. A reação da scheelita com HCl é dada a seguir:  $CaWO_4(s) + 2HCl_{(aq)} = CaCl_{2(aq)} + H_2WO_{4(s)}$ .

A reação de solubilização do ácido tungstico com amônia é mostrada a seguir:  $H_2WO_{4(s)} + 2NH_{3(aq)} = (NH_4)_2WO_{4(aq)}$ .

O APT pode ser cristalizado pela evaporação da solução aquosa do tungstato de amônio. Durante esse processo a concentração de amônia diminui e a concentração de trióxido de tungstênio aumenta. Conseqüentemente, cristaliza-se o paratungstato de amônio  $(NH_4)_{10}(H_2W_{12}O_{42}) \cdot 4H_2O$  (Lassner, 1995).

Inúmeras dificuldades químicas são associadas com o entendimento do processo em que o tungstênio na solução é extraído de seus minérios, elas são relacionadas com o fato de que a química de solução do tungstênio é extremamente complexa (Martins *et al*, 2003).

## 18. METODOLOGIA

A amostra de rejeito de scheelita foi coletada das pilhas de rejeito da Mineração Tomaz Salustino - Mina Brejuí. Após a coleta nas pilhas a amostra foi homogeneizada/quarteada, gerando estoque e alíquotas para análises químicas (FRX), granulometria e testes de concentração no concentrador centrífugo Falcon modelo SB - 40, otimizando os parâmetros de pressão de água e intensidade do campo gravítico, sendo obtido o pré-concentrado de scheelita (Fernandes, 2008).

A figura 1 apresenta o fluxograma detalhando as etapas realizadas a partir do pré-concentrado que seguiu a rota de lixiviação ácida com ácido clorídrico (HCl).

