

Ministério da Educação
Universidade Federal de Pernambuco
Centro de Tecnologia e Geociências
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mineral
PPGEMinas - UFPE

**APROVEITAMENTO DOS FINOS DE SCHEELITA UTILIZANDO
CONCENTRAÇÃO CENTRÍFUGA E LIXIVIAÇÃO ÁCIDA**

Por
Bruno Rodrigo Borges Fernandes

Dissertação para Obtenção do Título de Mestre em Engenharia

Recife, 2011

**APROVEITAMENTO DOS FINOS DE SCHEELITA UTILIZANDO
CONCENTRAÇÃO CENTRÍFUGA E LIXIVIAÇÃO ÁCIDA**

**Submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mineral-PPGEMinas, como
parte dos requisitos para obtenção do Título de**

**MESTRE EM ENGENHARIA MINERAL
Área de concentração: Minerais e Rochas Industriais**

Por

**Bruno Rodrigo Borges Fernandes
Tecnólogo em Materiais**

Recife, 2011

Catálogo na fonte
Bibliotecária: Rosineide Mesquita Gonçalves Luz / CRB4-1361 (BCTG)

F363a Fernandes, Bruno Rodrigo Borges.
Aproveitamento dos finos de Scheelita utilizando concentração centrífuga e lixiviação ácida / Bruno Rodrigo Borges Fernandes. – Recife: O Autor, 2011.
v, 88f., il., figs., gráfs., tabs.

Orientador: Prof. Dr.Áureo Octávio Del Vecchio Machado.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco.
CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mineral - PPGEMinas, 2011.

Inclui Referências Bibliográficas e Anexo.

1. Engenharia Mineral. 2. Scheelita. 3. Scheelita - Rejeito. 4. Concentração Centrífuga. 5. Lixiviação. 6. Planejamento Fatorial. II. Machado, Áureo Octávio Del Vecchio (Orientador). II. Título.

622.35 CDD (22.ed)

UFPE/BCTG-269/2011



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MINERAL

PARECER DA COMISSÃO EXAMINADORA

DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE

BRUNO RODRIGO BORGES FERNANDES

**“APROVEITAMENTO DOS FINOS DE SCHEELITA UTILIZANDO
CONCENTRAÇÃO CENTRÍFUGA E LIXIVIAÇÃO ÁCIDA”.**

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: MINERAIS E ROCHAS INDUSTRIAIS

A comissão examinadora composta pelos professores abaixo, sob a presidência do Dr. Aureo Octávio Del-Vecchio Machado.

BRUNO RODRIGO BORGES FERNANDES, Aprovado.

Recife, 9 de Setembro de 2011.

Dr. AUREO OCTÁVIO DEL-VECCHIO MACHADO

Orientador (UFPE)

Dr. JOÃO BOSCO DE ARAÚJO PAULO

Examinador Externo (UFERN)

Dr. CARLOS ADOLPHO MAGALHÃES BALTAR

Examinador Interno (UFPE)

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração em Minerais e Rochas Industriais e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof. Dr. Áureo Octávio Del Vecchio Machado
DEMINAS/PPGEMinas/UFPE

Banca Examinadora:

Prof. Dr. João Bosco de Araújo de Paulo
DEQ/PPgEQ/UFRN

Prof. Dr. Carlos Adolpho Magalhães Baltar
DEMINAS/PPGEMinas/UFPE

Coordenador do PPGEMinas:

Prof. Dr. Eldemar de Albuquerque Menor
Departamento de Engenharia de Minas, UFPE

Recife, 2011

AGRADECIMENTOS

Ao professor e orientador Áureo Octávio Del Vecchio Machado, pela orientação, dedicação, conselhos, ensinamentos e principalmente pela paciência, que foram fatores que contribuíram para o meu crescimento profissional e pessoal, muito obrigado professor.

Ao professor José Yvan Pereira Leite, por seu constante incentivo em todos os momentos e orientação no ambiente do Laboratório de Processamento Mineral e Resíduo do IFRN.

À Universidade Federal de Pernambuco (UFPE) e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mineral (PPGEMinas) da UFPE, pela exemplar dedicação do corpo docente e indiscutível qualidade do ensino.

Ao professor Carlos Adolpho Magalhães Baltar, pelas suas orientações, exemplo de vida, incentivos e pelas excelentes aulas na disciplina de flotação aplicada aos minerais industriais.

Ao professor e coordenador do PPGEMinas Júlio César, que depositou confiança em todos os discentes do mestrado.

À secretária do PPGEMinas Voleide Barros, que sempre foi muito atenciosa, carinhosa e companheira dos discentes.

À secretária Edna Araújo do departamento de engenharia de minas da UFPE, pela atenção, ajuda e comprometimento.

Pela infraestrutura do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Norte (IFRN).

Ao meu mestre Manoel Fernandes, pelo exemplo de educação, constantes incentivos e conselhos. Amo você meu “velhinho”.

Às minhas mães Regina Lúcia e Auriana Mendes, pelo carinho, educação e incentivos.

À minha noiva Patrícia Santos, que em todos os momentos me deu amor, carinho, incentivo e me fez persistir na realização dos meus desejos. Amo você.

Aos amigos João Paulo e Moacir Veras, pelo companheirismo, amizade, incentivos e parcerias no mestrado e no ambiente do Laboratório de Processamento Mineral e de Resíduo do IFRN.

Às amigas Lídia Dely e Viviane Pinheiro, pelo companheirismo, amizade e parcerias no mestrado e no ambiente do Laboratório de Processamento Mineral e de Resíduo do IFRN.

Ao CNPq, Finep e Fapern, pela concessão da bolsa DTI - III no período do mestrado e pelo apoio nas atividades eventos que participei.

Aos membros da banca prof. Carlos Baltar e prof. João Bosco, pela avaliação do trabalho, sugestões e colaborações.

Agradeço a Deus por todos os acontecimentos em minha vida, pela sua orientação e por me guiar para seguir ultrapassando as barreiras da vida e perseverar.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	I
LISTA DE TABELAS	III
RESUMO	IV
ABSTRACT	V
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1 SCHEELITA	3
2.1.1 Propriedades físicas	3
2.1.2 Geologia	4
2.1.3 Exploração.....	4
2.2 USOS E FUNÇÕES DO TUNGSTÊNIO	5
2.2.1 Oferta mundial de minérios de tungstênio.....	5
2.3 PRODUÇÃO INTERNA DO BRASIL.....	6
2.4 CONSUMO BRASILEIRO.....	7
2.5 PREÇOS	8
2.6 PERSPECTIVAS.....	10
2.7 PROVÍNCIA SCHEELITÍFERA DO SERIDÓ.....	11
2.8 MINA BREJUÍ.....	12
2.9 BENEFICIAMENTO DE SCHEELITA	14
2.9.1 Equipamentos	19
2.9.1.1 Jigue.....	19
2.9.1.2 Mesa vibratória	20
2.10 METALURGIA EXTRATIVA.....	22
2.11 HIDROMETALURGIA	22
2.12 ASPECTOS TERMODINÂMICOS E CINÉTICOS DE LIXIVIAÇÃO	26
2.13 HIDROMETALURGIA E MEIO-AMBIENTE	28
2.14 AGENTES LIXIVIANTEs	29
2.15 LIXIVIAÇÃO DE SCHEELITA.....	30
3. METODOLOGIA.....	39
3.1 COMPOSIÇÃO QUÍMICA	43
3.2 COMPOSIÇÃO MINERALÓGICA	44

3.3 GRANULOMETRIA	45
3.4 PLANEJAMENTO FATORIAL.....	47
3.5 TESTES DE LIXIVIAÇÃO	51
3.6 SEPARAÇÃO SÓLIDO-LÍQUIDO	53
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	54
4.1 COMPOSIÇÃO QUÍMICA E MINERALÓGICA DO PRÉ-CONCENTRADO	54
4.2 GRANULOMETRIA	56
4.3 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO PRÉ-CONCENTRADO COM FRAÇÃO (177 µm) .	59
4.4 PLANEJAMENTO FATORIAL E TESTES DE LIXIVIAÇÃO	60
5. CONCLUSÕES	66
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	68
REFERÊNCIAS	69
ANEXO 1 - Tabela de distribuição <i>t</i> de Student	75

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Localização geográfica de Currais Novos.	12
Figura 2 - Faixa operacional simplificada dos equipamentos de concentração gravítica (Burt, 1984, apud Lins <i>et al</i> , 1992).	15
Figura 3 - Fluxograma simplificado da Mineração Acauã (Mina Barra Verde) (DNPM, 1984).	16
Figura 4 - Fluxograma de beneficiamento da Mina Brejuí (Leite <i>et al</i> , 2007).	17
Figura 5 - Fluxograma de beneficiamento da Mina Bodó (Leite <i>et al</i> , 2007).	18
Figura 6 - Pilha de rejeito da mina Brejuí.	18
Figura 7 - Jigue Denver da Mina Brejuí.	20
Figura 8 - Vista frontal (a) e faixas de concentrações sob a mesa (b).	21
Figura 9 - Fluxograma genérico do processo hidrometalúrgico (Ciminelli, 2007).	24
Figura 10 - Estágios do processo de lixiviação (Jackson, 1986).	27
Figura 11 - Fluxograma do processo clássico (Lassner e Schubert, 1999).	31
Figura 12 - Influência da temperatura e concentração de HCl na lixiviação com HCl (Martins, 1983).	32
Figura 13 - Influência da temperatura e concentração na lixiviação com HCl (Martins, 1983).	33
Figura 14 - Influência da concentração de EDTA na lixiviação de rejeitos de scheelita (Paulo, 1989).	34
Figura 15 - Fluxograma do processamento do APT (Gaur, 2006).	35
Figura 16 - Influência do tempo e concentração de Na ₂ CO ₃ na % de extração de WO ₃ (Martins, 1983).	36
Figura 17 - Fluxograma com técnicas hidrometalúrgicas para obtenção do tungstênio (Martins <i>et al</i> , 2003).	38
Figura 18 - Etapas do quarteamento (Fernandes, 2008).	39
Figura 19 - Concentrador centrífugo Falcon SB-40 (Fernandes, 2008).	40
Figura 20 - Recuperação metalúrgica em função da variação da intensidade do campo gravítico (Nº de G) (Fernandes, 2008).	41
Figura 21 - Recuperação metalúrgica em função da variação da pressão de fluidização do sistema (Fernandes, 2008).	41
Figura 22 - Fluxograma com as etapas desenvolvidas (Fernandes, 2008).	42

Figura 23 - Fluxograma com as etapas realizadas com o pré-concentrado de scheelita.	43
Figura 24 - Espectrômetro de fluorescência de raios-x utilizado na análise química.	44
Figura 25- Difratorômetro de raios-x utilizado na análise mineralógica.	45
Figura 26 - Série de peneiras e balança de precisão.	46
Figura 27 - Agitador de peneiras utilizado na classificação do pré-concentrado.	47
Figura 28 - Equipamentos e vidrarias utilizados nos testes de lixiviação.	51
Figura 29 - Aparelhagem utilizada na separação sólido-líquido da polpa.	53
Figura 30 - Difratorograma de raios-x do pré-concentrado de scheelita.	55
Figura 31 - Distribuição granulométrica do pré-concentrado de scheelita obtido no concentrador centrífugo Falcon.	56
Figura 32 - Relação da análise granulométrica e teores de WO_3	58
Figura 33 - Análise por meio de gráfico normal.	63

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades físicas dos minerais de tungstênio e composições (Fonte: Dana, 1974).....	3
Tabela 2 - Principais países detentores das reservas e produções mundiais (Fonte: Cano, 2010).....	6
Tabela 3 - Estatísticas brasileiras (Fonte: Cano, 2010).....	8
Tabela 4 - Preço médio do concentrado de tungstênio (Fonte: Cano <i>et al</i> , 2009).....	9
Tabela 5 - Metais obtidos através da lixiviação nos minérios (Fonte: Ciminelli, 2007).....	25
Tabela 6 - Agentes de lixiviação comumente utilizados (Fonte: Habashi, 1993).....	29
Tabela 7 - Variáveis e níveis dos testes de lixiviação.	48
Tabela 8 - Matriz de planejamento fatorial 2 ⁴	49
Tabela 9 - Coeficientes de contraste.....	50
Tabela 10 - Composição química do pré-concentrado.....	54
Tabela 11 - Distribuição dos teores de WO ₃ nas frações granulométricas.	57
Tabela 12 - Composição química do pré-concentrado da fração menor do que 177 µm.....	59
Tabela 13 - Resultados dos testes de lixiviação.	60
Tabela 14 - Efeitos calculados para o planejamento fatorial 2 ⁴	62

RESUMO

A scheelita é dos poucos minerais portadores do metal tungstênio que apresenta viabilidade econômica para sua exploração. No Brasil ocorre no Seridó, região localizada no sertão do Nordeste brasileiro. A Mineração Tomaz Salustino - Mina Brejuí, localizada no município de Currais Novos/RN, explorou o minério de scheelita desde a década de 40 até enfrentar o período de crise na década de 80, devido à falta de competitividade com o mercado chinês, paralisando suas atividades no ano de 1997. Desde o período de instalação da mina, os métodos e equipamentos rudimentares utilizados não favoreciam o tratamento adequado dos finos de scheelita, gerando um rejeito com quantidades significativas de scheelita e acumuladas por décadas na empresa. O trabalho em questão teve por objetivo o aproveitamento dos finos de scheelita da Mina Brejuí, aliando métodos de concentração centrífuga com métodos hidrometalúrgicos. A amostra foi coletada na pilha de rejeito da empresa e submetida a um estudo com concentrador centrífugo Falcon, o pré-concentrado obtido no estudo foi submetido a etapas de homogeneização/quarteamento, análise de composição química e mineralógica, granulometria por via úmida, análise de composição química por fração granulométrica para identificar a distribuição do WO_3 , classificação do pré-concentrado em peneira de $177 \mu\text{m}$, análise química da fração abaixo de $80 \mu\text{m}$, e aplicação de lixiviação com ácido clorídrico (HCl). Os testes de lixiviação foram realizados com auxílio de um planejamento fatorial 2^4 , usando as variáveis: concentração da solução de HCl, tempo de reação, temperatura do sistema e a proporção sólido/líquido. As amostras resultantes dos testes foram submetidas ao processo de separação sólido/líquido por filtragem e por fim analisadas as composições químicas dos sólidos. Os testes de lixiviação mostraram que a concentração de HCl é a variável que proporciona maior influência nos resultados, tempo de reação e temperatura também proporcionam influência nos testes. Decomposições de scheelita de até 90,18% sob forma de WO_3 foram alcançadas.

Palavras-chave: scheelita, rejeito, concentração centrífuga, lixiviação, planejamento fatorial 2^4 .

ABSTRACT

Scheelite is one of few carrying minerals of metals tungsten economically viable for exploitation. At Brazil it occurs at Seridó region, localized at Brazilian inland northeast. Tomaz Salustino Mining – Brejui mine, at Currais Novos/RN city, start the ore exploitation in 1940's until the 80's crises due the non competitively with chinese market, stopping their activities in 1997. Since the mining opening the rudimentary processes and equipment don't favored the fine size particles ore treatment, generating tailings with large amounts of scheelite staked a long of decades. This work aimed take good use of fine size particle of scheelite at Brejui mine, using centrifugal concentration technics allied with hydrometallurgical route. A sample were collected at tailings heap and submitted to Falcon centrifugal concentrator, the pre-concentrate obtained was submitted to homogenization/quartering, chemical and mineralogical determination, humid size determination, chemical determination at size fractions to determine the WO_3 distribution, 80 # (177 μm) cut, chemical analysis at minus 80 # fraction and leaching with chloride acid (HCl). Leaching tests were realized using factorial planning 2^4 , using the following variables: chloride acid solution concentration, reaction time, system temperature and solid/liquid proportion. The resultant samples were submitted to filtration solid/liquid separation and the solids were submitted to chemical analyses. The leaching tests showed that HCl concentration is a variable that influences most the tests, however the reaction time and temperature also influence in the tests. Scheelite decomposition of 90,18% at WO_3 form was achieved.

Keywords: scheelite, waste, centrifugal concentration, leaching, 2^4 factorial planning.

1. INTRODUÇÃO

O Sertão nordestino do Brasil foi representado mundialmente por décadas pela maior exportadora de scheelita do hemisfério sul, a mineração Tomaz Salustino (Mina Brejuí), localizada no município de Currais Novos no estado do Rio Grande do Norte.

A importância da mineração de scheelita no município é ligada a um ciclo econômico de crescimento da cidade. O progresso da cidade foi notado através da construção do Hotel Tungstênio, criação de um posto de puericultura, emissora de rádio, cinema, estádio de futebol, hospital, colégios e casa do idoso.

O surgimento da mina Brejuí aconteceu na década de 40 e, devido ao seu sucesso, no mesmo período diversas minerações de scheelita foram criadas no município. A partir da década de 80 ocorreu o declínio dessas minerações, provocado pela oscilação dos preços do concentrado de scheelita no mercado internacional. A reação do mercado internacional de scheelita veio a partir do ano de 2004 com a retomada das atividades de algumas minerações de scheelita no Brasil.

Na exploração de scheelita no Rio Grande do Norte foram geradas elevadas quantidades de rejeito do processo. No caso da mina Brejuí desde o início das atividades até a paralisação, o rejeito corresponde aproximadamente a 3.110.400 toneladas (Carvalho *et al*, 2002). Os equipamentos utilizados (jig e mesa vibratória) na etapa de concentração gravítica do minério, não são eficientes no beneficiamento dos finos de scheelita, ou seja, no rejeito existe uma quantidade significativa de scheelita não aproveitada.

O trabalho tem por objetivo a recuperação dos finos de scheelita contidos no rejeito da Mina Brejuí, aliando métodos de concentração centrífuga com métodos hidrometalúrgicos.

Um concentrador centrífugo Falcon foi utilizado na realização de uma pré-concentração no rejeito que partiu de um teor de 0,11% de WO_3 e atingiu teores de aproximadamente 0,8% de WO_3 (Fernandes, 2008).

Com a utilização do concentrador centrífugo foi gerado um pré-concentrado que foi homogeneizado/quarteado e submetido às etapas de caracterização (composição química por FRX, composição mineralógica por DRX, análise granulométrica a úmido e composição química por fração) e a aplicação de técnica hidrometalúrgica através de uma lixiviação com ácido clorídrico (HCl).

O aumento progressivo do esgotamento dos depósitos minerais tem forçado o setor mineral a recuperar minérios mais complexos, de mais baixos teores e rejeitos, a hidrometalurgia é um processo de extração de metais que se encaixa na necessidade de tratar esses tipos de materiais.

O reprocessamento dos rejeitos de scheelita da mina Brejuí na região de Currais Novos constitui-se em uma tentativa de resolução de um antigo problema ambiental, acumulado ao longo de décadas pela exploração do minério.

Os testes de lixiviação seguiram uma rota de planejamento fatorial 2^4 , essa ferramenta é utilizada quando se tem uma quantidade elevada de variáveis a serem estudadas. As variáveis dos testes foram a temperatura do sistema, a concentração da solução de HCl, o tempo de reação e a proporção sólido/líquido.

É importante levar em consideração a existência de elevada quantidade de calcita contida nesses rejeitos, mineral industrial com ampla aplicação na indústria de cimento, na produção cal virgem, indústria de papel, na indústria de vidro, cerâmica e etc.

A Mina Brejuí procura parceiros para explorar seu rico potencial mineral em calcário cujas reservas foram avaliadas, em 2002, em 88 milhões toneladas, segundo dados do sítio da empresa.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 SCHEELITA

O mineral scheelita pertence à classe dos tungstatos e especificamente é um tungstato de cálcio com composição: CaWO_4 (CaO 19,4% e WO_3 80,6%), onde usualmente o molibdênio está presente substituindo parcialmente o tungstênio, o nome scheelita foi dado em homenagem ao descobridor do tungstênio, Honors Karl Wilhelm Scheele. Reconhece-se a scheelita por sua elevada densidade relativa e sua forma cristalina (Dana, 1974).

2.1.1 Propriedades físicas

A scheelita apresenta clivagem {011}; brilho vítreo a adamantino; cor: branco, amarelo, verde, castanho; translúcida, alguns espécimes são transparentes. Uma característica bastante marcante é que a maioria dos tipos de scheelitas fluorescem quando submetidas a equipamentos portáteis de radiação ultravioleta (mineralights). (Dana, 1974).

O metal tungstênio pode ser encontrado em alguns minerais, levando como base o fator econômico, a viabilidade de obter esse metal se resume a cinco minerais, são eles: scheelita (CaWO_4); wolframita ($(\text{FeMn})\text{WO}_4$); ferberita (FeWO_4); huebnerita (MnWO_4); e powelita ($\text{Ca}(\text{MoW})\text{O}_4$). Na tabela 1 são apresentados os minerais de tungstênio, as composições e algumas de suas propriedades físicas.

Tabela 1 - Propriedades físicas dos minerais de tungstênio e composições (Fonte: Dana, 1974).

MINERAL	COMPOSIÇÃO	SISTEMA CRISTALINO	DENSIDADE RELATIVA	DUREZA (MOHS)
Scheelita	CaWO_4	Tetragonal	5,9 - 6,1	4½-5
Wolframita	$(\text{Fe,Mn})\text{WO}_4$	Monoclínico	7 - 7,5	5-5½
Ferberita	FeWO_4	Monoclínico	7 - 7,5	5
Huebnerita	MnWO_4	Monoclínico	7	5
Powelita	CaMoO_4	Tetragonal	4,23	3½-4

2.1.2 Geologia

A scheelita é encontrada nos pegmatitos graníticos, nos depósitos metamórficos de contato e nos filões de minérios de alta temperatura que estão associados com rochas graníticas, podendo ainda ser associada com a cassiterita, fluorita, topázio, apatita, molibdenita e wolframita (Dana, 1974).

No Brasil dado à proximidade entre algumas minas de scheelita no estado do Rio Grande do Norte, os corpos mineralizados possuem basicamente as mesmas características geológicas. As jazidas de scheelita estão associadas a rochas de natureza piroxeníticas, calcossilicática e anfibólicas Legrand (1980), apud (Paulo, 1989).

Na faixa dobrada do Seridó (Rio Grande do Norte), as principais mineralizações de scheelita, conhecidas sob as denominações Brejuí, Barra Verde, Boca de Lage e Bodó, estão associadas aos escarnitos da formação jucurutu, do proterozóico médio. Os escarnitos e a scheelita ocorrem, principalmente, no contato mármore/metassedimentos e mármore/rochas intrusivas, no interior dos paragneisses. Os sulfetos associados são, essencialmente, molibdenita, pirita, calcopirita e bornita e os minerais acessórios são a magnetita, o bismuto nativo e a bismutinita (Dardenne e Schobbenhaus, 2003).

2.1.3 Exploração

Na mineração de scheelita no Brasil os métodos utilizados abrangem métodos primitivos à mecanizados, onde a produção é proveniente de minas subterrâneas que utilizam de lavras do tipo: câmaras e pilares, frentes com armazenamento, frentes abertas e algumas variações destes métodos.

Os minérios de scheelita são facilmente identificados com a utilização de emissores de radiação ultravioleta (mineralights) uma vez que, a scheelita apresenta alta sensibilidade de resposta a essa radiação. Atualmente a Mina Brejuí localizada em Currais Novos/RN é a maior mina subterrânea de scheelita da América do Sul.

2.2 USOS E FUNÇÕES DO TUNGSTÊNIO

O tungstênio é um metal que apresenta alta resistência ao calor, alto ponto de fusão (3419° C), dureza elevada, pesado (peso específico igual a 19,3), elevada resistência à corrosão, bom condutor de eletricidade e calor e possui baixo coeficiente de expansão térmica.

O metal tungstênio é usado como componente para endurecimento na manufatura do aço de ferramenta de alta velocidade, válvulas, molas, indústria bélica, formões, limas e etc. Mediante a metalurgia do pó, fabricam-se produtos de metal puro.

É um importante metal refratário utilizado na fabricação de componentes de fontes luminosas (Eichelbronner, 1998). O tungstênio também é usado na fabricação de superliga de metais duros (carboneto cimentado) e de catalisadores (Lassner e Schubert, 1999).

A sucata de tungstênio também pode ser considerada um produto de tungstênio, porque é um insumo bastante utilizado na indústria de transformação atual (através da reciclagem é possível obter diversos produtos). Os potenciais substitutos do tungstênio são: carboneto de molibdênio e carbeto de titânio, cerâmica, ferramentas diamantadas e ferramentas revestidas com alumina. Ele permanece insubstituível para filamentos de lâmpadas incandescentes, halógenas, fluorescentes, ou eletrodos, além de sua aplicação bélica, que ainda não encontraram um substituto satisfatório (Cano *et al*, 2009).

2.2.1 Oferta mundial de minérios de tungstênio

A oscilação dos preços do tungstênio e seus metais substitutos são fatores relevantes da oferta mundial. Com isso, o governo chinês que possui mais de 60% deste recurso mineral, tem determinado a dinâmica de mercado do tungstênio. A China é o país que mais importa, produz e consome tungstênio no mundo (Cano, 2010).

Nos últimos anos, o aumento da demanda mundial por tungstênio fez com que o governo chinês adotasse medidas para controlar a produção e limitar a exportação para assegurar a manutenção de seus recursos naturais. No entanto, a crise financeira internacional inverteu a tendência de alta dos preços do tungstênio, desmotivando a produção dos países detentores deste bem mineral, como Rússia, Canadá e os Estados Unidos (Cano, 2010).

Diante da redução da produção mundial o governo chinês alterou sua estratégia de contenção da produção para ajudar os produtores locais e atender a sua própria demanda. Assim, em 2009, a produção total de tungstênio sofreu pequeno incremento, pois apenas a China aumentou sua produção (Cano, 2010). A tabela 2 mostra os países detentores das reservas e produções mundiais.

Tabela 2 - Principais países detentores das reservas e produções mundiais (Fonte: Cano, 2010).

Discriminação	Reservas ^(t)	Produção ^(t)		
		2008 ^(r)	2009 ^(e)	(%)
Países	2009	2008 ^(r)	2009 ^(e)	(%)
Brasil	31.814 ⁽¹⁾	408	208	0,4
Estados Unidos	140.000	nd	nd	nd
China	1.800.000	43.500	47.000	81,0
Rússia	250.000	3.000	2.400	4,1
Canadá	110.000	2.300	2.000	3,4
Áustria	10.000	1.100	1.000	1,7
Bolívia	53.000	1.100	900	1,6
Portugal	4.200	850	850	1,5
Outros países	400.000	4.100	3.700	6,4
Total	2.799.014	55.900	58.000	100,0

Notas: (1) reservas lavrável, calculada em toneladas (W) contido; (r) revisado; (e) estimado; (nd) não disponível.

Embora seja bastante concentrada a distribuição geográfica deste recurso, em menor grandeza, outros países também possuem participação nas reservas e produções mundiais, conforme tabela 2.

2.3 PRODUÇÃO INTERNA DO BRASIL

Em 2009, a produção de tungstênio (concentrados de scheelita e wolframita) somou 365 toneladas métricas (equivalente a 208 toneladas de W contido) e registrou redução de praticamente 50% em relação ao ano anterior, refletindo o comportamento do mercado internacional. Com essa perspectiva, a empresa Shamrock Minerals do Brasil, responsável pela Mina Retiro (Currais Novos/RN), solicitou a prorrogação do início dos trabalhos de lavra, aguardando a possibilidade de valorização dos preços, que justifique o investimento proposto (Cano, 2010).

Outro fator que contribuiu negativamente foi às chuvas intensas e frequentes que ocorreram na região do Seridó, prejudicando as atividades na mineração com o risco de alagamento dos túneis e possíveis desmoronamentos.

A produção nacional compreendeu 279 toneladas métricas de concentrado de scheelita (159 t W contido, com teor médio equivalente a 75% WO_3) e 86 toneladas métricas de concentrado de wolframita (49 t W contido, com teor médio equivalente a 67% WO_3). A produção de scheelita foi resultado das minas Brejuí (52%), Boca de Lage (15%) e Barra Verde (10%), situadas no município de Currais Novos/RN. A wolframita foi extraída das minas Igarapé Manteiga e Bom Jardim, localizadas em Ariquemes/RO e São Felix Xingú/PA respectivamente.

2.4 CONSUMO BRASILEIRO

O mercado nacional consumiu aproximadamente 60% dos concentrados de tungstênio (scheelita e wolframita) produzidos. A maior demanda, praticamente 90%, foi pelo concentrado de scheelita, que possui maior teor de WO_3 . O setor metalúrgico (ferro-ligas) utilizou 80% da demanda do mercado nacional e os 20% restantes utilizado na indústria de fundição e metalurgia de não ferrosos. Os municípios de Cotia, Suzano e Araçariguama, no Estado de São Paulo, foram responsáveis por quase 100% do consumo doméstico destes concentrados (Cano, 2010).

A tabela 3 apresenta algumas estatísticas brasileiras.

Tabela 3 - Estatísticas brasileiras (Fonte: Cano, 2010).

Discriminação		Unidade	2007 (r)	2008 (r)	2009 (p)
Produção	Concentrado	(t)	959	715	365
	W Contido	(t)	537	408	208
Importação	Concentrado / W Contido	(t)	-	0,5	58
		(US\$ 10 ³ - FOB)	-	30	435
Exportação	Concentrado / W Contido	(t)	350	297	112
		(US\$ 10 ³ - FOB)	6.993	5.952	1.803
Consumo aparente ⁽¹⁾	Concentrado / W Contido	(t)	187	112	154
Preço Médio - Concentrado	Europa - London Metal Bulletin	(US\$/MTU-CIF)	165	164	150
	EUA - Platts Metals Week	(US\$/MTU-CIF)	189	184	150
	Mercado Interno	(US\$/Kg - FOB)	15	24,13	23,09
Preço Médio - FeW	Importação	(US\$/Kg - FOB)	25,88	27,24	21,78

Notas: Quantidade em t, fator de conversão para W contido: concentrado produzido x 72% WO₃ x 0,793; (1)

consumo aparente: produção + importação – exportação; (r) revisado; (p) preliminar.

2.5 PREÇOS

O preço de qualquer produto no mercado é determinado pela demanda e pela oferta. No período de grande oferta os preços tendem a baixar, como exemplo o que aconteceu nos preços do concentrado de tungstênio e seus produtos intermediários quando a China elevou a oferta mundial, atingindo o Brasil e o mundo. No início da década de 80 ocorreu uma acentuada deterioração do preço do concentrado, pois de US\$ 180/MTU em 1977, o preço caiu para US\$ 81/MTU em 1983, permanecendo desde então bastante deprimido (Braz, 2001).

A partir de fevereiro de 2001 os preços se elevaram e em agosto do mesmo ano, começaram a declinar. A tendência decrescente dos preços que começou durante o segundo semestre de 2001 e continuou até outubro de 2002, pode ser atribuída aos seguintes eventos:

- a) diminuição da procura por produtos finais resultantes do tungstênio;
- b) abrandamento da economia mundial;
- c) acúmulo de estoques por parte dos consumidores e comerciantes e,
- d) redução da demanda.

No ano de 2004, os preços atravessaram um período ascendente no mercado internacional, alguns eventos explicam tal situação (Cano *et al*, 2009):

a) rápido crescimento da demanda chinesa por superligas e aços especiais de elevada resistência;

b) a política adotada pelo governo chinês de restringir o desenvolvimento de novas minas no país, para não exaurir as reservas e, assim ter potencial para atender demandas futuras e,

c) a restrição das exportações adotada pelo governo da China, com a exigência de cotas, que aumentaram as tarifas de exportação.

Os preços da tabela 4 mostram que as medidas influenciaram a alta do preço médio do concentrado em quase 200%, nos Estados Unidos da América e praticamente 120% na Europa. Adicionalmente, o preço do paratungstato de amônia (APT), que é considerado referência para os produtos manufaturados de tungstênio, subiu cerca de 400% no mercado internacional entre 2000 a 2007 (Cano *et al*, 2009). A tabela 4 apresenta o preço médio do concentrado de tungstênio (US\$/MTU) - 1995 a 2007.

Tabela 4 - Preço médio do concentrado de tungstênio (Fonte: Cano *et al*, 2009).

ANO	ESTADOS UNIDOS	EUROPA	BRASIL
1995	62	64	61
1996	66	53	60
1997	64	47	59
1998	52	44	51
1999	47	40	27
2000	47	45	27
2001	64	65	27
2002	55	38	13
2003	50	45	15
2004	49	55	26
2005	146	123	55
2006	200	166	132
2007	189	165	147

Nota: preços correntes (US\$/MTU).

2.6 PERSPECTIVAS

O incremento da produção mundial de tungstênio depende de uma série de fatores que no geral visam à utilização do metal tungstênio, são eles:

- a) o crescimento da economia chinesa, que faz um alto consumo de produtos de tungstênio;
- b) do desempenho mundial das indústrias de automóvel, aviação e construção civil;
- c) dos produtos eletrônicos manufaturados a base de carboneto de tungstênio;
- d) fabricação de equipamentos de mineração utilizados na prospecção e perfuração de poços de óleo e gás natural;
- e) do aumento dos investimentos direcionados à aplicação em defesa militar (material bélico).

O comportamento verificado nas indústrias de concentrado de tungstênio de 1995 até 2004 foi influenciado pela queda nos preços internacionais, pelo declínio nos níveis de produção e reserva; pela falta de investimentos em prospecção e pesquisa mineral, para a descoberta de novos depósitos minerais ou reavaliação das reservas das minas conhecidas (Cano *et al*, 2009).

A partir do ano de 2004 a minerações brasileiras de scheelita e wolframita retornaram as suas atividades de produção de concentrados. Nas minerações de scheelita o impacto foi maior no período de retomada, devido à desestruturação das empresas (sucateamento dos equipamentos) e ausência de investimentos na área de pesquisa e tecnologia mineral. Nas minerações de wolframita o impacto foi menor, pois elas sempre foram exploradas de forma intermitente, no geral as minerações de scheelita e wolframita são empresas de pequeno porte e baixa tecnologia empregada.

Dessa maneira, em curto ou médio prazo a produção acontecerá enquanto for possível obter retorno lucrativo, já que as empresas produtoras do concentrado pretendem priorizar aproveitamento dos rejeitos, que podem ser considerados reservas estratégicas (Cano *et al*, 2009).

As empresas brasileiras em operação almejam expandir a produção, caso da Emprogeo que pretende expandir sua produção do concentrado de scheelita de cinco para dez toneladas/mês, planejando a reabertura de antigas minas inativas, paralisadas no decorrer da

década de 80, como Malhada Limpa e Saco dos Veados, em Currais Novos/RN, Malhada dos Angicos, em Santana do Seridó/RN e Cafuca, em Bodó/RN (Cano *et al*, 2009).

A mineração Tomaz Salustino, tem planos de ampliar a atual capacidade da usina de beneficiamento aumentando a produção da mina de dez para quinze toneladas de concentrado/mês, priorizando a recuperação de scheelita dos finos contidos no rejeito do tipo “lama”, remanescentes das operações de lavra e beneficiamento do minério de scheelita da mina Brejuí (Cano *et al*, 2009).

A Verena Mineração pesquisa a mina do Bonfim em Lajes-RN, onde a scheelita é associada ao ouro e bismuto, sendo o primeiro caso no Estado de descoberta da mineralização aurífera em skarns ou rochas calcossilicáticas. A empresa Sebastião Campos de Melo planeja reabrir a mina Porta D’água, em Cerro Corá-RN, com intenção de produzir duas toneladas de concentrado de scheelita/mês (Cano *et al*, 2009).

É difícil prever até quando o atual cenário mundial com o tungstênio em alta vai durar, mas o mercado interno brasileiro pode ser estimulado com melhores condições para investimento, como mudanças no regime tributário, o que proporcionaria um aumento da produção tanto das empresas de pequeno porte e médio porte, como das cooperativas regidas pela permissão de lavra garimpeira (Cano *et al*, 2009).

Dadas as melhores condições de investimento no mercado interno, novas empresas podem surgir para pesquisar e explorar os minérios de tungstênio.

Outra possibilidade para que não ocorra o fechamento das empresas brasileiras caso ocorra uma nova crise, é a produção de um produto para a indústria de transformação, aonde as minerações de scheelita e wolframita não iriam apenas direcionar para a produção de concentrados de tungstênio.

2.7 PROVÍNCIA SCHEELITÍFERA DO SERIDÓ

Nos Estados do Rio Grande do Norte e da Paraíba, encontram-se localizados os principais depósitos/ocorrências de scheelita do Brasil, sendo conhecidas cerca de 700 localidades, distribuídas numa área de aproximadamente 20.000 km², constituindo a Província scheelitífera do Seridó. A maior concentração e os mais importantes jazimentos de scheelita estão associados à faixa meta-vulcano-sedimentar ou faixa de dobramento Seridó, e, mais particularmente, à formação Jucurutu (seção inferior do grupo Seridó).

Ocorrem predominantemente nas rochas calcossilicatadas (tactitos ou skarnitos), associados aos calcários metamórficos que se encontram intercalados nos gnaisses epidotíferos. A principal zona mineralizada localiza-se próximo à cidade de Currais Novos, na estrutura Brejuí/Barra Verde, constituindo uma faixa com cerca de 4.000 m de comprimento e 400 m de largura, que se desenvolve na borda do maciço granitóide de Acará. Nesta faixa, separadas apenas por limites geográficos, localizam-se as minas Brejuí, Barra Verde, Boca de Lage, Zangarelhas e Saco dos Veados (Dantas, 2002).

2.8 MINA BREJUÍ

A Mina Brejuí/Mineração Tomaz Salustino, encontra-se localizada no município de Currais Novos/RN, cidade que apresenta uma geografia muito rica, tanto do ponto de vista histórico, social, físico, como ambiental, econômico, turístico, dentre outros.

As Coordenadas geográficas de Currais Novos são: Latitudes: $6^{\circ} 15' 39''$ Sul; Longitude: $36^{\circ} 31' 04''$ Oeste; área: 864,34 km², equivalente a 1,67% da superfície estadual; distância em relação à capital: 172 km. A figura 1 apresenta a localização geográfica da cidade de Currais Novos.

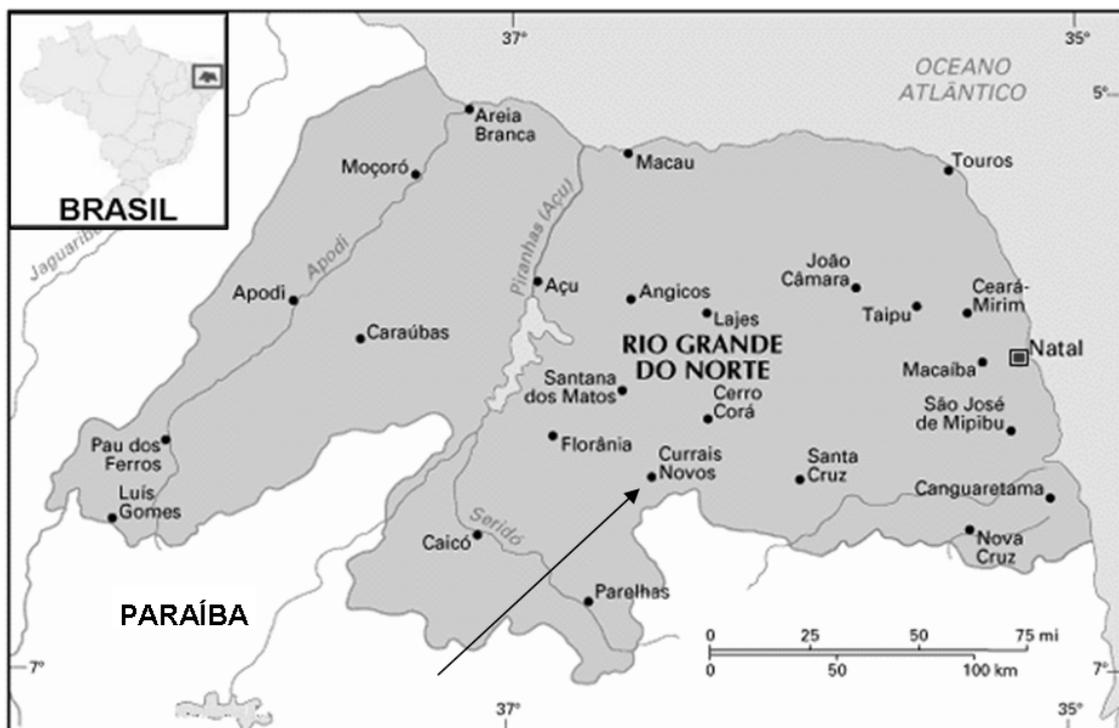


Figura 1 - Localização geográfica de Currais Novos.

A exploração teve início no ano de 1943, quando um morador da propriedade Brejuí entregou ao desembargador Tomaz Salustino Gomes de Melo dono da propriedade, cristais de scheelita, que, examinadas em laboratórios, demonstraram ser um minério de elevado teor, com a descoberta de scheelita em sua propriedade, o desembargador tomou a iniciativa de explorar o bem mineral (Andrade, 1987).

O aumento da demanda por parte dos Estados Unidos da América foi ocasionado pela segunda guerra mundial, o país necessitava de minério de tungstênio para suprir as suas necessidades bélicas, nesse período a mina Brejuí reuniu 3 mil homens trabalhando em regime de garimpagem.

Com o fim da guerra os americanos voltaram a se abastecer nos países que eram seus fornecedores tradicionais, diminuindo consideravelmente a compra de scheelita no Brasil. A produção da Mina Brejuí foi voltada para o mercado europeu. Uma nova crescente demanda por parte dos Estados Unidos da América ocorreu na década de 50, período da guerra da Coreia.

Nos período de elevado retorno econômico, Tomaz Salustino melhorou as condições de exploração da Mina Brejuí, e mecanizou a mineração, substituindo, até certo ponto, o braço humano por máquina (Andrade, 1987).

Numerosas outras minas foram também exploradas, no período áureo da demanda de scheelita, por proprietários de terras no Rio Grande do Norte, como a Barra Verde, a Bodó, a Acauã. Como as minas não se mecanizaram no período de maior rentabilidade, enfrentaram períodos de crise, sendo obrigadas a encerrar ou suspender as suas atividades. A Mina Brejuí, que somente em 1954, se constituiu em empresa com o nome de Mineração Tomaz Salustino S/A, foi à única que trabalhou ininterruptamente desde 1943, por um período de mais de 40 anos (Andrade, 1987).

Segundo dados da Mineração Tomaz Salustino, a mineração da scheelita em Currais Novos, em 54 anos (1943 -1997) de produção, gerou um faturamento superior a US\$ 300 milhões e recolhimentos de tributos e contribuições fiscais, inclusive INSS e FGTS, de cerca de US\$ 70 milhões.

A empresa foi à responsável pelo crescimento do comércio na cidade, pelo surgimento dos prestadores de serviços autônomos, pelo recolhimento de impostos, de divisas para o país com a exportação do concentrado de scheelita, instalou posto de puericultura e um hotel na cidade, passando a diversificar suas atividades.

A década de 70 foi considerada o apogeu da mineração de scheelita no Rio Grande do Norte. A partir da década de 80 ocorreu a grande crise, decorrente de uma falta de competitividade em relação ao equivalente chinês, que com grande oferta no mercado internacional fechou o mercado de exportação. Em 1990 as Minas Barra Verde e Boca de Laje paralisam suas atividades, e a mina Brejuí reduziu drasticamente sua produção.

A Mineração Tomaz Salustino S/A, uma remanescente empresa brasileira a produzir concentrado de scheelita nos últimos anos frente à crise, paralisou seus trabalhos mineiros em novembro de 1997 requerendo suspensão de lavra junto ao DNPM em 05/03/1998 (Costa, 1998).