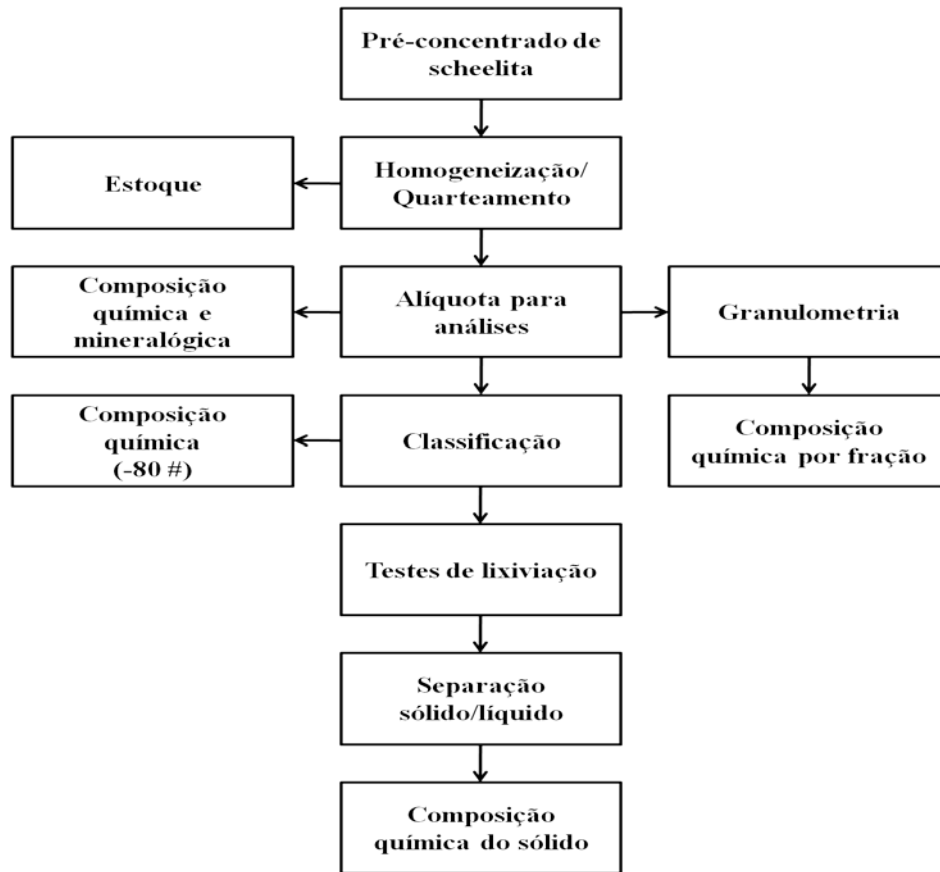


Figura 1 - Fluxograma com as etapas realizadas no estudo.

O pré-concentrado de scheelita foi submetido à análise de composição química através do espectrômetro de fluorescência de raios-X (FRX) por energia dispersiva Shimadzu modelo EDX-720/800HS, composição mineralógica utilizando o difratômetro de raios-X Shimadzu modelo XRD-7000, granulometria a úmido utilizando peneiras com aberturas (mm) 0,42; 0,297; 0,21; 0,177; 0,149; 0,105; 0,074; 0,062; 0,044 e 0,037 mm, composição química (FRX) das frações granulométricas e classificação por peneiras verificando os teores de  $WO_3$  encontrados nas frações granulométricas.

Observando as análises químicas por frações granulométricas foi selecionada uma fração a partir de onde teores de  $WO_3$  foram encontrados, dessa forma eliminando faixas onde não foi constatado  $WO_3$ , e a faixa selecionada teve sua composição química (FRX) determinada. A amostra classificada seguiu a rota de lixiviação ácida com ácido clorídrico. Os testes de lixiviação partiram de um planejamento fatorial  $2^4$  com níveis mínimos e máximos, onde foram analisadas as variáveis temperatura (60 e 90°C), concentração de HCl (0,5 e 3 molar), tempo de lixiviação (1 e 4 h) e proporção s/l (1/5 e 1/10), a decomposição do óxido de cálcio (CaO) foi considerada a resposta dos testes.

Massas de 10 gramas foram utilizadas em cada teste e volumes de 50 e 100 ml de solução de HCl, atendendo a proporção s/l de 1/5 e 1/10, respectivamente. O cálculo dos efeitos foi realizado com auxílio de uma tabela de coeficientes de contraste e o desvio padrão utilizando os efeitos com baixa influência (considerados ruídos). A matriz de planejamento fatorial  $2^4$  é apresentada na tabela I.

Tabela I - Matriz de planejamento fatorial.

Fatores		-	+	
1:	Temperatura	60	90	
2:	Concentração	0,5	3	
3:	Tempo	1	4	
4:	Proporção S/L	1/5	1/10	
Testes	1	2	3	4
1	-	-	-	-
2	+	-	-	-
3	-	+	-	-
4	+	+	-	-
5	-	-	+	-
6	+	-	+	-
7	-	+	+	-
8	+	+	+	-
9	-	-	-	+
10	+	-	-	+
11	-	+	-	+
12	+	+	-	+
13	-	-	+	+
14	+	-	+	+
15	-	+	+	+
16	+	+	+	+

A aparelhagem utilizada para os testes de lixiviação constituiu de um agitador magnético/aquecedor mod. Logen-LS59, um becker de vidro para banho maria com óleo, erlenmeyer de 250 ml atuando como câmara de reação, bastão magnético para agitar o sistema e um condensador de allihn 24/40 de 500 mm para possibilitar o refluxo do ácido em evaporação. A figura 2 (a e b) mostra a aparelhagem utilizada.