O preço do concentrado de minério de tungstênio no mercado internacional deu sinais de mudança no ano de 2004, o concorrente chinês, em período de crescimento econômico se tornou um grande consumidor de produtos de tungstênio, e passou a controlar a oferta de tungstênio no mercado mundial. Com essa reativação no mercado, as Mina Brejuí, Barra Verde, Boca de Lage, e de garimpos diversos, retomaram suas atividades no ano de 2005 e nesse ano a Brejuí chegou a produzir cerca de 2.000 kg de concentrados de scheelita por mês.

O preço médio do concentrado de scheelita no Rio Grande do Norte, em 2005, cresceu aproximadamente 54%, aumentando o seu valor de R\$ 13,00/kg para R\$ 20,00/kg (Nesi, 2006).

A mineração Tomaz Salustino S/A recebeu beneficiamento através do programa instituído pelo governo do Estado do Rio Grande do Norte, o PROADI – Programa de Apoio ao Desenvolvimento Industrial. Esse benefício proporcionou a ampliação da unidade de extração e beneficiamento da scheelita da Mineração Tomaz Salustino S/A com capacidade de gerar mais de 200 empregos diretos e 800 indiretos.

2.9 BENEFICIAMENTO DE SCHEELITA

O processo de beneficiamento da scheelita após o processo de cominuição é realizado por equipamentos de concentração gravítica explorando as características físicas do mineral, principalmente a massa específica (densidade), onde geralmente são utilizadas as mesas vibratórias e jigues, na qual a concentração inicial é realizada por jigagem onde se concentra um material com uma maior granulometria, e o rejeito do jigue alimenta as mesas gerando o concentrado final. Estes equipamentos exploram a característica da scheelita apresentar uma elevada massa específica.

A concentração gravítica foi o primeiro método aplicado para a concentração de minérios (Agricola, 1950).

A scheelita é um mineral friável, a falta de controle na etapa de cominuição (britagem e moagem) do minério acarreta em uma geração excessiva de finos, prejudicando o processo de concentração gravítica. Os jigues e as mesas não são eficientes para tratar os finos, de tal forma que os finos não concentrados compõem o rejeito final.

A figura 2 apresenta alguns equipamentos de concentração gravítica relacionando a faixa operacional com a granulometria.

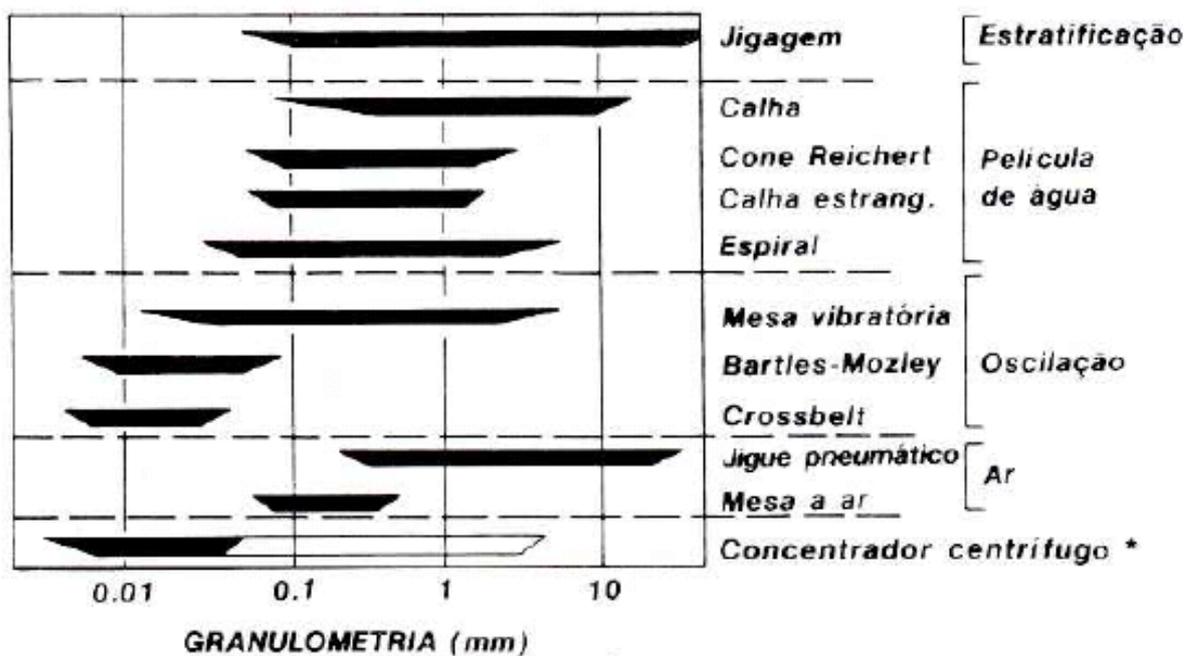


Figura 2 - Faixa operacional simplificada dos equipamentos de concentração gravítica (Burt, 1984, apud Lins *et al*, 1992).

Com base na figura 2 é possível observar uma maior eficiência dos equipamentos de concentração centrífuga em minérios de baixa granulometria, o que não ocorre com os equipamentos comumente utilizados no beneficiamento da scheelita, jigues e mesa vibratória.

O preço praticado pelo mercado chinês inviabilizou a produção nacional, levando as empresas brasileiras a reduzirem suas operações até chegar ao fechamento na década de 90. Com o grande crescimento da demanda mundial por este bem mineral, o preço foi elevado e viabilizou a reabertura dos empreendimentos mineiros associados à scheelita no Estado do RN (Leite *et al*, 2007).

Com o fim da crise no Brasil algumas das minerações de scheelita no estado do Rio grande do Norte voltaram com suas atividades, nesse processo muitos dos equipamentos que eram utilizados nas plantas de beneficiamento anteriores não estão mais presentes, devido ao sucateamento e a venda na época em que elas ficaram com suas atividades paralisadas (Leite *et al*, 2007).

Com a retomada de suas atividades, a Mineração Tomaz Salustino configurou o seguinte fluxograma do processo de beneficiamento apresentado na figura 4, bem semelhante ao da mina Bodó/RN na figura 5.

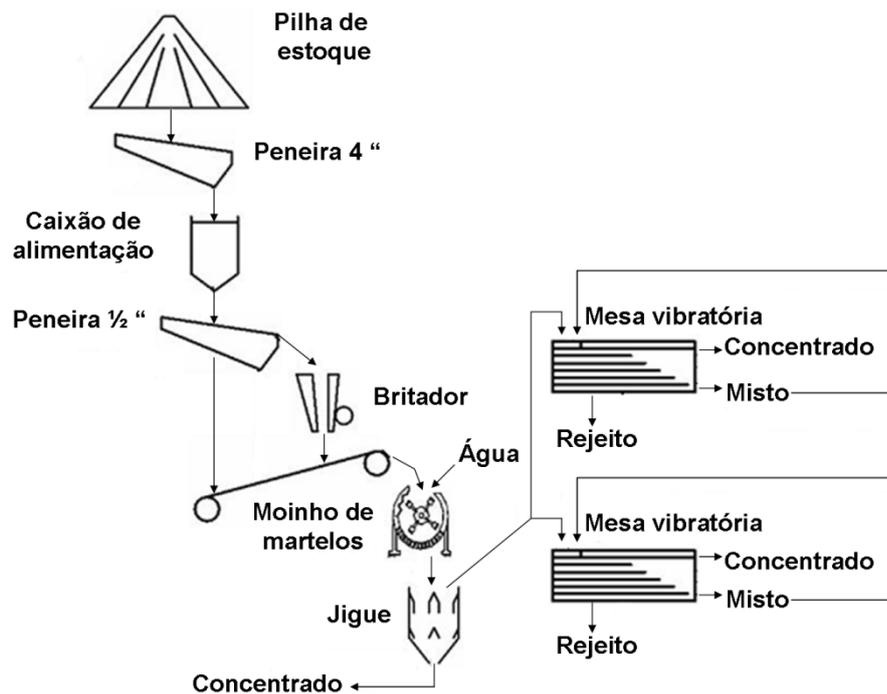


Figura 4 - Fluxograma de beneficiamento da Mina Brejuí (Leite *et al*, 2007).

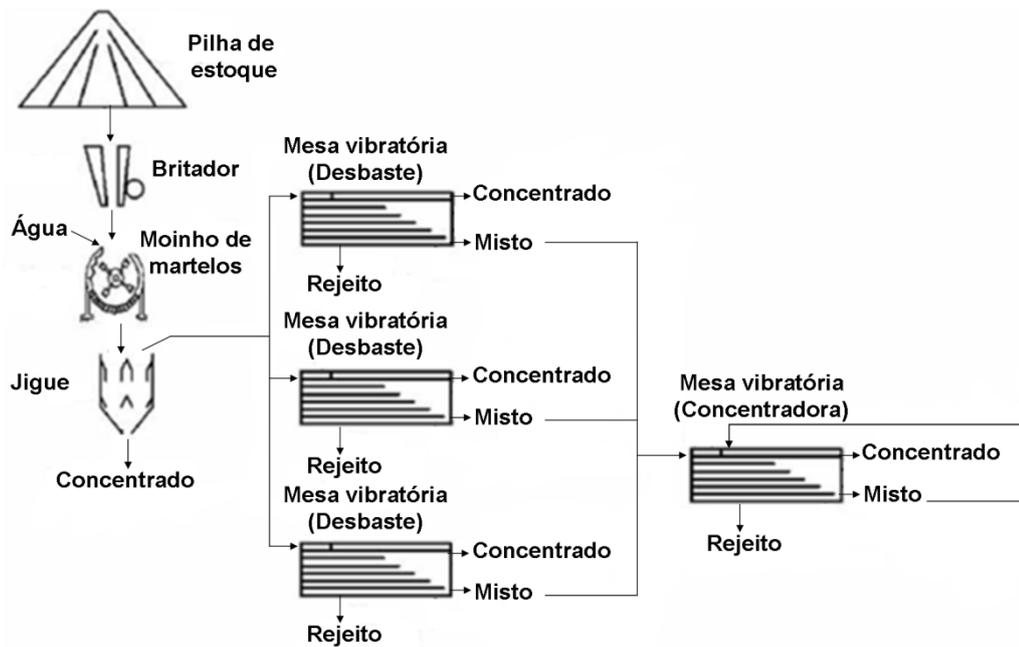


Figura 5 - Fluxograma de beneficiamento da Mina Bodó (Leite *et al*, 2007).

Desde a década de 40, os rejeitos das minerações de scheelita vêm sendo gerados apresentando ainda uma grande quantidade de scheelita (finos) que pode ser aproveitada, a partir da viabilidade técnica que venha aproveitar esse material. A figura 6 apresenta uma das pilhas de rejeito da Mina Brejuí.



Figura 6 - Pilha de rejeito da mina Brejuí.

A quantidade de rejeito das pilhas é de aproximadamente 814.080 toneladas da pilha menor e 2.296.320 toneladas da pilha maior, durante o tempo de operação até o fechamento da mina, 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).

2.9.1 Equipamentos

Os equipamentos comumente utilizados comentados anteriormente em plantas de beneficiamento de scheelita para concentrar o minério, se resumem a jigues e as mesas vibratórias. As recuperações nas plantas chegam a atingir valores entre 60 e 70%. Em alguns casos, na concentração utiliza-se flotação aliada a métodos gravimétricos.

2.9.1.1 Jigue

O processo de jigagem executa uma separação hidráulica, que consiste na repetida expansão (dilatação) e contração (compactação) vertical de um leito de partículas pelo movimento de pulsação da água. O resultado é a estratificação do leito, correspondente à separação das partículas em camadas ou estratos de densidades crescentes desde o topo até a base (Sampaio e Tavares, 2005).

Os diferentes tipos de jigues fabricados são compostos pelos mesmos elementos básicos, são eles: tanque (arca) que é dividido em duas seções principais. Uma seção tem o crivo que atua como tela de suporte (crivo) responsável pela sustentação do leito de partículas. Na outra seção as pulsações do fluido são geradas por um mecanismo de acionamento (diafragma). O equipamento é dotado de sistemas de coleta dos produtos flutuado e afundado (Sampaio e Tavares, 2005).

A figura 7 (a e b) apresenta o jigge do tipo denver da Mina Brejuí.



Figura 7 - Jigue Denver da Mina Brejuí.

2.9.1.2 Mesa vibratória

As mesas vibratórias são compostas por uma superfície plana com formato retangular, denominada de deque, onde é coberto parcialmente ou totalmente por rifles e apresenta um movimento diferencial na direção desses. Um dos parâmetros operacionais das mesas são os ângulos de inclinações, que variam geralmente em relação à horizontal na direção transversal aos rifles. A água de lavagem é distribuída pelo deque junto à alimentação, formando uma película que escoar perpendicularmente aos rifles, na direção transversal do deque (Sampaio e Tavares, 2005).

A alimentação da mesa é realizada através de um caixão alimentador localizado na extremidade da mesa. O minério se distribui pela extensão do deque como resultado da agitação produzida pelas oscilações e pelo escoamento da água de lavagem. As oscilações são empregadas de forma assimétrica, de modo a permitir o transporte diferencial das partículas no deque (Sampaio e Tavares, 2005).

Desde a sua criação até os dias atuais a mesa vibratória é um equipamento disseminado por todo o mundo e empregado há varias décadas na concentração gravítica de minérios. É um equipamento que apresenta custo operacional e manutenção mínimos, quando comparados a outros equipamentos.

A figura 8 (a e b) apresenta as mesas de concentração vibratória da Mina Brejuí em pleno funcionamento.



Figura 8 - Vista frontal (a) e faixas de concentrações sob a mesa (b).

As mesas vibratórias utilizadas na mina Brejuí operam com recuperações na ordem de 60%, podendo ainda operar em níveis de recuperação de até 85% para estes equipamentos. Essa baixa recuperação é decorrente de ajustes inadequados das variáveis operacionais das mesas, são eles: amplitude, frequência e inclinação do tablado, parâmetros esses associados à granulometria da alimentação (Leite *et al*, 2007).

Estudo realizado com os rejeitos do processo de beneficiamento da mina Brejuí, utilizando uma mesa vibratória de laboratório com ajustes otimizados (frequência, amplitude e granulometria de alimentação), apresentou resultados relevantes, comprovando que mesmo trabalhando com rejeitos, os ajustes das variáveis proporcionaram elevados teores e recuperações metalúrgicas significativas, atingindo valores de 5,83 WO_3 e 32,51% respectivamente (Santos, 2008).

2.10 METALURGIA EXTRATIVA

A metalurgia extrativa pode ser dividida em três áreas, são elas: pirometalurgia, hidrometalurgia e eletrometalurgia. Na técnica pirometalúrgica são empregadas altas temperaturas para a obtenção do metal livre na ausência soluções aquosas, diferente da hidrometalurgia onde o objetivo são as reações químicas ocorrendo a baixas e médias temperaturas, com auxílios da utilização de pressões, onde o meio é predominante aquoso. A eletrometalurgia é estudada como área separada das duas primeiras, ou parcialmente introduzida nelas, conforme a predominância das reações envolvidas, dessa forma em diferentes continentes a eletrometalurgia tem definições distintas. Na Europa, faz-se referência à obtenção de ferro-ligas em forno elétrico, como eletrometalurgia; já nas Américas, o termo eletrometalurgia é empregado, tão somente, nas operações de recuperação e refino de metais. (Villas-Bôas *et al*, 1980).

2.11 HIDROMETALURGIA

O início da técnica hidrometalúrgica pode ser referenciado para o período dos alquimistas, quando a conversão de metais comuns em ouro era realizada por eles, onde algumas dessas operações envolviam umidade, ou seja, métodos hidrometalúrgicos. Por exemplo, quando um alquimista mergulhou um pedaço de ferro em uma solução de vitríolo azul (denominação antiga do sulfato de cobre), o ferro foi coberto imediatamente por uma camada de cobre metálico (Habashi, 2005).

Esta conversão aparente de ferro em cobre é representada em termos modernos, pela equação:



Nos tempos da alquimia não se tinha conhecimento que o vitríolo azul continha o cobre (Habashi, 2005).

O nascimento da hidrometalurgia moderna data de 1887 em que dois processos importantes foram criados são eles: o processo de fabricação de cianuretos para tratar minérios de ouro, e o processo Bayer para a produção de alumina (Habashi, 2005).

O século 20 foi marcado pelo surgimento de uma grande quantidade de processos de lixiviação e recuperação, alguns deles foram colocados em prática, outros esperaram cerca de meio século, até que foram aplicados, do mesmo modo que alguns não avançaram além de uma planta piloto (Habashi, 2005).

A segunda guerra mundial proporcionou o surgimento de diversas tecnologias, dentre elas a produção de urânio que foi introduzida em conexão com o um projeto dos EUA, almejando a produção de bombas atômicas, onde ao passo que numerosas novas técnicas de repente se tornaram usadas em larga escala.

O uso do carbonato de sódio (Na_2CO_3) foi um exemplo, onde exerceu funções de reagente lixiviante, troca iônica, extração por solventes e participando na precipitação de soluções aquosas (Habashi, 2005).

Na década de 1950 a lixiviação sob pressão foi introduzida para: processar concentrados de sulfeto (processo Sherritt-Gordon); por lateritas (processo de Moa); para minério de tungstênio, bem como para a precipitação direta de metais em solução (Habashi, 2005).

Na década de 1960 ocorreu à descoberta das funções que microrganismos exerciam nos processos de lixiviação e da utilização em larga escala de pilha e lixiviação *in situ* para extração de cobre de material com baixo teor. No mesmo período ocorreu a aplicação de extração por solvente para o cobre (Habashi, 2005).

Na década de 1970, aconteceu a descoberta da ação galvânica na lixiviação de minerais sulfetados e também a recuperação de traços de urânio dos resíduos de soluções de lixiviação após precipitação do cobre, com sucata de ferro (Habashi, 2005).

Na década de 80, ocorreu um grande avanço na hidrometalurgia do ouro: ampla aplicação da tecnologia do carvão ativado, e oxidação aquosa de ouro em minérios refratários (Habashi, 2005).

Devido o crescente empobrecimento das reservas minerais, é criada a necessidade de utilização de novas técnicas para o tratamento de minérios com teor em metal, de mineralogia mais complexa ou de resíduos industriais gerados durante os processos convencionais de concentração e extração, essas questões caracterizam o nicho da utilização da técnica hidrometalúrgica.

A lixiviação é uma técnica que pode ser aplicada em diversas áreas do conhecimento (mineral, química, ecologia, agronomia e etc). Na área mineral a lixiviação é um processo de dissolução do metal de interesse de um minério ou concentrado, ou até materiais secundários (sucata e rejeitos) em geral por uma solução aquosa de agente lixiviante.

No processo de lixiviação é produzido um rejeito suficientemente livre de minerais de valor para ser descartado, e uma solução rica em metal a partir do qual os metais podem ser separados e recuperados por outras técnicas até obter um estado de pureza desejado (Jackson, 1986).

O processo hidrometalúrgico pode ser dividido em etapas, são elas: preparação, decomposição, purificação e recuperação. A primeira etapa é a preparação para a lixiviação, onde são utilizadas operações de tratamento de minérios (cominuição, classificação, concentração e separação sólido-líquido). A decomposição (lixiviação) é a etapa onde ocorre a dissolução seletiva do mineral que contém o metal objetivo do processo. A purificação tem como objetivo purificar a solução contendo o metal de interesse utilizando-se de técnicas de extração por solventes, precipitação, adsorção em carvão ativado e adsorção em resinas de troca iônica. A etapa final da recuperação do metal é alcançada através de processos de eletrorecuperação, redução por hidrogênio, cristalização entre outras (Fernandes *et al*, 2009). A figura 9 apresenta um fluxograma genérico do processo hidrometalúrgico.



Figura 9 - Fluxograma genérico do processo hidrometalúrgico (Ciminelli, 2007).

De acordo com Habashi (1993), no processo de lixiviação uma das duas finalidades pode ser alcançadas, são elas:

- Abertura de minérios, concentrados, ou produtos metalúrgicos para solubilização dos metais de interesse;
- Lixiviação de componentes com fácil solubilização (usualmente minerais de ganga) de um minério ou um concentrado obtendo uma forma pura mais concentrada, isto é, um processo químico de beneficiamento.

Na lixiviação, a utilização de temperaturas acima de 25 ° C (temperatura ambiente) favorecem uma maior solubilidade do soluto no solvente, resultando em soluções com elevadas concentrações de metal no licor da lixiviação. Em temperaturas elevadas, a viscosidade do líquido é menor e as difusividades maiores, incrementando, assim a velocidade da lixiviação. A agitação é um fator importante no processo, ela evita uma lixiviação lenta e incompleta (Treybal, 1980).

As aplicações tradicionais da hidrometalurgia incluem a produção de alumina, ouro, urânio, zinco, níquel, cobre, titânio, terras-raras, dentre outros (Ciminelli, 2007). A tabela 5 mostra os métodos de lixiviação aplicados na obtenção de metais a partir dos minérios.

Tabela 5 - Metais obtidos através da lixiviação nos minérios (Fonte: Ciminelli, 2007).

Metal	Minério	Lixiviação
Al	Bauxita	Sob pressão com soda, NaOH
Cu	Minérios Oxidados	Com H ₂ SO ₄ , em pilhas
	Concentrados	Autoclave
	Baixo Teor, parcialmente oxidado	Em pilhas com microrganismos
Zn	Sulfetado (ZnS)	Com H ₂ SO ₄
Ni, Co	Lateritas	Amoniacal-Caron (ou sob pressão com H ₂ SO ₄)

2.12 ASPECTOS TERMODINÂMICOS E CINÉTICOS DE LIXIVIAÇÃO

O uso da termodinâmica na hidrometalurgia é para calcular as condições de equilíbrio químico entre as espécies (sólidas, líquidas, gases ou solutos) (Burkin, 2001).

Dados termodinâmicos podem ser utilizados para prever as condições gerais, susceptíveis de ser favorável à dissolução de um mineral. Os dados adequados são sucintamente apresentadas sob a forma de diagramas potencial/pH (Jackson, 1986).

O sistema pode ser simples, por exemplo Fe-H₂O, ou mais complexos, Fe-S-H₂O ou Cu-Fe-S-H₂O. Os diagramas são análogos aos diagramas de Pourbaix usado particularmente em estudos de corrosão. As áreas de predominância dos diagramas mostra as condições em que os sólidos, líquidos, gases e espécies de soluto são dominantes em um sistema que na maioria dos casos envolve água (Burkin, 2001).

O estabelecimento dos limites de um diagrama potencial/pH resulta na formação de domínios (áreas de predominância), em cada um dos quais uma determinada espécie é termodinamicamente estável (Jackson, 1986).

Termodinamicamente, uma reação química ou metalúrgica é possível na ocorrência de um decréscimo na energia livre. Uma reação pode ser termodinamicamente possível, mas na prática existe a possibilidade dela não ocorrer completamente em um período de tempo mensurável, o que vai depender da velocidade da reação. Essa questão é relevante para a concepção e avaliação da rentabilidade econômica nos processos hidrometalúrgicos.

Dados termodinâmicos indicam a possibilidade de uma reação ocorrer, não fornecendo informações sobre a taxa de reação ou mecanismo detalhado.

Este caso ocorre quando na lixiviação de reações heterogêneas e consistem em várias etapas sequenciais. Basicamente a lixiviação é a reação entre um sólido e uma solução lixiviante, mas três fases tornam-se envolvidas quando um reagente gasoso tal como o oxigênio participa igualmente do processo de dissolução, representado pela figura 10 (Jackson, 1986).

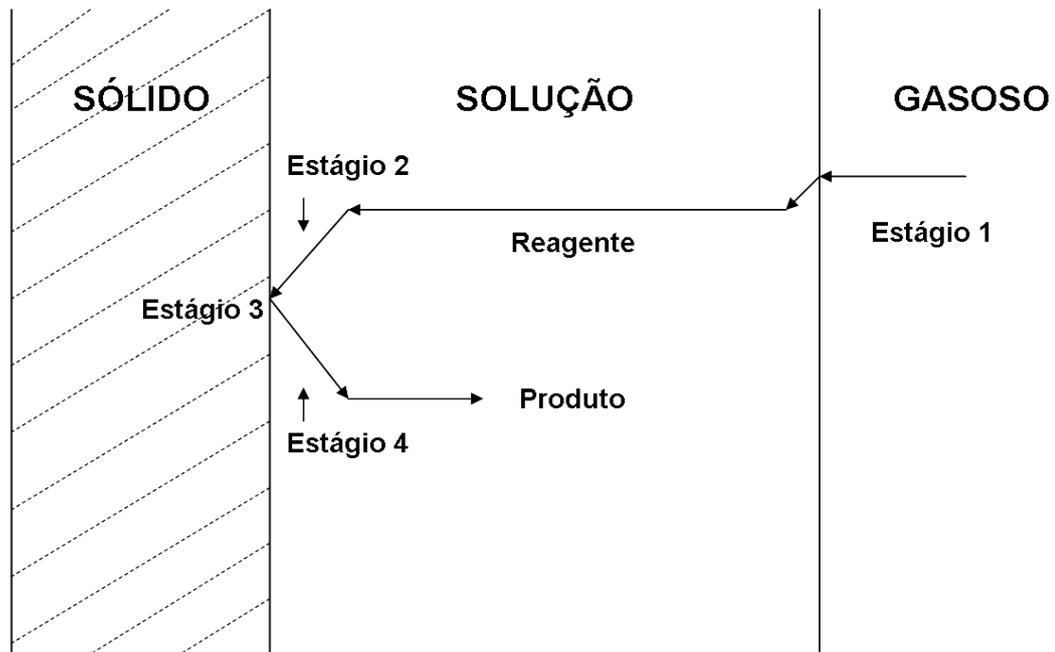


Figura 10 - Estágios do processo de lixiviação (Jackson, 1986).

Estágio 1: transferência do reagente gasoso da fase gasosa e dissolução na solução.

Estágio 2: transporte do reagente através da solução para a interface solução-sólido.

Estágio 3: reação na interface, que pode ser química ou eletroquímica e pode envolver a adsorção e dessorção.

Estágio 4: transporte dos produtos da interface para dentro do seio da solução.

A cinética química é utilizada para estudar essas velocidades, onde a velocidade de uma reação pode ser definida como a velocidade de redução da concentração de um reagente ou, como a velocidade de aumento de um produto da reação. Ela depende de uma série de fatores: pressão, concentração dos reagentes, temperatura, a presença de catalisadores, superfície de contato e etc.

2.13 HIDROMETALURGIA E MEIO-AMBIENTE

A produção de metais gera resíduos sejam sólidos e ou efluentes aquosos, que não dispostos de maneira adequada, são potenciais contaminadores dos recursos hídricos da região. A composição química de efluentes aquosos que foram gerados nos processos hidrometalúrgicos de metais não ferrosos e nobres (Ni, Cu, Zn, Au), é distinta quando comparada na mineração de ferro. No geral, o processamento de minério de ferro, utiliza grande volume de água no processo de obtenção do metal. (Ciminelli, 2007).

No processamento hidrometalúrgico de minérios sulfetados é grande a possibilidade de geração de drenagem ácida de mina (DAM), considerada como um dos principais impactos ambientais ligados à extração de minérios sulfetados. Contaminantes gerados nos processos hidrometalúrgicos ou por DAM, se apresentam de diversas formas (sólidos em suspensão, coloides, cátions, ânions e moléculas neutras), a remoção dos particulados é realizada por processos de tratamento de minérios (peneiramento, espessamento, filtração ou flotação, com o uso ou não de agentes químicos (modificadores de pH, agentes coagulantes, tensoativos e agentes floculantes), (Ciminelli, 2007).

A modificação dos processos hidrometalúrgicos com o intuito de reduzir o impacto ambiental tem o custo adicional como à principal barreira, aliado a lucros reduzidos nas minerações. De acordo com tais situações, é difícil justificar custos adicionais, por exemplo, reduzir a quantidade dos resíduos gerados, produzir uma perda mais estável, ou executar a reciclagem da água (Doyle, 2005).

A área hidrometalúrgica oferece várias abordagens promissoras nas aplicações ambientais, exemplo disso é redução do impacto ambiental da produção de materiais convencionais, e também a substituição de processos cujos impactos ambientais são cada vez mais inaceitáveis. Objetivando identificar estratégias hidrometalúrgicas que venham melhorar o meio-ambiente, é imprescindível olhar atualmente e observar futuras abordagens hidrometalúrgicas, avaliando o seu impacto ambiental, bem como suas vantagens e desvantagens (Doyle, 2005).

2.14 AGENTES LIXIVIANTE

Ácidos, bases e soluções de sais aquosas são os reagentes geralmente utilizados nos processos de lixiviação, podendo ser usados na ausência ou em combinação com agentes oxidantes (água, água oxigenada, dióxido de manganês, nitrato de sódio e clorato de sódio) e em menor utilização os agentes redutores (íons ferrosos e dióxido de enxofre), (Habashi, 1993).

Na escolha de um agente lixiviante diversos fatores são relevantes para atingir o objetivo desejado na lixiviação. A solubilidade deve ser ampla e rápida, a seletividade do agente para uma extração otimizada, o custo do agente deve ser preferencialmente baixo, a possibilidade de regeneração do reagente para possível reciclagem e se o agente é corrosivo os materiais onde ele entrará em contato devem ser resistentes (aço inoxidável, titânio e liga de níquel), elevando o custo de maneira indesejável (Habashi, 1993).

A água é um agente de lixiviação ideal e natural, pois apresenta baixo custo e não é corrosiva, mas a sua ação é limitada a alguns minerais (boratos, carbonatos, nitratos, sulfatos e cloretos). A tabela 6 apresenta os agentes lixiviantes comumente utilizados no processo de lixiviação.

Tabela 6 - Agentes de lixiviação comumente utilizados (Fonte: Habashi, 1993).

CATEGORIA	REAGENTES
ÁGUA	H ₂ O
ÁCIDOS	H ₂ SO ₄ , HCl, HNO ₃ , HF, H ₂ SO ₃ , ÁGUA RÉGIA, H ₂ SiF ₆
BASES	NaOH, NH ₄ OH
SOLUÇÕES AQUOSAS DE SAIS	FeCl ₃ , Fe ₂ (SO ₄) ₃ , Na ₂ CO ₃ , NaCN, Na ₂ S, NaCl, (NH ₄) ₂ SO ₃ , Na ₂ S ₂ O ₃
CLORO AQUOSO E HIPOCLORITO	Cl _{2(aq)} , HClO, NaClO

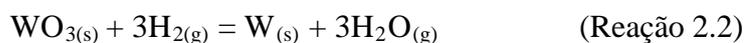
2.15 LIXIVIAÇÃO DE SCHEELITA

As scheelitas naturais e sintéticas, de composição química CaWO_4 são as matérias-primas mais importantes usadas na produção do tungstênio. O paratungstato de amônio (APT) é um produto intermediário obtido durante a lixiviação de CaWO_4 com ácidos ou bases.

A utilização da técnica de lixiviação na scheelita ocorre de duas formas, com agentes alcalinos ou agentes ácidos. No tratamento alcalino ocorre à solubilização direta do tungstênio através do óxido ácido (WO_3), usando agentes ácidos a dissolução é com o óxido básico (CaO). Por esse método o tungstênio é precipitado sob forma do ácido túngstico (H_2WO_4) e pode ser solubilizado em outras etapas (Oliveira, 1972).

Para a produção do tungstênio elementar, o APT e o óxido túngstico obtidos por técnicas hidrometalúrgicas, podem ser reduzidos por hidrogênio sob condições controladas e temperatura entre 750° e 1000° C.

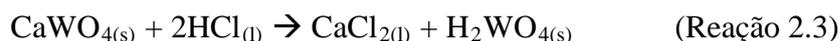
O pó de tungstênio é obtido pela redução de óxidos de tungstênio com hidrogênio em altas temperaturas, de acordo com a reação:



A temperatura é um parâmetro que influi no teor de umidade do gás de reação, que, por sua vez, afeta o tamanho das partículas do pó que foi reduzido (Martins *et al*, 2002).

O tamanho do grão metálico produzido a partir do tungstênio (minérios ou concentrados) é determinado pelo controle das variáveis do processo de redução e do conhecimento das propriedades físicas, geralmente o tamanho varia entre 0,3 a $10 \mu\text{m}$.

Um dos métodos de processamento hidrometalúrgico da scheelita é quando ocorre pela digestão ácida, com a utilização do ácido clorídrico (HCl), a reação faz com que o mineral converta-se em ácido túngstico, como segue na reação:



O ácido túngstico obtido é dissolvido por hidróxido de amônio, após a purificação é cristalizado o paratungstato de amônio (APT) através da evaporação (Gaur, 2006).

A reação de solubilização do ácido túngstico com amônia é dada a seguir:



O fluxograma na figura 11 descreve o método clássico de processamento do tungstênio a partir da scheelita.

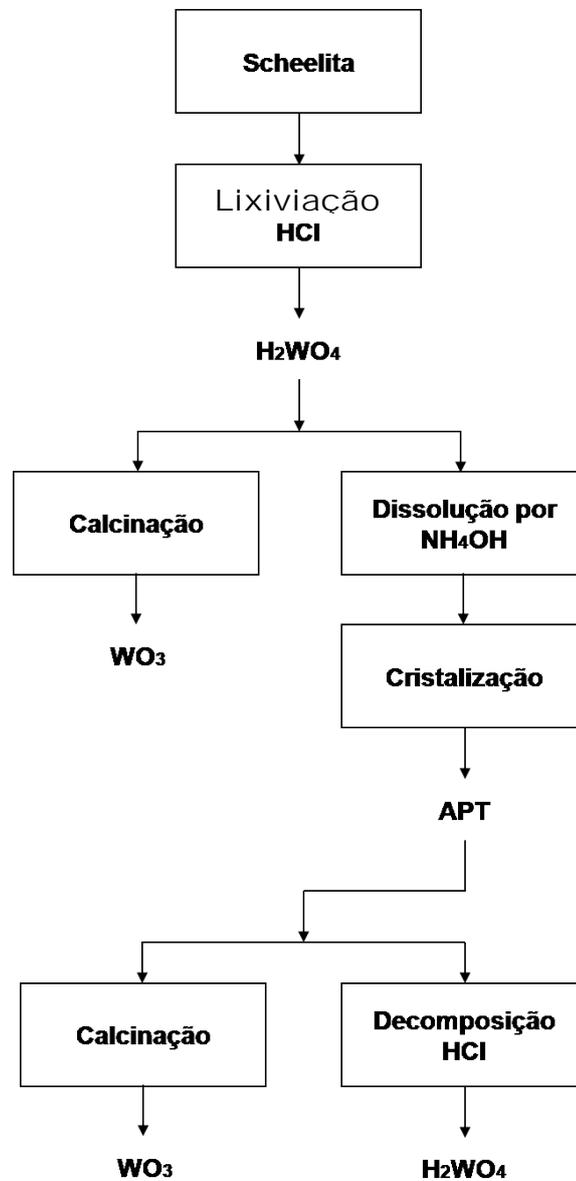


Figura 11 - Fluxograma do processo clássico (Lassner e Schubert, 1999).

O paratungstato de amônio é matéria-prima fundamental para a produção de metal duro, na indústria de iluminação e indústrias de revestimentos (Kahruman e Yusufoglu, 2006).

No mineral wolframita uma técnica semelhante já foi utilizada, onde o mineral inicialmente foi digerido por agente alcalino e a solução resultante de tungstato de sódio foi convertida para scheelita sintética, seguindo a rota de lixiviação ácida com HCl (Gaur, 2006).

O APT pode ser cristalizado pela evaporação da solução aquosa do tungstato de amônio. Durante esse processo a concentração de amônia diminui ao mesmo tempo em que a concentração de trióxido de tungstênio aumenta, ocorrendo à cristalização do paratungstato de amônia $(\text{NH}_4)_{10}(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Lassner, 1995).

A quantidade de impurezas no concentrado influencia na qualidade do APT que é produzido, ou seja, o APT tem que ser redissolvido e reprecipitado diversas vezes, elevando o custo e demandando tempo desnecessário.

Em testes de lixiviação com um resíduo de scheelita, concentrado de baixo teor (5,8% WO_3), resultante de uma das operações de pré-metalurgia da mina de Tarouca – Portugal, foi analisada a viabilidade da extração de WO_3 através da lixiviação com ácido clorídrico. As figuras 12 e 13 apresentam a influência da temperatura e da concentração de HCl (Martins, 1983).

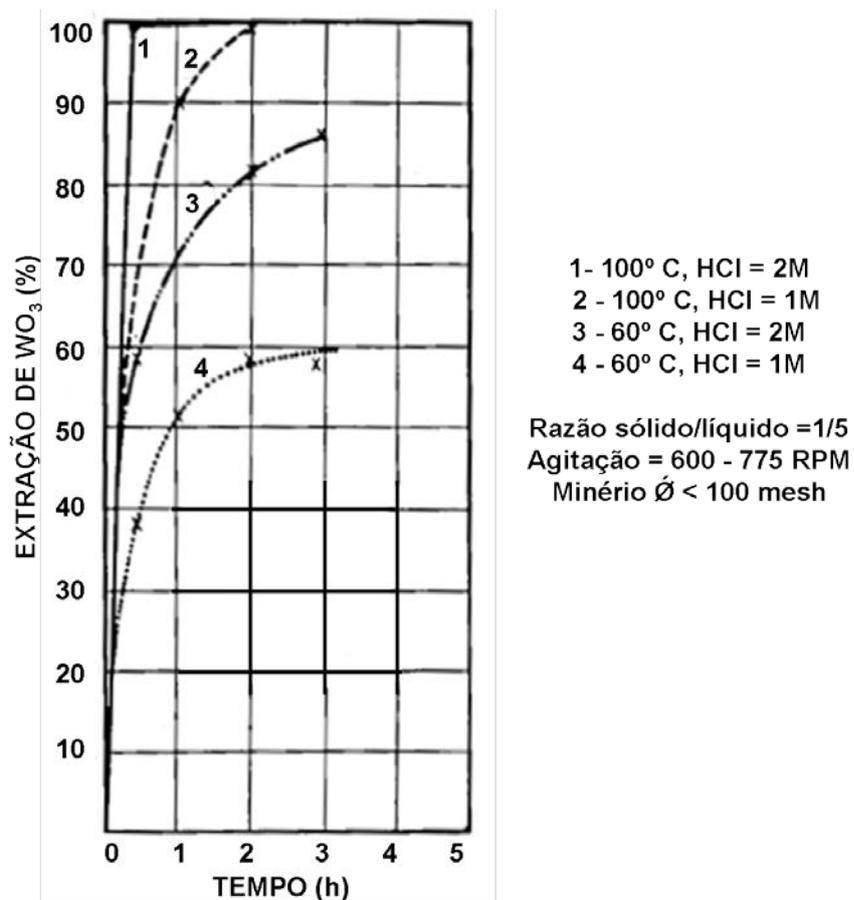


Figura 12 - Influência da temperatura e concentração de HCl na lixiviação com HCl (Martins, 1983).

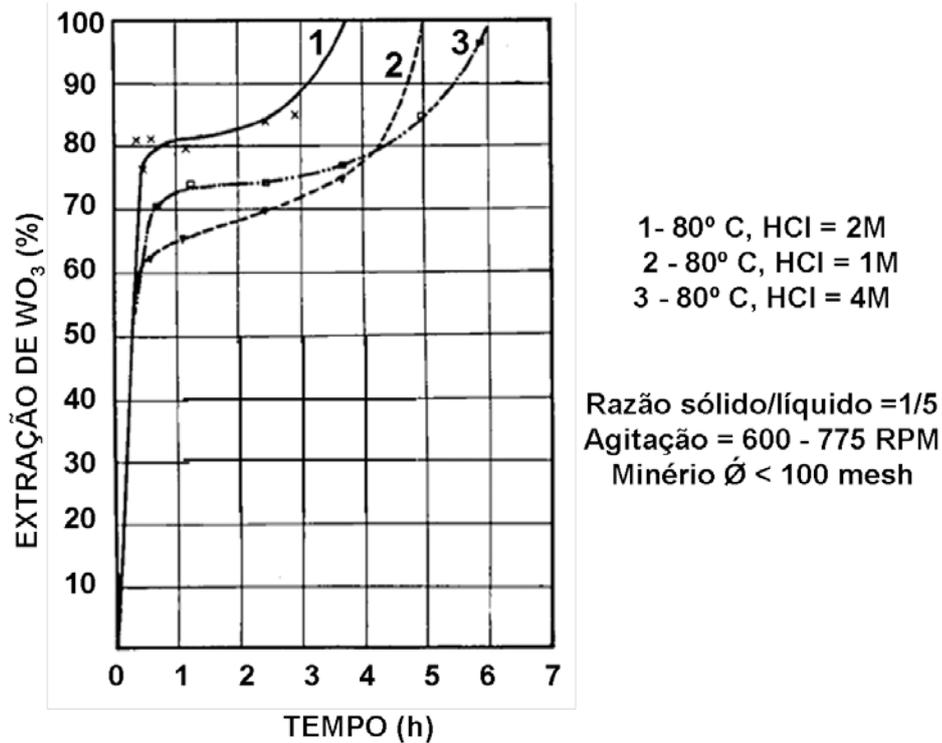
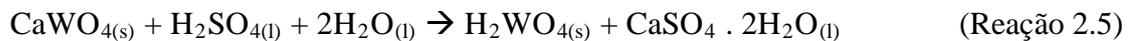


Figura 13 - Influência da temperatura e concentração na lixiviação com HCl (Martins, 1983).

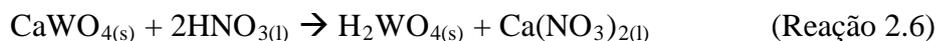
Observando os gráficos é evidente que o aumento da temperatura favorece altamente o rendimento de operação de recuperação de WO₃. Podendo alcançar extrações totais do WO₃ em apenas 0,5 ou 2 horas, utilizando uma concentração de 2 ou 1 M de HCl (Martins, 1983).

A decomposição da scheelita pode ser realizada através do ácido sulfúrico através da reação:



Este método de lixiviação ácida apresenta algumas vantagens quando comparado com a lixiviação com ácido clorídrico. O ácido sulfúrico é mais barato, volatilidade reduzida e menos corrosivo, no entanto com o ácido clorídrico, o cloreto de cálcio formado fica na solução e pode ser separado por decantação, já no método como ácido sulfúrico, o sulfato de cálcio formado é precipitado junto com o ácido túngstico. O problema que aparece nesse método é a solubilização do H₂WO₄, sem que ocorra o consumo do agente lixiviante por reação com sulfato de cálcio (Oliveira, 1972).

O ácido nítrico (HNO_3) também é um agente lixiviante ácido que pode ser utilizado para dissolver a scheelita de acordo com a reação:



A reação da scheelita com o ácido nítrico para a obtenção do ácido túngstico traz algumas complicações relacionadas com o isolamento do processamento do produto final, devido ao comportamento específico do reagente na solução aquosa, o que não ocorre com outros ácidos inorgânicos (Primatov, 2003).

No Brasil, rejeitos de scheelita da mina Boca de Laje no município de Currais Novos-RN, foram utilizados em um processo de lixiviação com a utilização do ácido etilenodiaminotetracético (EDTA). Nesse estudo foram levados em consideração dois tipos de amostras: rejeito lama, proveniente do “underflow” de um espessador usado na recuperação da água de processo com teor médio de 0,17% de WO_3 e o rejeito total (lama + areia), proveniente do processo anterior somando com o rejeito vindo das mesas vibratórias (areia), representando a forma de estocagem na barragem de rejeitos com um teor médio de 0,08% de WO_3 (Paulo, 1989). A figura 14 apresenta a influência da concentração de EDTA na solução lixiviante sobre a lixiviação de scheelita a partir dos rejeitos da mina Boca de Laje.