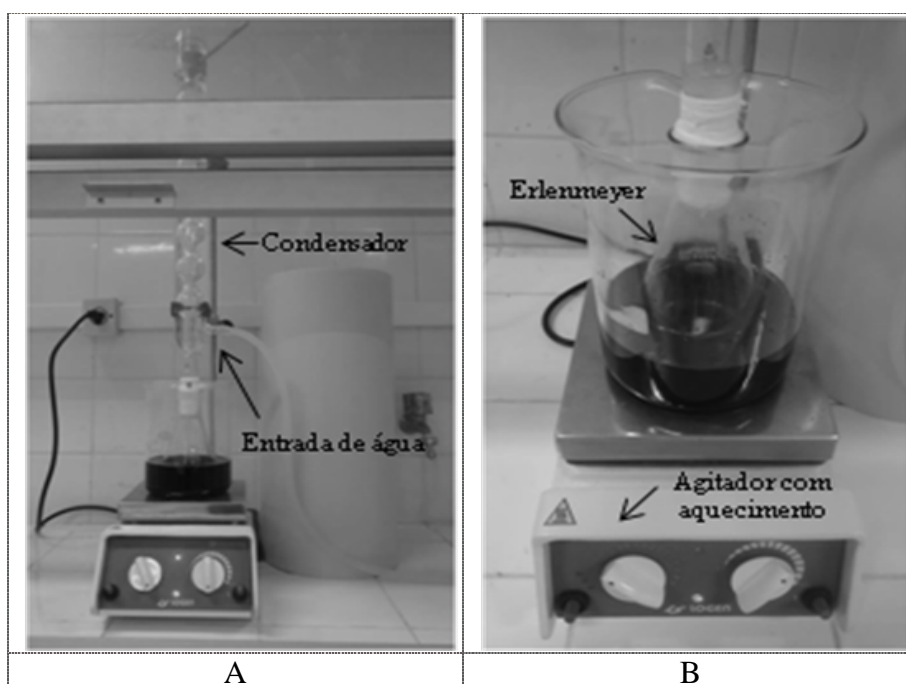


Figura 2 (a e b) - Aparelhagem utilizada nos testes de lixiviação.

Finalizado cada teste de lixiviação a polpa era resfriada em um banho com água em temperatura ambiente 25°C, aguardando a sedimentação para auxiliar o processo de separação sólido/líquido através de filtragem. Um compressor/aspirador Fanem mod. 089/cal foi utilizado na etapa de filtragem, acoplado a um kitasato, um filtro cerâmico e papel filtro. O sólido retido no papel filtro era colocado em estufa durante 24 horas com temperatura de aproximadamente 110°C para retirada da umidade, pesagem da massa retida e análise de composição química por FRX.

## 19. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A composição química do pré-concentrado de scheelita é apresentada na tabela II.

Tabela II - Composição química do pré-concentrado.

CaO	51,41%
SiO <sub>2</sub>	21,53%
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,96%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,48%
MgO	2,12%
WO <sub>3</sub>	0,76%
TiO <sub>2</sub>	0,68%
K <sub>2</sub> O	0,65%
MnO	0,62%
Outros	2,40%

Óxido de cálcio (CaO) e dióxido de silício (SiO<sub>2</sub>) são os compostos mais abundantes na amostra. A composição mineralógica de caráter qualitativo identificou os minerais: calcita, quartzo, albita, biotita, anortita, epídoto e grossulária.

O resultado da análise de granulometria apresentado na figura 3 mostra que mais de 62% do pré-concentrado de scheelita está acima de 0,149 mm.

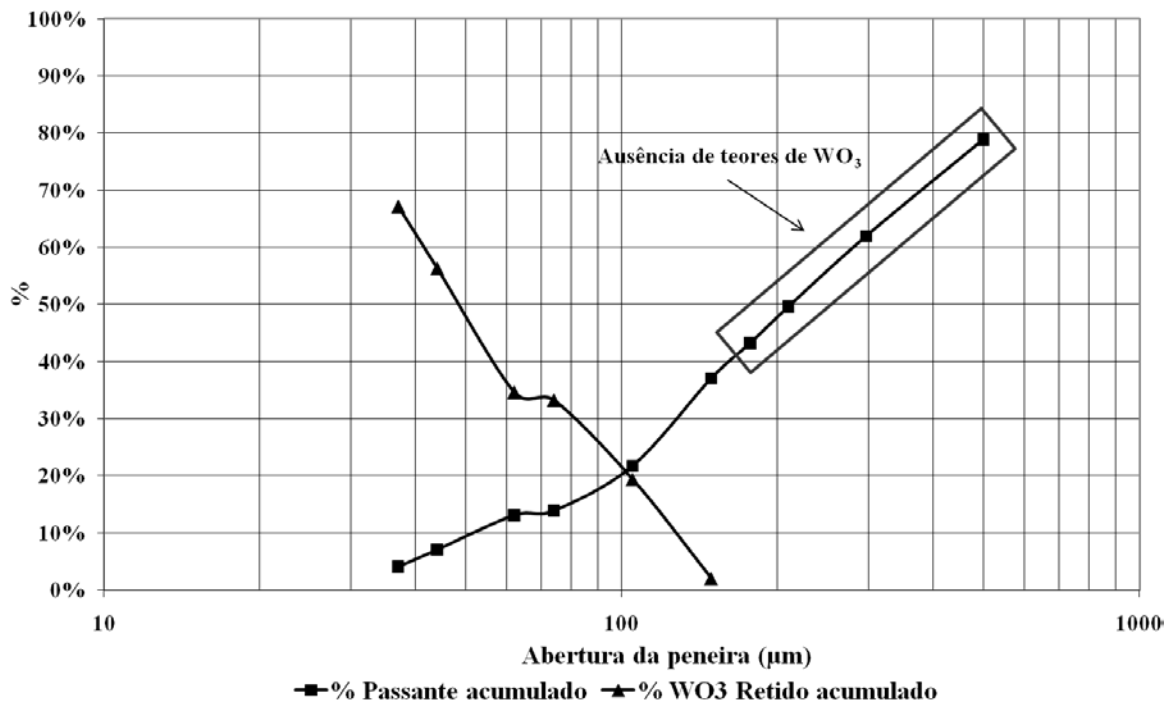


Figura 3 - Análise granulométrica do pré-concentrado de scheelita e distribuição dos teores de WO<sub>3</sub>.

A figura 3 mostra a distribuição dos teores de  $WO_3$  retidos acumulados através da análise de composição química por fração. Este resultado permitiu reduzir em aproximadamente 57% a massa do pré-concentrado de scheelita, indicando a necessidade de um corte através da classificação por peneira de 0,177 mm. O pré-concentrado de scheelita classificado com granulometria abaixo de 0,177 mm, teve sua composição química determinada e seguiu a rota de lixiviação.

Teores de 4,35% de  $WO_3$  foram detectados na fração abaixo de 0,037 mm.

A tabela III mostra o resultado da composição química da amostra classificada com tamanho de partícula abaixo de 0,177 mm.

Tabela III - Composição química (- 0,177 mm).

CaO	47,17
SiO <sub>2</sub>	23,20
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,98
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,12
MgO	2,78
WO <sub>3</sub>	1,25
K <sub>2</sub> O	1,09
TiO <sub>2</sub>	1,08
Outros	1,33

A classificação reduziu o teor de CaO em um pouco mais de 8%, mas aumentou os teores de SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; o teor de  $WO_3$  aumentou em aproximadamente 67%, ou seja, a classificação foi relevante para seguir a rota de lixiviação.

A tabela IV traz os resultados dos testes de lixiviação, contendo dados sobre a decomposição do óxido de cálcio (CaO) e o consumo de massa, os dados foram obtidos através da análise de composição química (FRX) nos sólidos resultantes da separação sólido/líquido e o consumo da massa, determinado em balança de precisão antes dos testes e após a etapa de separação sólido/líquido.

Tabela IV - Dados dos testes de lixiviação.