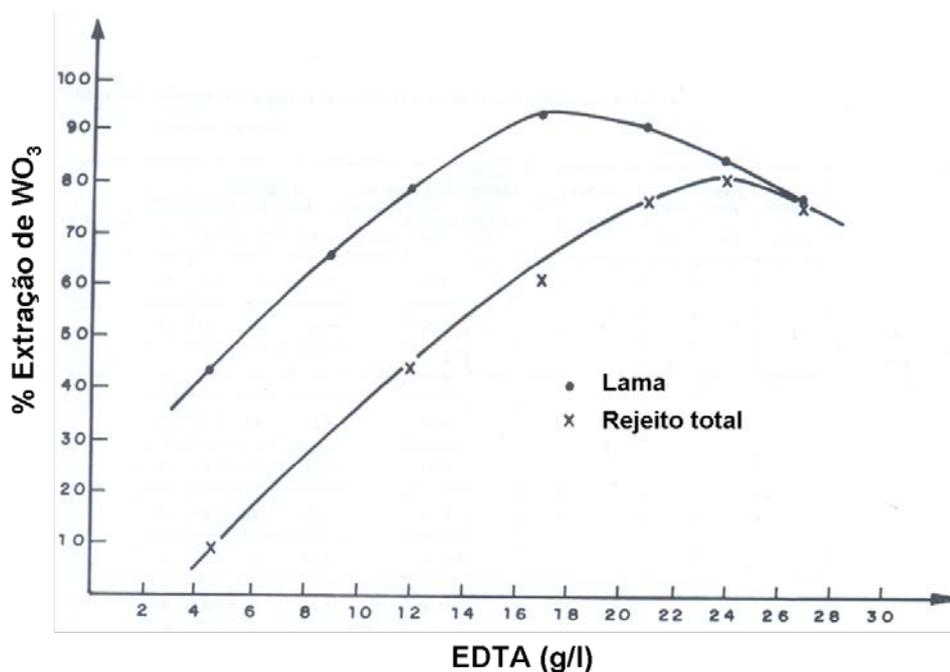


Figura 14 - Influência da concentração de EDTA na lixiviação de rejeitos de scheelita (Paulo, 1989).

É possível a solubilização total de tungstênio contido em rejeitos industriais com o uso do EDTA, à pressão atmosférica e temperatura de 90° C, as variáveis consideradas relevantes no estudo foram: a concentração de EDTA, cálcio solúvel/EDTA, granulometria da amostra, pH da solução lixiviante, agitação, temperatura, tempo de lixiviação e presença do reagente depressor de ganga calcária quebracho (Paulo, 1989).

Nos processos hidrometalúrgicos atuais, as matérias-primas fontes de tungstênio são consumidas por hidróxido de sódio (NaOH) ou carbonato de sódio (Na₂CO₃) e o tungstato de sódio resultante após etapas de purificação, pode ser convertido em APT após a separação do sódio através de troca iônica. Em algumas plantas (especialmente na China), resinas de troca iônica são empregadas para realizar a separação de sódio a partir da solução de tungstato. A separação do sódio da solução purificada de tungstato é realizada principalmente por extração de solventes. A figura 15 apresenta um fluxograma que resume o processo (Gaur, 2006).

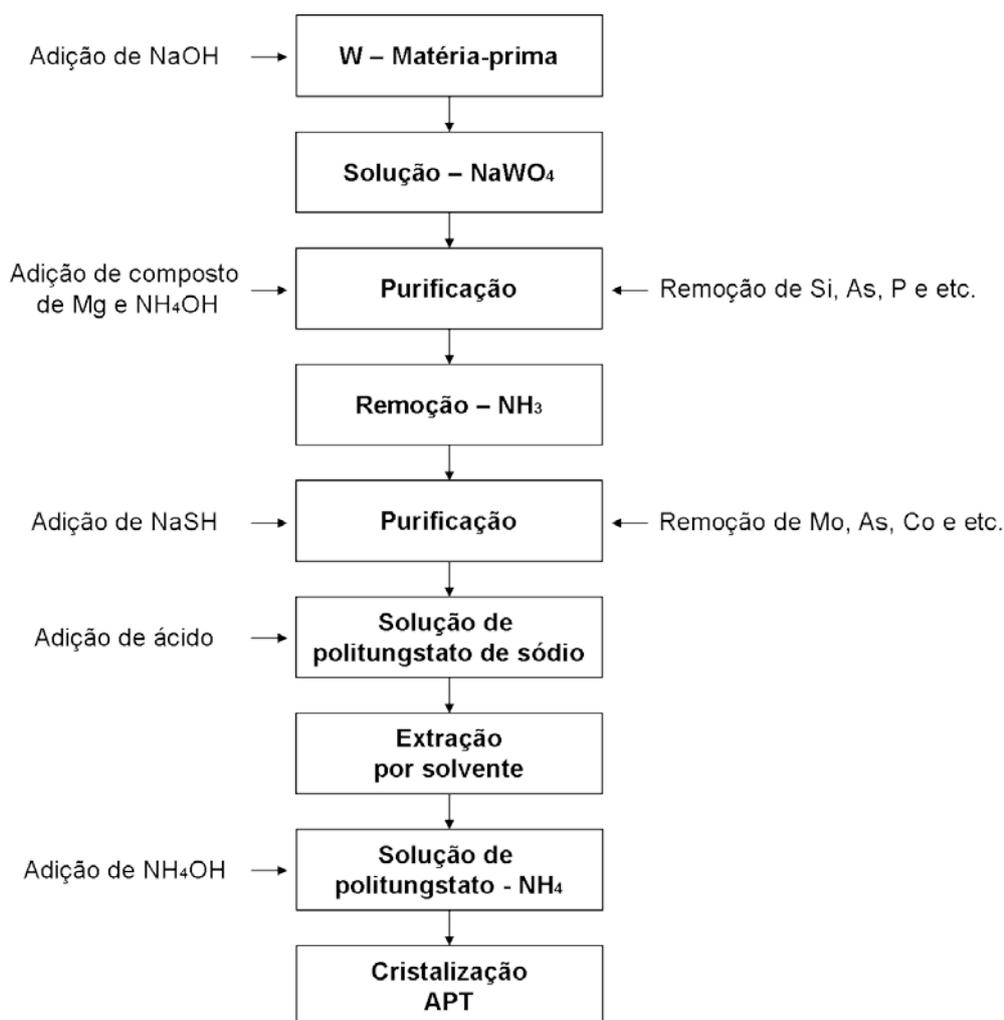
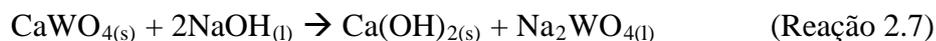
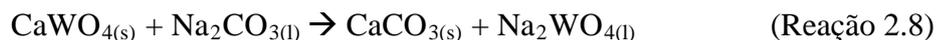


Figura 15 - Fluxograma do processamento do APT (Gaur, 2006).

A digestão do tungstênio de concentrados de scheelita realizada em soluções alcalinas com NaOH acontece de acordo com a reação:



Na digestão do tungstênio de concentrados de scheelita com Na_2CO_3 a seguinte reação é obedecida:



A reação da scheelita com o carbonato de sódio durante a fusão se dá prontamente no sentido da formação do $\text{Na}_2\text{WO}_{4(l)}$.

As técnicas de extração por solvente, recuperação por troca iônica e extração com etileno-glicol, são utilizadas na purificação das soluções lixiviadas de tungstato de sódio ou amônio.

Em testes de lixiviação com um resíduo de scheelita, concentrado de baixo teor (5,8% WO_3), resultante de uma das operações de pré-metalurgia da mina de Tarouca – Portugal foi analisado a viabilidade da extração de WO_3 através da lixiviação alcalina com carbonato de sódio Na_2CO_3 . A figura 16 apresenta a influência do tempo e concentração de Na_2CO_3 na % de extração de WO_3 (Martins, 1983).

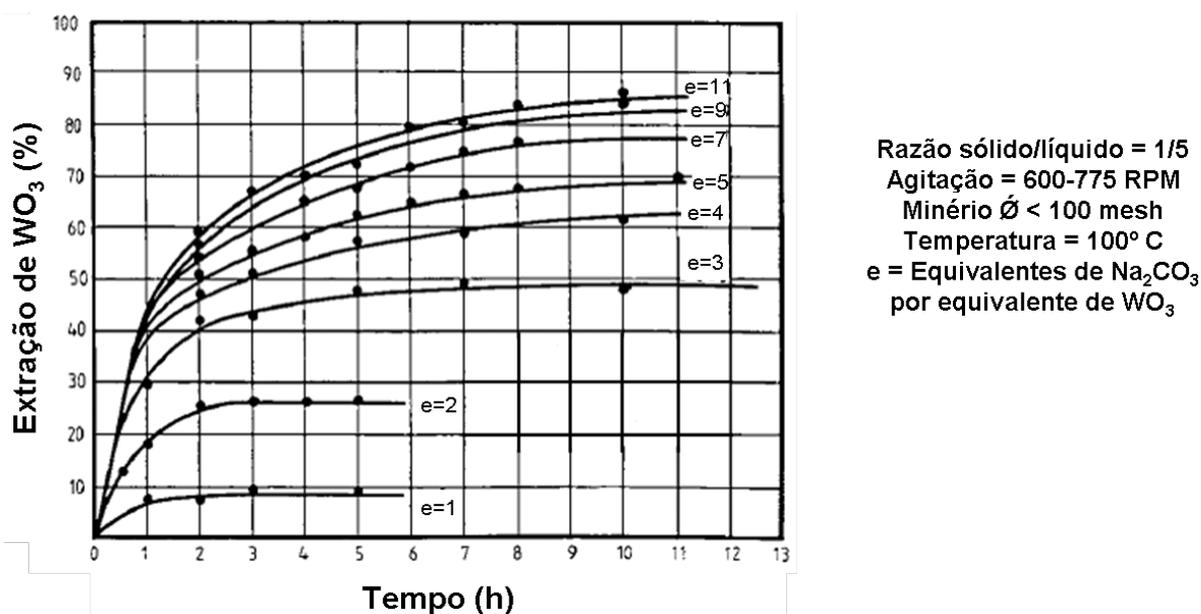


Figura 16 - Influência do tempo e concentração de Na_2CO_3 na % de extração de WO_3 (Martins, 1983).

Na lixiviação de concentrados de scheelita de baixo teor com o uso de carbonato de sódio, a temperatura entra como um fator determinante, onde a seletividade da reação diminui com a temperatura e a concentração do carbonato de sódio (Martins, 1996).

A química de solução do tungstênio é altamente complexa, o que ocasiona várias dificuldades químicas associadas à compreensão do processo em que o tungstênio na solução é extraído de seus minérios (Martins; Moreira; Costa, 2003).

A figura 17 apresenta um fluxograma com algumas técnicas de lixiviação empregadas para a obtenção do tungstênio elemental.

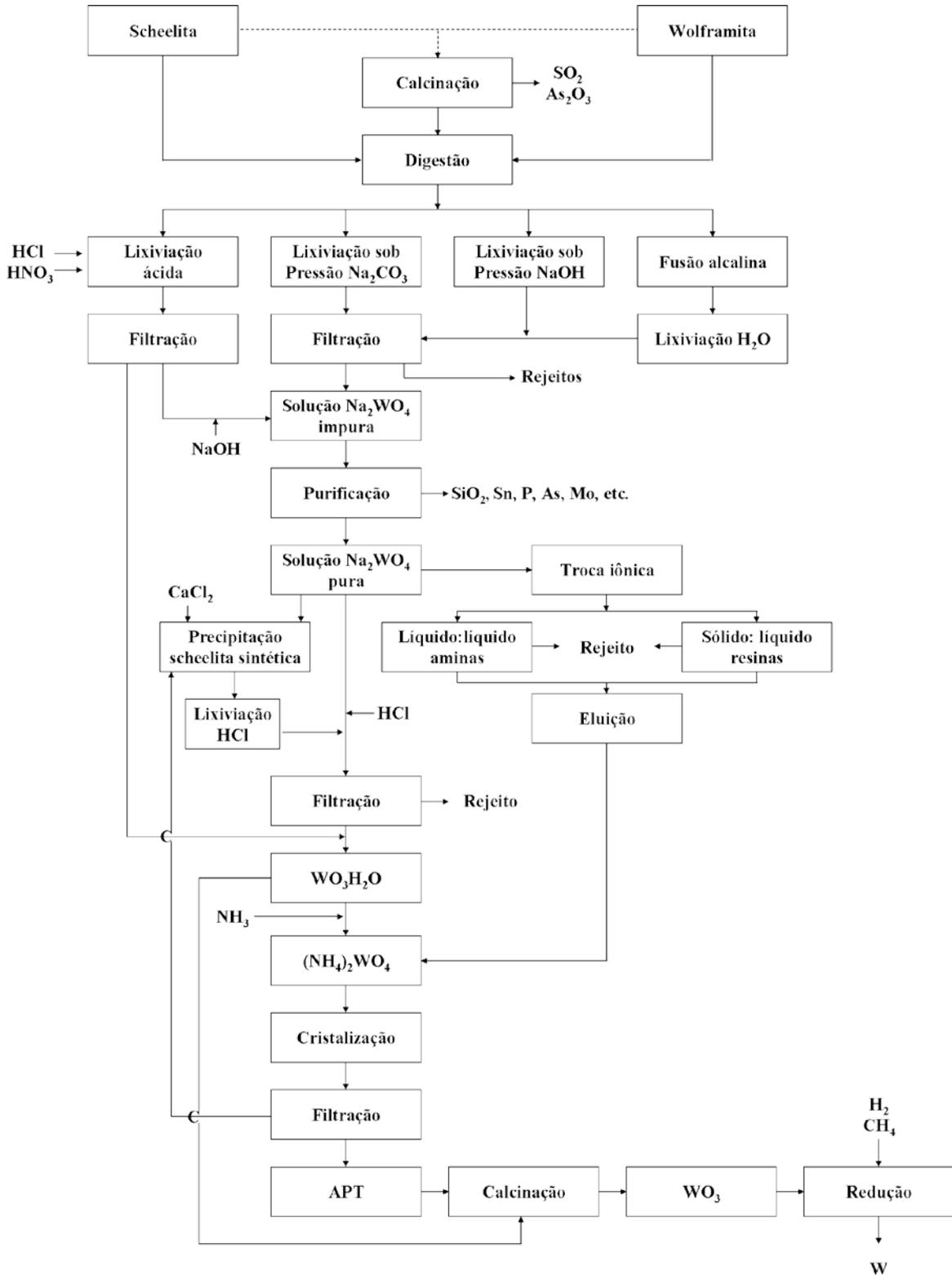


Figura 17 - Fluxograma com técnicas hidrometalúrgicas para obtenção do tungstênio (Martins *et al*, 2003).

3. METODOLOGIA

A amostra de rejeito de scheelita foi coletada de diversos pontos das pilhas de rejeito da Mineração Tomaz Salustino - Mina Brejuí, realizando a amostragem para compor a amostra global e atendendo a representatividade do amostrado, a coleta foi realizada pelos técnicos da mineração e acompanhada pelo geólogo responsável (Fernandes, 2008).

A técnica da amostragem é um processo de seleção e inferência, objetivando tirar conclusões de um todo a partir do conhecimento de uma parte, a realização inadequada dessa etapa pode prejudicar todas as análises seguintes com a amostra (Góes *et al*, 2004).

A amostra global foi encaminhada para o laboratório de tratamento de minérios do Instituto Federal do Rio Grande do Norte, onde foi homogeneizada e quarteada sobre uma lona pelo emprego de pilhas cônicas e pilhas alongadas gerando alíquotas para análises e estoque. A figura 18 (a e b) mostra parte dessa etapa (Fernandes, 2008).



Figura 18 - Etapas do quarteamento (Fernandes, 2008).

Com as alíquotas obtidas após a homogeneização foi realizada a análise granulométrica a úmido com peneiras da série Tyler (μm): 420, 297, 210, 177, 149, 105, 74, 62, 44 e 37; análise química através do espectrômetro de fluorescência de raios-x (FRX) por energia dispersiva e ensaios de concentração no concentrador centrífugo (Fernandes, 2008).

O concentrador centrífugo é um equipamento composto por um cone que gira com velocidades próximas a 450 RPM e gera intensidade de campo gravítico de até 300 G, separa e recupera partículas densas finas e ultrafinas realizando uma concentração eficiente nas faixas granulométricas entre 1,651 e 0,020 mm (Carisso, 2001).

O concentrador centrífugo Falcon/SB-40 para testes de bancada, foi utilizado para recuperar os finos de scheelita contidos no rejeito, gerando um pré-concentrado de scheelita, esse equipamento se caracteriza por ter elevada eficiência no tratamento de finos. Foram testadas as variáveis de intensidade do campo gravítico (N° de G) com os valores de 60, 99, 150, 200, 250 G e pressão de fluidização do sistema com os valores de 21, 42, 62, 82, 94 kPa. (Fernandes, 2008).

A figura 19 (a e b) mostra o concentrador centrífugo Falcon/SB-40 utilizado.



Figura 19 - Concentrador centrífugo Falcon SB-40 (Fernandes, 2008).

O descarte de massa é expressivo no concentrador centrífugo, os resultados mostraram que no processo de otimização da intensidade do campo gravítico e pressão de fluidização do sistema, os descartes obtidos foram acima de 92%, chegando a atingir até 98,16% (Fernandes, 2008).

Corroborando com a afirmação de que os concentradores centrífugos são equipamentos que tem por objetivo, obter uma pequena fração de material fino e denso com um descarte expressivo da massa alimentada (Silva *et al*, 1998).

Os resultados obtidos no processo de pré-concentração do rejeito de scheelita foram expressos pela recuperação metalúrgica, mostrados nas figuras 20 e 21 (Fernandes, 2008).

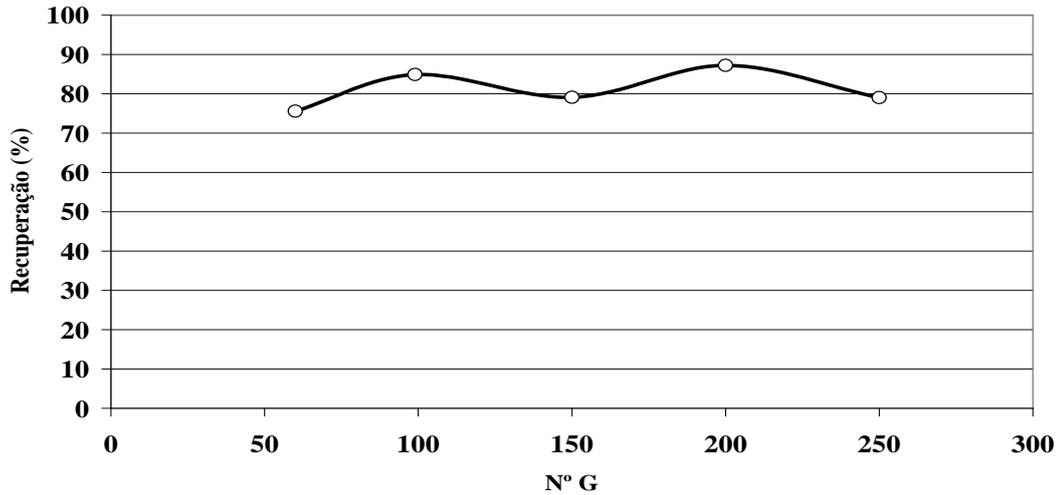


Figura 20 - Recuperação metalúrgica em função da variação da intensidade do campo gravítico (Nº de G) (Fernandes, 2008).

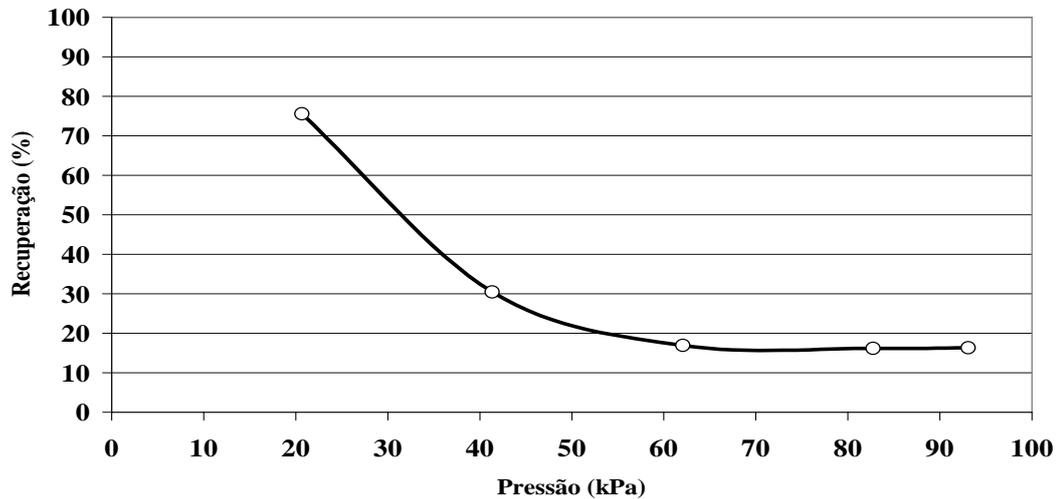


Figura 21 - Recuperação metalúrgica em função da variação da pressão de fluidização do sistema (Fernandes, 2008).

A utilização do concentrador centrífugo Falcon SB-40 para recuperação de finos de scheelita da mineração Tomaz Salustino – Mina Brejuí, apresentaram resultados bastante promissores, alcançando recuperações metalúrgicas próximas a 88% (Fernandes, 2008).

Atualmente a mineração Currais Novos, nova mineradora instalada no município de Currais Novos, trabalha com rejeitos scheelitíferos utilizando em seu processo concentradores centrífugos do tipo knelson e falcon.

O fluxograma apresentado na figura 22 mostra as etapas desenvolvidas no estudo de recuperação dos finos de scheelita por concentração centrífuga (Fernandes, 2008).

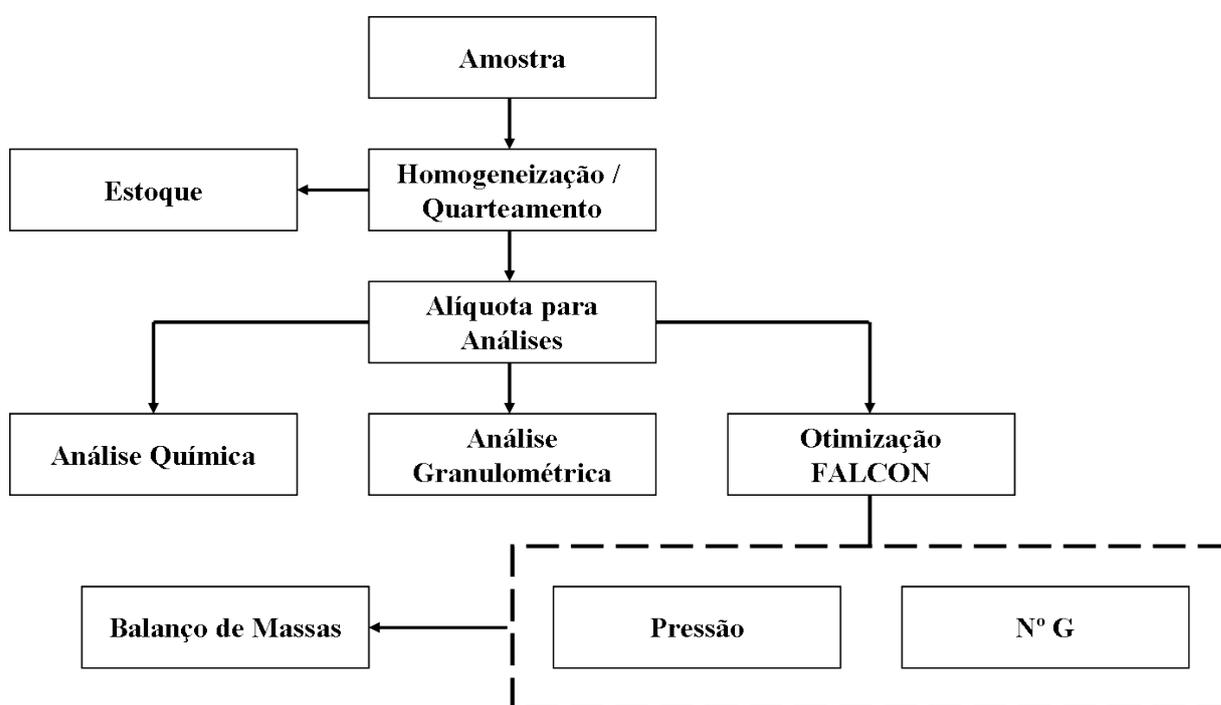


Figura 22 - Fluxograma com as etapas desenvolvidas (Fernandes, 2008).

O estudo em questão estudou o aproveitamento dos finos de scheelita que compõem o rejeito da Mina Brejuí, aliando métodos de concentração centrífuga com métodos hidrometalúrgicos.

As variáveis e níveis otimizados no concentrador centrífugo foram: 60 G para a intensidade do campo gravítico (Nº de G) e 21 kPa para a pressão de fluidização do sistema.

Com as variáveis otimizadas do concentrador centrífugo foram obtidos 10 kg de pré-concentrado de scheelita que foi homogeneizado e quarteado para ser submetido a análises de caracterização e seguir uma rota de lixiviação ácida usando ácido clorídrico (HCl).

A figura 23 apresenta o fluxograma detalhando as etapas realizadas a partir do pré-concentrado obtido.

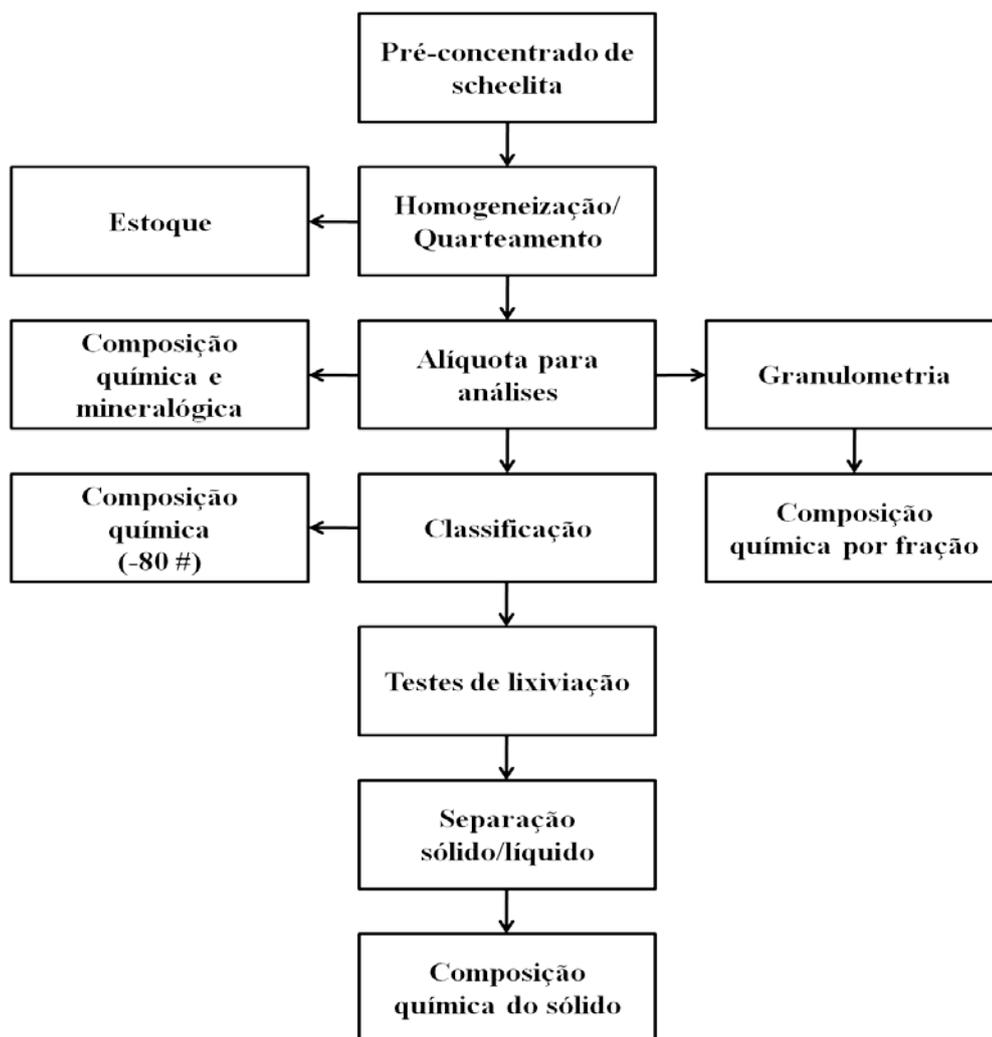


Figura 23 - Fluxograma com as etapas realizadas com o pré-concentrado de scheelita.

3.1 COMPOSIÇÃO QUÍMICA

A composição química do pré-concentrado de scheelita foi determinada através do espectrômetro de fluorescência de raios-x (FRX) por energia dispersiva Shimadzu modelo EDX-720 do Instituto Federal do Rio Grande do Norte. A amostra foi preparada (homogeneizada/quarteada) e sua granulometria foi reduzida a um tamanho de partícula inferior a 74 μm . Foram realizadas três análises e determinada uma média aritmética simples das análises.

A figura 24 apresenta o espectrômetro de fluorescência de raios-x utilizado na determinação da composição química.



Figura 24 - Espectrômetro de fluorescência de raios-x utilizado na análise química.

O equipamento é capaz de determinar quantitativamente os elementos presentes na amostra que se deseja analisar. Isto é possível através da aplicação de raios-x na superfície da amostra e a posterior leitura dos fluorescentes raios-x emitidos. O equipamento apresenta os resultados sob a forma de óxidos.

3.2 COMPOSIÇÃO MINERALÓGICA

A determinação da composição mineralógica foi através da análise por difração de raios-x (DRX), com o uso do difratômetro de raios-x Shimadzu modelo XRD-7000 do Instituto Federal do Rio Grande do Norte.

A análise foi pelo método do pó e a preparação da amostra analisada é semelhante ao da análise de composição química por FRX.

A caracterização mineralógica pela técnica do DRX é bastante utilizada e eficiente na determinação qualitativa da composição mineralógica.

As fases cristalinas dos minerais presentes foram identificadas pelas medidas das distâncias interplanares. A figura 25 mostra o equipamento utilizado na análise de composição mineralógica.



Figura 25- Difratômetro de raios-x utilizado na análise mineralógica.

3.3 GRANULOMETRIA

O estudo granulométrico do pré-concentrado foi realizado por peneiramento em meio úmido com 10 peneiras da série Tyler (μm): 420, 297, 210, 177, 149, 105, 74, 62, 44 e 37. As massas retidas nas peneiras foram submetidas a uma estufa com temperatura controlada de 110°C para a retirada da umidade por um período de 24 horas. Os valores das massas foram determinados na balança de precisão Marte al-500, e usados na construção de um gráfico que mostra a curva de distribuição granulométrica, relacionando a abertura das peneiras (μm) com o passante acumulado (%).

A figura 26 (a e b) mostra a série de peneiras e a balança de precisão respectivamente.

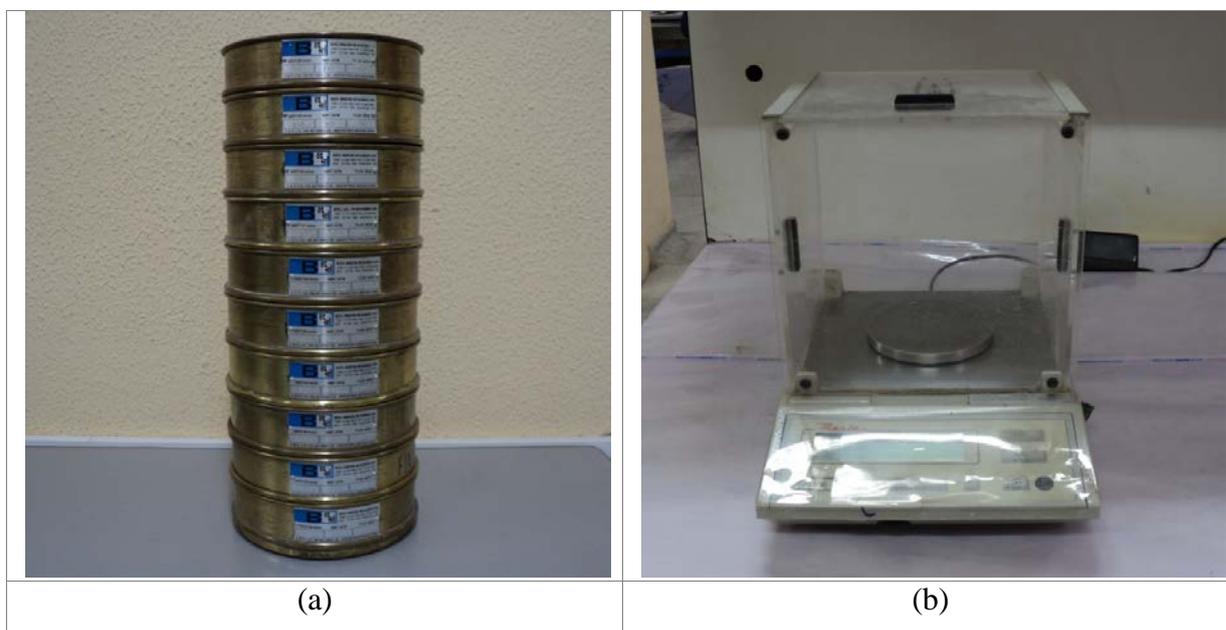


Figura 26 - Série de peneiras e balança de precisão.

A massa de cada fração granulométrica foi utilizada na determinação da composição química por fração, com o objetivo de identificar a partir de qual fração o trióxido de tungstênio (WO_3) era encontrado, o que permitiu a realização de uma classificação por peneira no pré-concentrado passante na peneira de $177 \mu\text{m}$, eliminando frações com ausência do WO_3 e conseqüentemente aumentando o teor de WO_3 .

O pré-concentrado classificado ($- 177 \mu\text{m}$) foi homogeneizado e quarteado gerando amostras para análise química por FRX e amostras que seguiram a rota de lixiviação. Um agitador de peneiras eletromecânico solotest para peneiras de $50 \times 50 \times 10 \text{ cm}$ foi usado na etapa de classificação, apresentado na figura 27.

A figura 27 mostra o agitador de peneiras utilizado na classificação.



Figura 27 - Agitador de peneiras utilizado na classificação do pré-concentrado.

3.4 PLANEJAMENTO FATORIAL

No desenvolvimento do estudo em questão um planejamento experimental foi utilizado para auxiliar na investigação inicial nos testes de lixiviação. A técnica do planejamento experimental é baseada em princípios estatísticos, e tem o objetivo de extrair de um determinado sistema que se deseja estudar, a maior quantidade de informação útil com a realização mínima de experimentos.

O planejamento fatorial é utilizado quando se tem duas ou mais variáveis independentes (fatores), com a vantagem de combinar todas as variáveis em todos os níveis, obtendo-se assim uma análise de uma variável, sujeita a todas as combinações das demais (Calado, Montgomery, 2003).

Outra vantagem é que existe a possibilidade de estudar todas as variáveis ao mesmo tempo. Em um estudo univariado pode ocorrer a reestruturação de uma ou mais variáveis para analisar seu comportamento após o ajuste de outra variável, o que não é desejável (Passoni, 1998).

Através dos planejamentos fatoriais é possível determinar as variáveis que exercem maior influência no desempenho de um determinado processo, tendo como resultados, (Calado, Montgomery, 2003):

- a) a redução da variação do processo e melhor concordância entre os valores nominais obtidos e os valores pretendidos;
- b) diminuição do custo operacional;
- c) redução do tempo gasto no processo;
- d) melhoria no rendimento do processo.

Para os testes de lixiviação com o pré-concentrado de scheelita foi utilizado um planejamento fatorial 2^4 para prever as influências das variáveis e níveis (mínimos e máximos), a agitação foi mantida fixa. A tabela 7 mostra as variáveis e níveis utilizados nos testes.

Tabela 7 - Variáveis e níveis dos testes de lixiviação.

VARIÁVEIS	NÍVEIS	
Temperatura do sistema	60° C (-)	90° C (+)
Concentração da solução (HCl)	0,5 molar (-)	3 molar (+)
Tempo de reação	1 h (-)	4 h (+)
Proporção (Sólido/Líquido)	1/10 (-)	1/5 (+)

As variáveis e os níveis estudados foram selecionados com base nos estudos de Oliveira (1972), que avaliou as variáveis temperatura (60, 70, 80 e 90 °C), concentração da solução de HCl (0,6; 0,75; 1; 2 Molar), tempo de reação (1; 2; 3; 4; 5; 6 horas) e proporção sólido/líquido (1/6) e o estudo de Martins (1983), onde foram avaliadas as variáveis temperatura (60, 80 e 100° C), concentração da solução de HCl (1; 2; 4 molar), tempo de reação (até 6 horas) e proporção sólido/líquido (1/5).

A matriz de planejamento fatorial 2^4 foi construída com todas as combinações possíveis dos testes. A tabela 8 mostra a matriz de planejamento fatorial.

Tabela 8 - Matriz de planejamento fatorial 2^4 .

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

O cálculo dos efeitos foi realizado com auxílio de uma tabela de coeficientes de contraste. Nessa tabela é adicionada uma coluna com sinais positivos (M) e as outras colunas são obtidas na multiplicação dos fatores, elemento a elemento, e substituída pelos sinais algébricos, dessa maneira foram 4 efeitos principais, 6 efeitos das interações de dois fatores, 4 efeitos das interações de 3 fatores e um efeito das interações de 4 fatores.

A tabela 9 mostra os coeficientes de contraste.

Tabela 9 - Coeficientes de contraste.

M	1	2	3	4	12	13	14	23	24	34	123	124	134	234	1234
+	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+	-	-	-	-	+
+	+	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+	-	-
+	-	+	-	-	-	+	+	-	-	+	+	+	-	+	-
+	+	+	-	-	+	-	-	-	-	+	-	-	+	+	+
+	-	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	+	-
+	+	-	+	-	-	+	-	-	+	-	-	+	-	+	+
+	-	+	+	-	-	-	+	+	-	-	-	+	+	-	+
+	+	+	+	-	+	+	-	+	-	-	+	-	-	-	-
+	-	-	-	+	+	+	-	+	-	-	-	+	+	+	-
+	+	-	-	+	-	-	+	+	-	-	+	-	-	+	+
+	-	+	-	+	-	+	-	-	+	-	+	-	+	-	+
+	+	+	-	+	+	-	+	-	+	-	-	+	-	-	-
+	-	-	+	+	+	-	-	-	-	+	+	+	-	-	+
+	+	-	+	+	-	+	+	-	-	+	-	-	+	-	-
+	-	+	+	+	-	-	-	+	-	+	-	-	-	+	-
+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+

Para calcular os efeitos, foi escolhida a coluna apropriada e aplicada seus sinais às respostas correspondentes, realizada a soma algébrica e finalmente dividimos o resultado por 8. A primeira coluna, que só contém sinais positivos, serve para calcular a média global de todos os ensaios, e nesse caso o divisor é 16.

3.5 TESTES DE LIXIVIAÇÃO

Nos testes de lixiviação, o controle da temperatura foi realizado através de um sistema composto por um agitador magnético com aquecimento modelo Logen-LS59 e um becker de vidro de 1 litro para banho maria com óleo automotivo. Um erlenmeyer de 250 ml atuou como câmara de reação de lixiviação, acoplado a um condensador de allihn refrigerado a água de 500 mm e uma junta 24/40, o que possibilitou o refluxo do ácido em evaporação, uma barra magnética foi usada na agitação da reação mantendo os sólidos em suspensão. Todos os testes foram realizados dentro de uma capela de laboratório.

Para atender a proporção sólido/líquido foram utilizadas massas fixas de 10 g do pré-concentrado e volumes de 50 e 100 ml de solução lixivante de HCl, com isso proporções (S/L) de 1/5 e 1/10 respectivamente.

A figura 28 (a e b) apresenta os equipamentos utilizados nos testes de lixiviação.

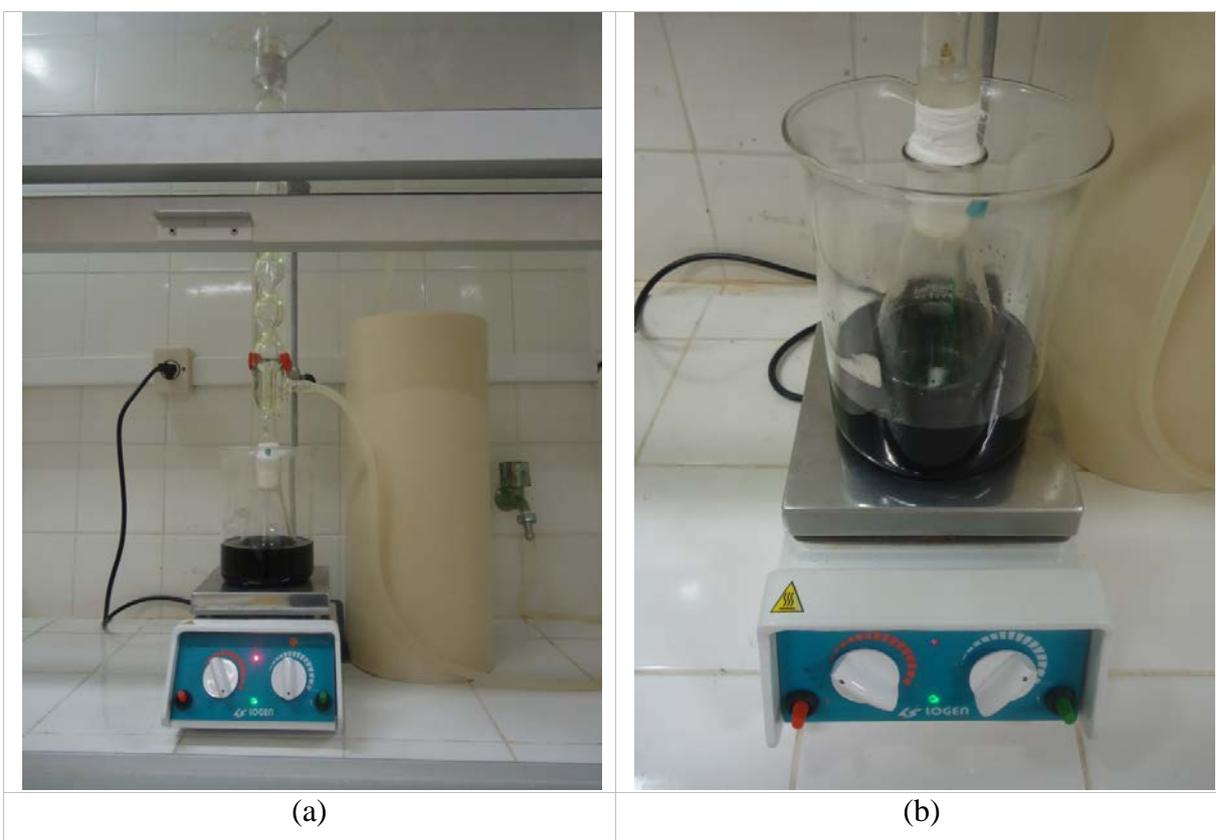


Figura 28 - Equipamentos e vidrarias utilizados nos testes de lixiviação.

A etapa de preparação e aquecimento da solução lixiviante era feito separadamente da amostra, evitando o contato e a dissolução indesejada antes que fosse atingida a temperatura ideal dos testes.

A decomposição da scheelita (CaWO_4) foi considerado o rendimento da reação, sob forma de decomposição do WO_3 .

Finalizado cada teste do planejamento fatorial, a polpa resultante era resfriada em água corrente e os sólidos esperados sedimentar, o que auxiliava a etapa seguinte de separação sólido-líquido (S/L) por processo de filtragem.

3.6 SEPARAÇÃO SÓLIDO-LÍQUIDO

A etapa de separação sólido-líquido foi o método utilizado para recuperar os sólidos da polpa resultante dos testes de lixiviação, em específico uma filtração, para tal um compressor/aspirador Fanem modelo 089/cal foi o equipamento usado, acoplado a um kitasato, um funil de büchner e papel filtro. A figura 29 mostra a aparelhagem utilizada na etapa de separação sólido-líquido.