Testes	1	2	3	4	Decomposição de CaO (%)	Consumo da massa (%)
1	-	-	-	-	31,96	13,68
2	+	-	-	-	29,35	14,02
3	-	+	-	-	69,67	33,70
4	+	+	-	-	76,87	37,70
5	-	-	+	-	29,28	14,20
6	+	-	+	-	29,32	14,40
7	-	+	+	-	72,05	37,72
8	+	+	+	-	79,64	43,55
9	-	-	-	+	61,39	26,68
10	+	-	-	+	59,20	27,37
11	-	+	-	+	68,11	34,85
12	+	+	-	+	78,72	39,37
13	-	-	+	+	59,50	26,80
14	+	-	+	+	62,70	26,30
15	-	+	+	+	79,11	39,81
16	+	+	+	+	83,08	44,21

De acordo com os resultados apresentados na tabela V, a concentração foi à variável que concedeu maior influência na decomposição do óxido de cálcio, seguida pela proporção

sólido/líquido, proporcionando valores de decomposição de até 83,08% e consumo da massa com valor próximo a 45%.

A tabela V apresenta os resultados dos efeitos das variáveis e desvio padrão.

Tabela V - Efeitos das variáveis e desvio padrão.

Variáveis significativas	Efeitos	Variáveis não-significativas	Efeitos
<b>2 - Concentração</b>	<b>30,57</b>	<b>1 - Temperatura</b>	<b>3,48</b>
<b>4 - Proporção S/L</b>	<b>16,71</b>	<b>3 - Tempo</b>	<b>2,43</b>
<b>24 - Concentração x Excesso</b>	<b>-14,01</b>	<b>12 - Temperatura x Concentração</b>	<b>3,87</b>
		<b>13 - Temperatura x Tempo</b>	<b>0,23</b>
		<b>14 - Temperatura x Excesso</b>	<b>0,42</b>
		<b>23 - Concentração x Tempo</b>	<b>2,70</b>
		<b>34 - Tempo x Excesso</b>	<b>1,82</b>
		<b>123 - Temperatura x Conc. x Tempo</b>	<b>-1,79</b>
		<b>124 - Temperatura x Conc. x Excesso</b>	<b>-0,48</b>
		<b>134 - Temperatura x Tempo x Excesso</b>	<b>-0,54</b>
		<b>234 - Conc. x Tempo x Excesso</b>	<b>0,74</b>
		<b>1234 - Temperatura x Conc. x Tempo x Exc.</b>	<b>-1,22</b>
		<b>Desvio Padrão</b>	<b>2,03</b>

Os cálculos dos efeitos do planejamento fatorial comprovam que a concentração da solução de HCl, a proporção sólido/líquido e a interação entre elas são as variáveis que concedem maior influência nos testes, isso se deve a elevada interação dessas variáveis com o pré-concentrado de scheelita. No momento do contato do pré-concentrado de scheelita com a solução de HCl uma forte efervescência ocorria (liberação de  $\text{CO}_2$ ), resultado do contato da calcita presente com o HCl, de acordo com a reação:  $\text{CaCO}_{3(s)} + 2\text{HCl}_{(aq)} \rightarrow \text{CaCl}_{2(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} + \text{CO}_{2(g)}$ .

O HCl reagiu com o baixo teor de scheelita presente de acordo com a reação:  $\text{CaWO}_{4(s)} + 2\text{HCl}_{(aq)} \rightarrow \text{CaCl}_{2(aq)} + \text{H}_2\text{WO}_{4(s)}$ .

Considerando as variáveis concentração e proporção S/L em seus níveis baixos, tempo e temperatura analisados separadamente, realizam decomposições de CaO que atingem até 31,96%.

O diagrama apresentado na figura 4 mostra que o tempo e a temperatura analisados separadamente, não promovem influências significativas de decomposição (CaO%) nos testes de lixiviação.