Figura 29 - Aparelhagem utilizada na separação sólido-líquido da polpa.

O sólido retido no papel filtro após a filtração era lavado com água destilada para eliminar os resíduos líquidos indesejáveis, e em seguida submetido à estufa por um período de 24 horas com temperatura de aproximadamente 110° C para retirada da umidade, e por fim a pesagem da massa retida e análise de composição química por FRX, que verificava a eficiência dos testes de lixiviação.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 COMPOSIÇÃO QUÍMICA E MINERALÓGICA DO PRÉ-CONCENTRADO

A composição química do pré-concentrado de scheelita determinado por FRX é apresentada na tabela 10.

Tabela 10 - Composição química do pré-concentrado.

Óxidos	%
CaO	51,41
SiO ₂	21,53
Fe ₂ O ₃	12,96
Al ₂ O ₃	7,48
MgO	2,12
WO ₃	0,76
TiO ₂	0,68
K ₂ O	0,65
MnO	0,62
Outros	2,40
Perda ao fogo	10,0

Os principais óxidos presentes na amostra de pré-concentrado de scheelita é o CaO (51,4%), SiO₂ (21,53%) e o Fe₂O₃ (12,96%), representando aproximadamente 86% do total, o mineral calcita é responsável pelo elevado teor de óxido de cálcio.

O alto teor de óxido de cálcio detectado na análise reflete a rocha de calcário cristalino que ocorre na mina Brejuí, com a calcita respondendo por mais de 95% do volume da rocha.

Do total estimado das pilhas de rejeito do beneficiamento da mina Brejuí (aproximadamente 3,1 milhões de toneladas), a calcita representa cerca de 40% desse total, o que significa um valor próximo a 1,2 milhões de toneladas (Carvalho, 2004).

A composição mineralógica do pré-concentrado de scheelita determinada pelo DRX é apresentada pelo difratograma na figura 30.

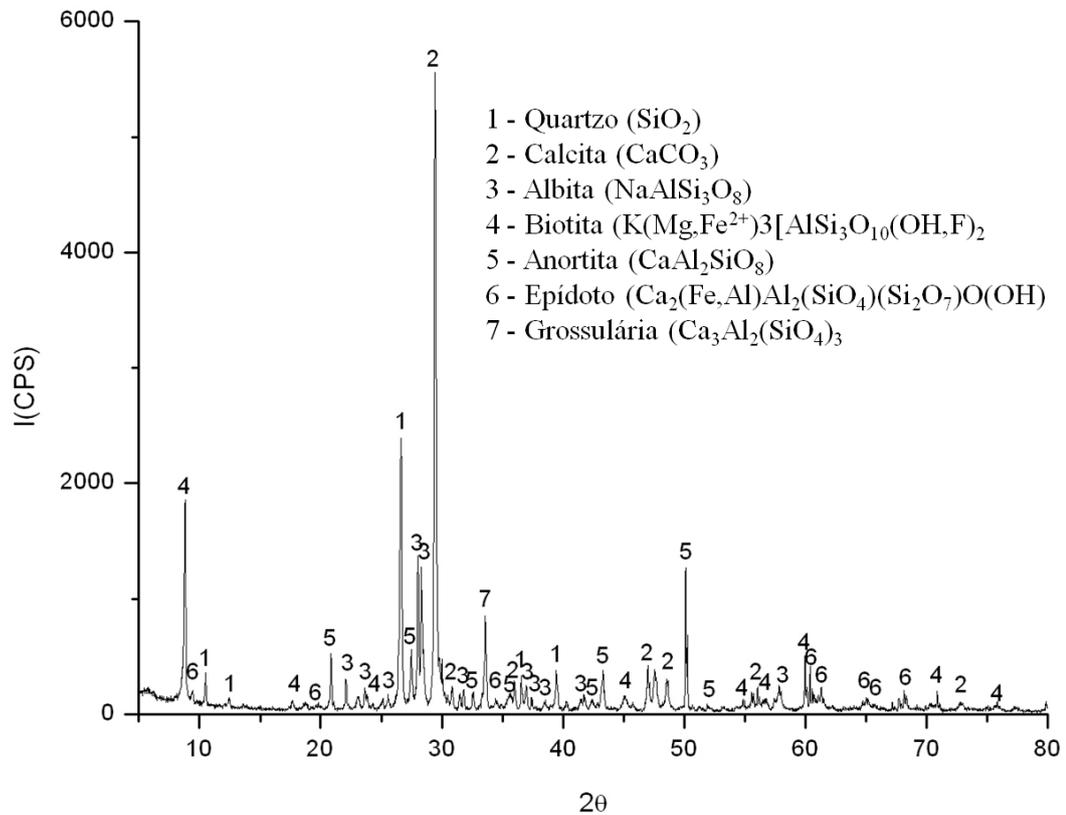


Figura 30 - Difratograma de raios-x do pré-concentrado de scheelita.

A composição mineralógica de caráter qualitativo identificou os minerais: calcita, quartzo, albita, biotita, anortita, epidoto e grossulária.

Carvalho (2004) realizou análise mineralógica com o rejeito de scheelita da mina Brejuí, e obteve resultado bastante semelhante, com exceção de alguns minerais não detectados no presente estudo, são eles: muscovita, vesuvianita, tremolita, diopsídio e fluorita. Toda essa mineralogia é proveniente da composição original do minério calcossilicatado, dos calcários cristalinos e gnaisses, que foram processados no período de funcionamento da usina (Carvalho, 2004).

4.2 GRANULOMETRIA

A figura 31 apresenta a distribuição granulométrica do pré-concentrado de scheelita obtido através do concentrador centrífugo Falcon.

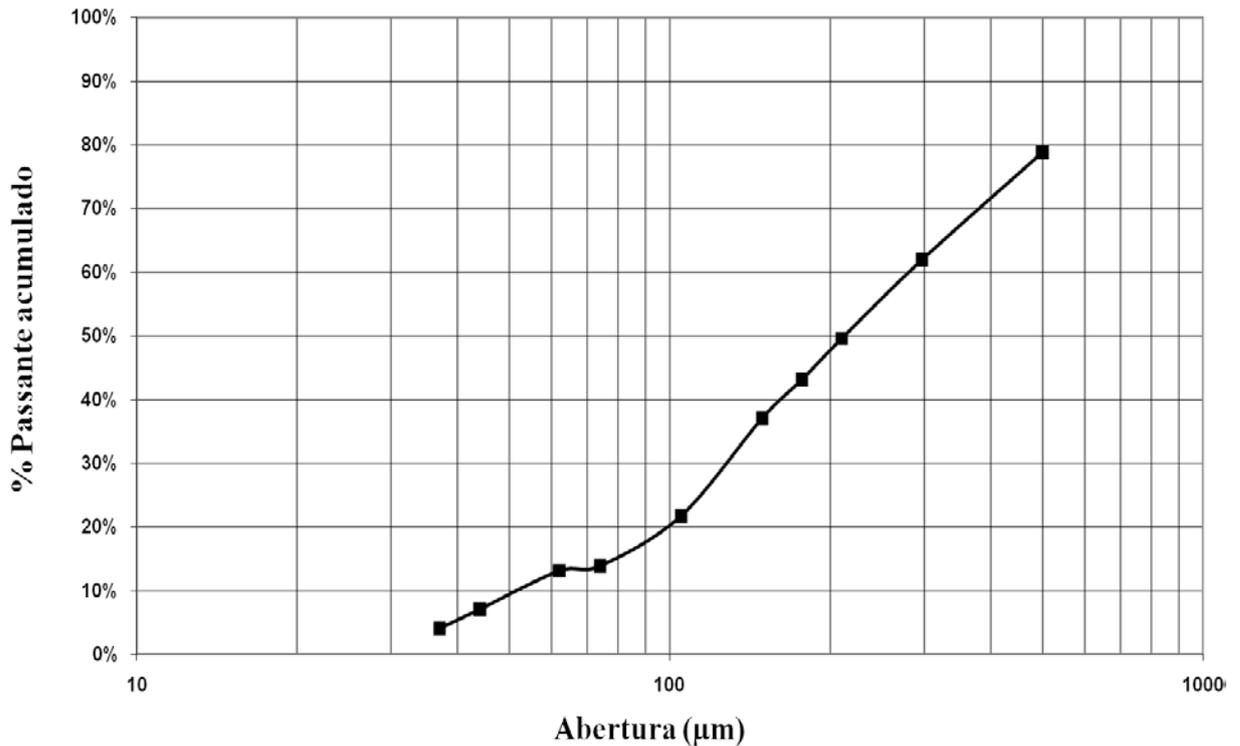


Figura 31 - Distribuição granulométrica do pré-concentrado de scheelita obtido no concentrador centrífugo Falcon.

O resultado da distribuição granulométrica mostra que o pré-concentrado de scheelita apresenta distribuição granulométrica diversificada, o que significa que dependendo da rota tecnológica a ser seguida, não será necessária uma etapa prévia de cominuição, e sim uma etapa de classificação. Pouco mais de 37% apresenta tamanho de partícula inferior a 149 μm.

A tabela 11 apresenta os teores de WO_3 (%) nas frações granulométricas, a distribuição (%) do WO_3 em cada fração e as massas de WO_3 (g) em cada fração.

Tabela 11 - Distribuição dos teores de WO_3 nas frações granulométricas.

Abertura Tyler	Teor de WO_3 (%)	% Distribuição WO_3	Massa WO_3 (g)
+ 500 μm	0	0	0
- 500 + 297 μm	0	0	0
- 297 + 210 μm	0	0	0
- 210 + 177 μm	0	0	0
- 177 + 149 μm	0,18	2,05	0,06
- 149 + 105 μm	0,61	17,34	0,47
- 105 + 74 μm	0,95	13,86	0,37
- 74 + 62 μm	0,96	1,40	0,04
- 62 + 44 μm	1,93	21,67	0,58
- 44 + 37 μm	1,95	10,85	0,29
- 37 μm	4,35	32,83	0,88

Com o resultado das composições químicas nas frações granulométricas, foi possível observar a distribuição dos teores de WO_3 e eliminar as frações que não apresentaram teores, com isso a amostra de pré-concentrado de scheelita foi classificada em peneira de 177 μm , sendo utilizada para ensaios hidrometalúrgicos a fração inferior a 177 μm .

A distribuição dos teores de WO_3 nas frações aumenta com a diminuição do tamanho de partícula, o que mostra que o beneficiamento da mina Brejuí não é eficiente com relação aos finos de scheelita.

Aproximadamente 67% do teor de WO_3 está distribuído com tamanho de partícula abaixo de 74 μm .

A figura 32 mostra dados referentes ao pré-concentrado de scheelita, relacionando o resultado da análise granulométrica e o resultado dos teores de WO_3 , em função do tamanho de partículas.

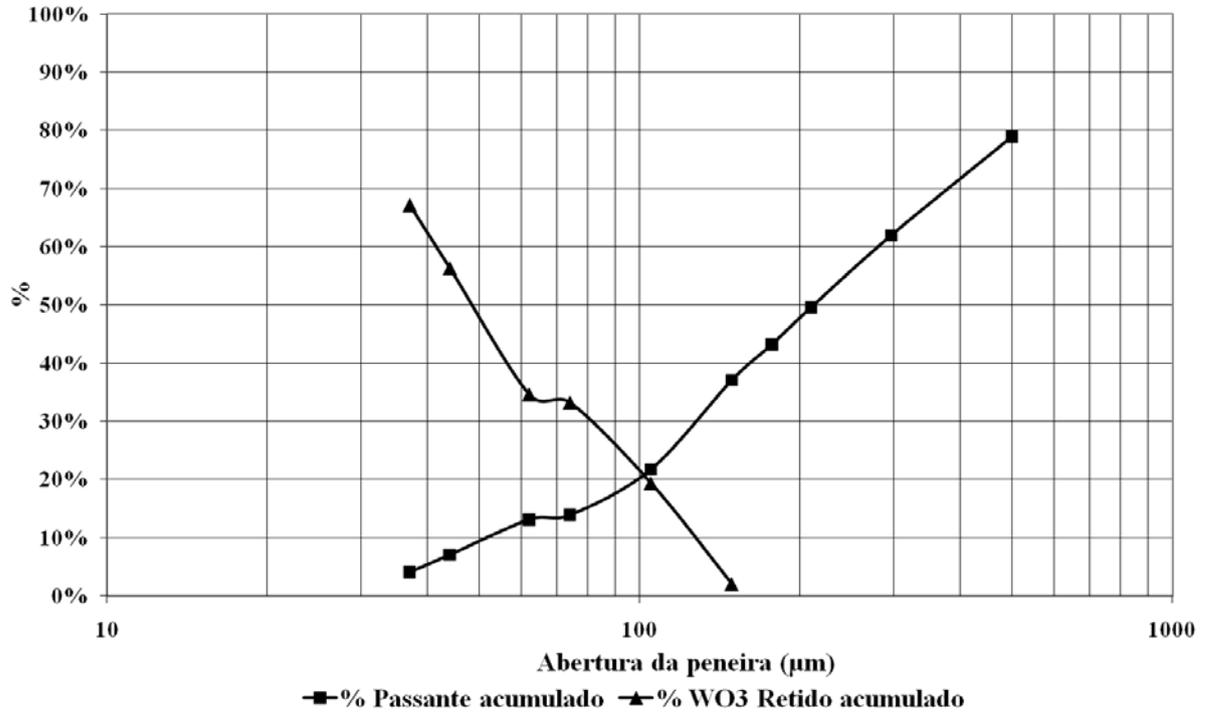


Figura 32 - Relação da análise granulométrica e teores de WO_3 .

A análise química por fração granulométrica permitiu reduzir em aproximadamente 57% a massa do pré-concentrado de scheelita, indicando a necessidade de um corte através da classificação por peneira de 177 μm .

4.3 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO PRÉ-CONCENTRADO COM FRAÇÃO (177 μm)

A tabela 12 mostra o resultado da composição química do pré-concentrado de scheelita classificado com tamanho de partícula menor do que 177 μm .

Tabela 12 - Composição química do pré-concentrado da fração menor do que 177 μm .

Óxidos	%
CaO	47,17
SiO ₂	23,20
Fe ₂ O ₃	11,98
Al ₂ O ₃	10,12
MgO	2,78
WO ₃	1,25
K ₂ O	1,09
TiO ₂	1,08
MnO	0,76
Outros	0,57

A classificação por peneiramento reduziu o teor de óxido de cálcio em um pouco mais de 8%, mas aumentou os teores de SiO₂ e Al₂O₃. O teor de WO₃ aumentou em aproximadamente 65%, ou seja, a classificação por peneiramento foi relevante para elevar o teor de WO₃ e seguir a rota de lixiviação.

4.4 PLANEJAMENTO FATORIAL E TESTES DE LIXIVIAÇÃO

A tabela 13 traz os resultados dos testes de lixiviação, contendo dados sobre a decomposição do trióxido de tungstênio (WO_3) e o teor do trióxido de tungstênio, os dados foram obtidos através da análise de composição química (FRX) nos sólidos resultantes dos testes de lixiviação, que foram submetidos à separação sólido/líquido. A massa consumida nos testes também é apresentada na tabela 13.

Tabela 13 - Resultados dos testes de lixiviação.

Testes	Temperatura (C°)	Concentração (Molar)	Tempo (h)	Proporção S/L	Decomposição de WO_3 (%)	Teor de WO_3 (%)	Consumo da massa (%)
1	60	0,5	1	1/10	2,63	1,41	13,68
2	90	0,5	1	1/10	0,95	1,44	14,02
3	60	3	1	1/10	42,72	1,08	33,70
4	90	3	1	1/10	71,09	0,58	37,70
5	60	0,5	4	1/10	1,84	1,43	14,20
6	90	0,5	4	1/10	0,02	1,46	14,40
7	60	3	4	1/10	71,1	0,58	37,72
8	90	3	4	1/10	76,07	0,53	43,55
9	60	0,5	1	1/5	5,56	1,61	26,68
10	90	0,5	1	1/5	0,64	1,71	27,37
11	60	3	1	1/5	54,13	0,88	34,85
12	90	3	1	1/5	76,72	0,49	39,37
13	60	0,5	4	1/5	0,45	1,70	26,80
14	90	0,5	4	1/5	4,48	1,62	26,30
15	60	3	4	1/5	78,33	0,45	39,81
16	90	3	4	1/5	90,18	0,22	44,21

De acordo com os resultados apresentados na tabela 13, a concentração da solução de HCl foi à variável que concedeu maior influência na decomposição do WO_3 , quando no maior nível (3 molar).

Nos testes onde a concentração da solução de HCl esteve em seu nível mais elevado (3 molar), os teores de WO_3 detectados, foram bem menores quando comparados com o nível mais baixo da concentração da solução de HCl (0,5 molar), o que mostra que quanto maior a concentração, maior a decomposição da scheelita presente e conseqüentemente menor o teor de WO_3 .

Analisando os testes de lixiviação 3 e 7, pode se observar que a diferença de tempo de reação promove um aumento de 66,43% na decomposição do WO_3 , mostrando que o tempo de contato entre a solução lixiviante e o pré-concentrado de scheelita favoreceu o rendimento da reação.

Os resultados obtidos nos testes de lixiviação, no pré-concentrado de scheelita com granulometria abaixo de $177 \mu\text{m}$, mostraram que é possível atingir uma decomposição de até 90,18% de WO_3 , resultado observado no teste 16, utilizando temperatura de 90°C , concentração da solução de HCl em 3 molar, tempo de lixiviação de 4 horas e proporção s/l de 1/5.

Martins (1983), realizou um estudo de lixiviação ácida, com HCl, em um resíduo de scheelita com granulometria abaixo de $149 \mu\text{m}$ e mostrou que 100% da scheelita presente foi decomposta, utilizando temperatura de 80°C , concentração da solução de HCl em 4 molar, tempo de lixiviação de 6 horas e proporção s/l de 1/5. O resíduo de scheelita estudado por Martins (1983) tinha um teor de 5,8% de WO_3 , era rico em quartzo (37,5% de SiO_2) e apresentava um baixo teor de calcita (16,98% de CaO), quando comparado ao pré-concentrado de scheelita da mina Brejuí.

O elevado teor de calcita, presente no pré-concentrado de scheelita da mina Brejuí, prejudica o rendimento da reação, tendo em vista a decomposição da scheelita, visto que a solução lixiviante de HCl, também ataca a calcita.

Os valores dos efeitos calculados no planejamento fatorial, para as variáveis e interação de variáveis, são apresentados na tabela 14. Pode-se verificar que a variável concentração é a que promove maior influência nos testes, seguida da interação entre a concentração e o tempo, da interação entre a temperatura e a concentração, o tempo, e a temperatura.

Tabela 14 - Efeitos calculados para o planejamento fatorial 2⁴.

Variáveis	Efeitos
1 - Temperatura	7,92
2 - Concentração da solução	67,97
3 - Tempo	8,50
4 - Proporção S/L	5,51
12 - Temperatura x Concentração	9,02
13 - Temperatura x Tempo	-3,17
14 - Temperatura x Proporção S/L	0,46
23 - Concentração x Tempo	9,25
24 - Concentração x Proporção S/L	4,09
34 - Tempo x Proporção S/L	0,59
123 - Temperatura x Concen. x Tempo	-5,36
124 - Temperatura x Concen. x Propor. S/L	-0,19
134 - Temperatura x Tempo x Propor. S/L	-0,54
234 - Concen. x Tempo x Propor. S/L	0,48
1234 - Temperatura x Conc. x Tempo x Propor. S/L	0,45

Os três efeitos principais da temperatura (1), concentração da solução (2) e tempo (3) são considerados significativos. O cálculo dos efeitos também mostra que dois efeitos de 2^a ordem são considerados significativos, são eles: concentração da solução x tempo (23) e temperatura x concentração da solução (12). Os demais efeitos são considerados flutuações aleatórias (ruídos) do processo, os valores foram utilizados para determinação da estimativa conjunta da variância e a estimativa do erro padrão de um efeito (desvio padrão).

A figura 33 faz a análise dos efeitos do planejamento fatorial proposto por meio de gráficos normais, confirmando as variáveis que promovem significância no planejamento fatorial.

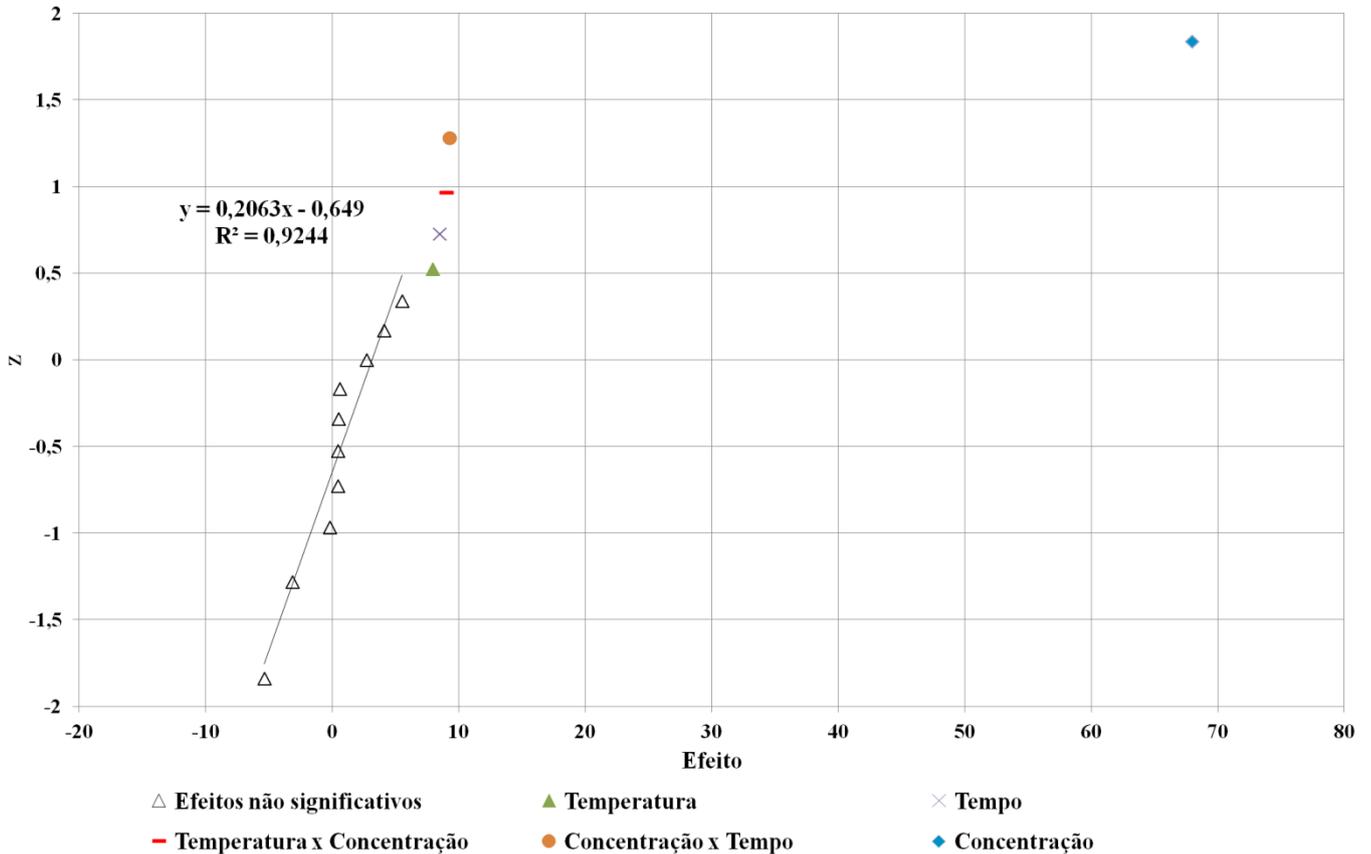


Figura 33 - Análise por meio de gráfico normal.