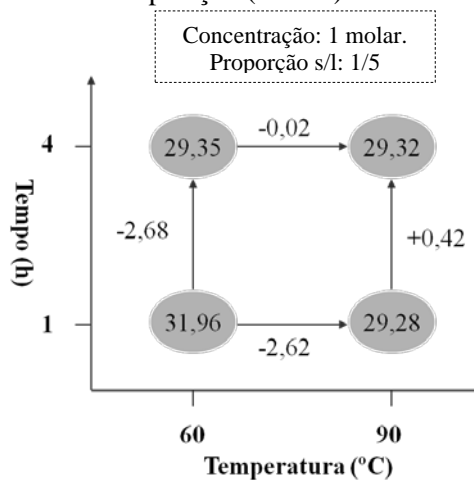


Figura 4 - Diagrama de interpretação do tempo e da temperatura nos testes de lixiviação.

#### 4. CONCLUSÕES

Os rejeitos de scheelita da mina Brejuí representam elevada importância dada à quantidade disponível e os seus teores da ordem de 0,1% de  $WO_3$ . Os teores de  $WO_3$  se concentram nas faixas inferiores a 0,074 mm, dificultando a sua recuperação pelos métodos tradicionais de concentração gravimétrica, sendo assim este apresenta uma rota alternativa para a sua recuperação.

A classificação por peneiramento em malha de 0,177 mm proporcionou ao pré-concentrado de scheelita, um aumento do teor de  $WO_3$  em aproximadamente 65% e redução de massa em aproximadamente 57%.

Os resultados dos testes de lixiviação do planejamento fatorial mostraram que a decomposição do óxido de cálcio (CaO), ocorre de maneira mais significativa com a variável concentração da solução de HCl, seguida pela proporção sólido/líquido e a interação entre as duas variáveis, atingindo um valor de decomposição de até 83,08% e consumo da massa com valor próximo a 45%.

Tempo e temperatura analisados separadamente no diagrama, realizam decomposições de CaO que atingem e 31,96%, baixa influência nos testes quando comparado com as variáveis concentração, proporção s/l e a interação entre as duas.

A solução lixiviante de HCl consome elevada quantidade de calcita presente no pré-concentrado de scheelita, reduzindo o teor de CaO e a massa do pré-concentrado.

O desvio padrão calculado foi igual a 2,03, com um nível de 95% de confiança o valor de t na tabela student com 12 graus de liberdade (12 efeitos não-significativos) é 2,179 e valor limite para significância de um efeito igual a 4,423.

#### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Fernandes, B. R. B. Concentração centrífuga aplicada aos rejeitos da Mina Brejuí. Monografia - IFRN, 2008, p. 25.

Carvalho, E. B.; Lima, R. F. S.; Petta, R. A.; Paulo, J. B. A.; Souza, L. C. Caracterização de rejeitos provenientes da usina de beneficiamento do minério da Mina Brejuí/RN. XIX Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, Recife, 2002, vol. 1, p.75.

Lassner, E. From tungsten concentrates and scrap to highly pure ammonium paratungstate (APT). International Journal of Refractory Metals & Hard Materials. vol. 13, Issues 1-3, 1995, p.43.

Kahruman, C.; Yusufoglu I. Leaching kinetics of synthetic  $CaWO_4$  in HCl solutions containing  $H_3PO_4$  as chelating agent. Hydrometallurgy, vol. 81, issues 3 - 4, March 2006, p. 182

Martins, J. P.; Moreira, A.; Costa, S. C. Leaching of synthetic scheelite by hydrochloric acid without the formation of tungstic acid. Hydrometallurgy, vol. 70, issues 1-3, July 2003, p. 133.

Paulo, J. B. A. Lixiviação alcalina de scheelita a partir de rejeitos industriais. Dissertação de Mestrado – UFMG, 1989, p. 14, 140.

#### AGRADECIMENTOS

Os autores do trabalho expressam os agradecimentos ao CNPq – FINEP, FAPERN (Projeto Fortalecimento da Estrutura de Apoio a Pesquisa para APL mineral do Rio Grande do Norte) pela concessão da bolsa de Desenvolvimento Tecnológico Industrial - DTI – 3.