O gráfico normal faz distinção entre efeitos que realmente promovem influência, dos efeitos que são considerados ruídos no planejamento fatorial (Barros *et al*, 2007).

Os efeitos principais (concentração da solução, tempo e temperatura), e as interações de 2ª ordem entre a concentração da solução x tempo e temperatura x concentração da solução são as variáveis significativas, pois estão mais distantes da região central (zero no eixo das abscissas).

Os valores dos efeitos próximos a região central (zero do eixo das abscissas) representam os efeitos sem significância (ruídos).

Os valores dos dez efeitos que se alinham no gráfico de distribuição normal, foram utilizados para o cálculo da estimativa da variância conjunta com 10 graus de liberdade, de acordo com a equação 1 (Barros *et al*, 2007).

$$(V_{\text{efeito}})_{v:10} = \frac{(ef_4)^2 + (ef_{13})^2 + (ef_{14})^2 + (ef_{24})^2 + (ef_{34})^2 + (ef_{123})^2 + (ef_{124})^2 + (ef_{134})^2 + (ef_{234})^2 + (ef_{1234})^2}{10}$$

Eq. (1)

Onde:

V_{efeito} = Estimativa da variância conjunta.

$Ef_4, Ef_{13}, Ef_{14}, Ef_{24}, Ef_{34}, Ef_{123}, Ef_{124}, \dots, Ef_{1234}$ = Valores dos 10 efeitos que são considerados ruídos.

Utilizando o resultado da equação 1 foi calculada a estimativa para o erro padrão de um efeito (desvio padrão) utilizando a equação 2 (Barros *et al*, 2007).

$$s = \sqrt{V_{\text{efeito}}} \quad \text{Eq. (2)}$$

Onde:

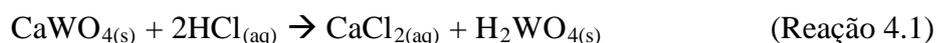
s = Estimativa para o erro padrão de um efeito.

V_{efeito} = Estimativa da variância conjunta.

Com a aplicação das equações 1 e 2 o resultado da estimativa da variância conjunta foi igual a 9,43 e a estimativa do erro padrão de um efeito (desvio padrão) igual a 3,07.

Com um nível de confiança de 95%, o valor de t com 10 graus de liberdade na tabela t (distribuição de Student) é igual a 2,228, com valor limite para a significância de um efeito igual a 6,83 determinado através da multiplicação entre a estimativa do erro padrão de um efeito (desvio padrão) (3,07) e valor de t (2,228) com 10 graus de liberdade, comprovando que os efeitos com significância são: temperatura (1), concentração da solução (2), tempo (3), concentração da solução x tempo (23) e temperatura x concentração da solução (12).

O HCl reagiu com o teor de scheelita presente de acordo com a reação:



No final dos testes de lixiviação era gerado um resíduo de cor amarelada, situação também detectada no estudo de Martins (1983), referente à formação do ácido túngstico (H_2WO_4).

A vantagem da aplicação do método de lixiviação de scheelita com HCl é a obtenção do ácido túngstico (H_2WO_4) ao final da operação, ao contrário dos métodos de lixiviação alcalina que só obtém na quinta ou sexta operação (Martins, 1983).

5. CONCLUSÕES

Os rejeitos de scheelita das minas localizadas em Currais Novos (RN) representam elevada importância dada à quantidade disponível e os seus teores da ordem de 0,1% de WO_3 . A granulometria se concentra nas faixas inferiores a 200 malhas, dificultando a sua recuperação pelos métodos tradicionais de concentração gravimétrica, sendo assim o estudo proposto apresenta uma rota alternativa para a sua recuperação.

A composição mineralógica do pré-concentrado de scheelita determinada pelo difratômetro de raios-x, é semelhante à composição original do minério processado ao longo dos anos na mineração Tomaz Salustino - mina Brejuí, com o elevado teor de óxido de cálcio que é representado pela calcita.

A classificação do pré-concentrado de scheelita abaixo de 177 μm foi uma etapa importante no estudo, promovendo o aumento do teor de WO_3 em aproximadamente 65%, com o WO_3 distribuído em sua maioria menor que 74 μm , e a redução da massa do pré-concentrado em aproximadamente 57%.

Os resultados dos testes de lixiviação do planejamento fatorial mostraram que a decomposição do trióxido de tungstênio (WO_3), ocorre de maneira mais significativa com a variável concentração da solução de HCl em seu maior nível (3 molar).

O rendimento da reação é favorecido com maior emprego do tempo de lixiviação, mostrando que o tempo de contato entre a solução lixiviante e o pré-concentrado de scheelita é uma variável significativa.

Os testes de lixiviação em pré-concentrado de scheelita com granulometria abaixo de 177 μm , mostraram que é possível atingir decomposição de até 90,18% de WO_3 , utilizando temperatura de 90° C, concentração da solução de HCl em 3 molar, tempo de lixiviação de 4 horas e proporção s/l de 1/5. A decomposição obtida é bastante satisfatória para um baixo teor de scheelita presente no pré-concentrado - 177 (1,25% de WO_3).

Os cálculos dos efeitos do planejamento fatorial mostraram que três efeitos principais (concentração da solução, tempo e temperatura), e as interações de 2ª ordem entre a concentração da solução x tempo e temperatura x concentração da solução são as variáveis significativas, comprovado pela análise do gráfico de distribuição normal, pois estão mais distantes da região central (zero no eixo das abscissas).

Através da análise por meio do gráfico normal, foi possível comprovar a distinção de quais efeitos são significativos no planejamento fatorial, e determinar a estimativa da variância conjunta (9,43) e a estimativa para o erro padrão de um efeito (3,07). Com um nível de 95% de confiança o valor de t com 12 graus de liberdade foi 2,228 e valor limite para significância de um efeito igual a 6,83.

O planejamento fatorial se mostrou uma técnica poderosa, indicando as variáveis significativas no modelo proposto de lixiviação ácida com HCl, decompondo até 90,18% da scheelita presente sob forma de trióxido de tungstênio (WO_3).

Os rejeitos de scheelita da mineração Tomaz Salustino - mina Brejuí, se caracteriza em um passivo ambiental acumulado por décadas desde o início das atividades da empresa, o estudo em questão apresentou a possibilidade de aproveitamento desses rejeitos através da aplicação de métodos de concentração centrífuga com métodos hidrometalúrgicos.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir do rejeito de scheelita da mina Brejuí, estudar a viabilidade de aplicação da técnica da flotação para o mineral calcita, mineral abundante no rejeito.

Nos rejeitos de scheelita da mina Brejuí, podem ser empregados reagentes capazes de solubilizar o WO_3 contido em uma única etapa, utilizando carbonato de sódio ou EDTA.

Nos trabalhos que tem por objetivo a recuperação do WO_3 , fica sugerida uma classificação prévia na malha de 80 # para elevar o teor de WO_3 em aproximadamente 65%.

As sugestões propostas não necessitam de técnicas de cominuição para o aproveitamento dos rejeitos de scheelita, já que o material tem granulometria adequada para os processos, necessitando apenas de uma classificação a depender do método de aproveitamento utilizado.

REFERÊNCIAS

- AGRICOLA, G. **De Re Metallica**, Dover Publications, New York, 1950, p. 1-592.
- ANDRADE, M. C. **Mineração no Nordeste: Depoimentos e Experiências**. CNPq, Assessoria editorial e divulgação científica, Brasília, 1987, p.66.
- BARROS N. B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos**. Campinas, Editora Unicamp, 2007, p.116-169.
- BRAZ, E. **Programa de reavaliação do setor mineral da Região Seridó - Rio Grande do Norte. Parte II: avaliação da viabilidade do aumento das tarifas de importação para a reativação da mineração de scheelita no Rio Grande do Norte**. Recife, CPRM/UFRN/SINTEC, 2001, p. 12.
- BURKIN, A. R. **Chemical Hydrometallurgy - Theory and principles**, Imperial college press, 1999, p. 65.
- BURT, R. O. **Gravity concentration methods**. New York: Elsevier, cap. 3 e 7, 1984.
- CALADO, V.; MONTGOMERY, D. C. **Planejamento de Experimentos usando o Statistica**. Rio de Janeiro: E-papers Serviços Editoriais, 2003, p. 9-43.
- CANO, T. M. **Sumário mineral 2010 - Tungstênio**, DNPM - Departamento Nacional da Produção Mineral, Brasília, 2010, p. 1-2.
- CANO, T. M.; Costa, J. L.; Nesi, J. R. **Tungstênio**. In: Economia Mineral do Brasil – Departamento Nacional da Produção Mineral, Brasília, 2009, p. 148-167.
- CARISSO, R. C. C. **Aplicação do Concentrador Centrífugo Multi-Gravity Separator (MGS) na Recuperação de Finos de Minerais Pesados**. Tese (Doutorado em Eng. Mineral) - Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil, 2001.
- CARVALHO, E. B. **Caracterização dos rejeitos oriundos da lavra e do tratamento do minério de scheelita da mina Brejuí/RN**. Dissertação (Mestrado em Geociências) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, Brasil, 2004.
- 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.

CIMINELLI, V. S. T. **Hidrometalurgia**. In: Fernandes, F. R. C; Mattos, G. M. M.; Castilhos, Z. C.; LUZ, A. B. **Tendências tecnológicas Brasil 2015 – Geociências e tecnologia mineral**. CETEM/MCT, Rio de Janeiro, 2007, p. 157.

COSTA, J. L. **Balanco mineral Brasileiro - Tungstênio**, DNPM – Brasil, 1998, p. 96.

CRISTONI, S. **Teoria e prática de tratamento, beneficiamento e recuperação de minérios por sistemas gravimétricos**. São Paulo, Editora Signus, 1986, p.19.

DANA, J. D. **Manual de mineralogia**. Livros técnicos e científicos editora, vol. 2, Rio de Janeiro, 1974, p. 421-422.

DANTAS, J. R. A. **Distritos mineiros do nordeste oriental**. DNPM – Brasil, Pernambuco, 2002, p. 17-97.

DARDENNE, M.A.; SCHOBENHAUS, C. 2003. **Depósitos minerais no tempo geológico e épocas metalogenéticas**. In: BIZZI, L., SCHOBENHAUS, C.; VIDOTTI, R.M.; GONÇALVES, J. (ed.). *Geologia, tectônica e recursos minerais do Brasil: texto, mapas e SIG*. Brasília, CPRM, p. 365-447.

DNPM – Departamento Nacional da Produção Mineral. **Principais depósitos minerais do nordeste oriental**, Série Geologia, nº 24, Brasília, 1984, p. 340.

DOYLE, F. M. Teaching and learning environmental hydrometallurgy. **Hydrometallurgy**, vol. 79, issues 1-2, september 2005, p. 1-14.

EICHELBRONNER, G. Refractory metals: crucial components for light sources. **International Journal of Refractory Metals & Hard Materials**. Vol. 16, Issue 1, 1998, p. 5-11.

FIGUEIREDO, P. C.; CHAVES, A. P. **Recuperação de partículas minerais finas e ultrafinas no âmbito de concentração gravítica**. XVI Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, São Paulo, 1998, p. 483-493.

FERNANDES, B. R. B.; MACHADO, A. O. D.; LEITE, J. Y. P. **Lixiviação de scheelita – Uma revisão do estado da arte**. IV Congresso de Pesquisa e inovação da rede Norte e Nordeste de educação tecnológica, Belém, 2009, p. 1-7.

FERNANDES, B. R. B. **Concentração centrífuga aplicada aos rejeitos da mina Brejuí**. Monografia - IFRN, 2008, p. 1-30.

- GAUR, R. P. S. Modern hydrometallurgical production methods of tungsten. **JOM – A Publication of the Minerals, Metals & Materials Society**. vol. 58, nº 9, USA, 2006, p.46-47.
- GÓES, M. A. C.; LUZ, A. B.; POSSA, M. V. **Amostragem**. In: LUZ A. B.; SAMPAIO, J. A.; ALMEIDA, S. L. M. **Tratamento de minérios**. 4º ed. CETEM/MCT, 2004, p. 19.
- HABASHI, F. **A textbook of hydrometallurgy**. Métallurgie extractive, Québec, Enr. Canadá, 1993, p. 66-67.
- HABASHI, F. **A short history of hydrometallurgy**. Hydrometallurgy, vol. 79, issues 1-2, september 2005, p. 15-22.
- JACKSON, E. Hydrometallurgical extraction and reclamation. **Ellis Horwood Series in Industrial Metals**, England, 1986, p. 29.
- 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.
- 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. 35-44.
- LASSNER, E.; SCHUBERT, WOLF-DIETER. **Tungsten: properties, chemistry, technology of the element, alloys, and chemical compounds**. Kluwer Academic Publishing/Plenum Publishers, New York, 1999, p. 1-414.
- LEGRAND, J. M. **Evolução metamórfica de rochas hospedeiras de mineralizações de scheelita da região do Seridó RN-PB**. In: XXXI Congresso brasileiro de geologia, Anais vol. 3, Balneário de Camburiú-SC, 1980, p. 1601-1615.
- LEITE, J. Y. P.; ARAÚJO, F. S. D.; SANTOS, E. P. **Análise das plantas de concentração de scheelita no estado do RN**. II Jornada Nacional da Produção Científica em Educação Profissional e Tecnológica, São Luís-MA, 2007, p.1-6.
- LINS, F. F.; COSTA, L. S. N.; DELGADO, O. C.; GUTIERREZ, J. M. A. **Concentrador centrífugo: revisão e aplicações potenciais**. Série Tecnologia Mineral, n. 55, CETEM – MCT, 1992, p. 1-30.

MARTINS, J. I. F. P. **A hidrometalurgia na valorização dos minérios tungstíferos**. Tese de doutorado, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Portugal, 1983, p. 1-212.

MARTINS, J. I. Kinetics of soda ash leaching of low-grade scheelita concentrates. **Hydrometallurgy**, vol. 42, issue 2, september 1996, p. 221-236.

MARTINS, J. I.; DELMAS, F.; CASQUINHA, H.; COSTA, S. The influence of particle size of raw materials on the final WO_3 grain size. **Hydrometallurgy**, vol. 67, issues 1-3, december 2002, p. 117-123.

MARTINS, J. I.; MOREIRA, A.; COSTA, S. C. Leaching synthetic scheelita by hydrochloric acid without the formation of tungstic acid. **Hydrometallurgy**, vol. 70, issues 1-3, july 2003, p. 131-141.

Mineral Commodity Summaries – Tungsten/2008. Disponível em: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/>. Acesso em 13 de outubro de 2009.

NESI, J. R. **Sumário mineral 2006 – Tungstênio**, DNPM – Departamento Nacional da Produção Mineral, Brasília, 2006, p. 303.

OLIVEIRA, J. F. **Cinética da lixiviação da scheelita por ácido clorídrico**. Tese (Mestrado em Engenharia Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos) – Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro, 1972.

PASSONI, L. C. **Oxidação Catalítica Direta de Benzeno a Fenol Utilizando Paládio e Heteropoliácido**. 89 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, Brasil, 1998.

PAULO, J. B. A. **Lixiviação alcalina de scheelita a partir de rejeitos industriais**. Dissertação (Mestrado em Eng. Metalúrgica e de Minas) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Brasil, 1989.

PRIMATOV, A. E. Investigation of the mechanism of decomposition of artificial scheelite in nitric acid. **Chemistry for Sustainable Development**, nº 4, 2003, p. 635-637.

RÚBIO, J. Nuevas Tecnologías para el Tratamiento de Partículas Finas de Minerales. **Minerales**, vol. 47, nº 199, 1993, p. 51-58.

SAMPAIO, C. H.; TAVARES, L. M. M. **Beneficiamento gravimétrico: uma introdução aos processos de concentração mineral e reciclagem de materiais por densidade**. Porto Alegre: Ed. da UFRGS, 2005, p. 271-414.

SANTOS, P. G. **Concentração gravítica utilizando mesa vibratória para valorização dos rejeitos de scheelita**. Monografia - IFRN, 2008, p. 32-35.

TREYBAL, R. Lixiviación In: TREYBAL, R. **Operaciones de Transferencia de Masa**. 2 ed. México: Mc Graw Hill, 1988.

VILLAS BOAS, R. C.; FERREIRA, R. C. H.; EL NAGGAR, M. M.; BARBOSA, J. P. **Hidrometalurgia**. In: Tratamento de minérios e hidrometalurgia, Fundação instituto tecnológico do estado do Pernambuco, 1980, p. 303.

ANEXO

ANEXO 1 - Tabela de distribuição t de Student**t Table**

cum. prob	$t_{.50}$	$t_{.75}$	$t_{.80}$	$t_{.85}$	$t_{.90}$	$t_{.95}$	$t_{.975}$	$t_{.99}$	$t_{.995}$	$t_{.999}$	$t_{.9995}$
one-tail	0.50	0.25	0.20	0.15	0.10	0.05	0.025	0.01	0.005	0.001	0.0005
two-tails	1.00	0.50	0.40	0.30	0.20	0.10	0.05	0.02	0.01	0.002	0.001
df											
1	0.000	1.000	1.376	1.963	3.078	6.314	12.71	31.82	63.66	318.31	636.62
2	0.000	0.816	1.061	1.386	1.886	2.920	4.303	6.965	9.925	22.327	31.599
3	0.000	0.765	0.978	1.250	1.638	2.353	3.182	4.541	5.841	10.215	12.924
4	0.000	0.741	0.941	1.190	1.533	2.132	2.776	3.747	4.604	7.173	8.610
5	0.000	0.727	0.920	1.156	1.476	2.015	2.571	3.365	4.032	5.893	6.869
6	0.000	0.718	0.906	1.134	1.440	1.943	2.447	3.143	3.707	5.208	5.959
7	0.000	0.711	0.896	1.119	1.415	1.895	2.365	2.998	3.499	4.785	5.408
8	0.000	0.706	0.889	1.108	1.397	1.860	2.306	2.896	3.355	4.501	5.041
9	0.000	0.703	0.883	1.100	1.383	1.833	2.262	2.821	3.250	4.297	4.781
10	0.000	0.700	0.879	1.093	1.372	1.812	2.228	2.764	3.169	4.144	4.587
11	0.000	0.697	0.876	1.088	1.363	1.796	2.201	2.718	3.106	4.025	4.437
12	0.000	0.695	0.873	1.083	1.356	1.782	2.179	2.681	3.055	3.930	4.318
13	0.000	0.694	0.870	1.079	1.350	1.771	2.160	2.650	3.012	3.852	4.221
14	0.000	0.692	0.868	1.076	1.345	1.761	2.145	2.624	2.977	3.787	4.140
15	0.000	0.691	0.866	1.074	1.341	1.753	2.131	2.602	2.947	3.733	4.073
16	0.000	0.690	0.865	1.071	1.337	1.746	2.120	2.583	2.921	3.686	4.015
17	0.000	0.689	0.863	1.069	1.333	1.740	2.110	2.567	2.898	3.646	3.965
18	0.000	0.688	0.862	1.067	1.330	1.734	2.101	2.552	2.878	3.610	3.922
19	0.000	0.688	0.861	1.066	1.328	1.729	2.093	2.539	2.861	3.579	3.883
20	0.000	0.687	0.860	1.064	1.325	1.725	2.086	2.528	2.845	3.552	3.850
21	0.000	0.686	0.859	1.063	1.323	1.721	2.080	2.518	2.831	3.527	3.819
22	0.000	0.686	0.858	1.061	1.321	1.717	2.074	2.508	2.819	3.505	3.792
23	0.000	0.685	0.858	1.060	1.319	1.714	2.069	2.500	2.807	3.485	3.768
24	0.000	0.685	0.857	1.059	1.318	1.711	2.064	2.492	2.797	3.467	3.745
25	0.000	0.684	0.856	1.058	1.316	1.708	2.060	2.485	2.787	3.450	3.725
26	0.000	0.684	0.856	1.058	1.315	1.706	2.056	2.479	2.779	3.435	3.707
27	0.000	0.684	0.855	1.057	1.314	1.703	2.052	2.473	2.771	3.421	3.690
28	0.000	0.683	0.855	1.056	1.313	1.701	2.048	2.467	2.763	3.408	3.674
29	0.000	0.683	0.854	1.055	1.311	1.699	2.045	2.462	2.756	3.396	3.659
30	0.000	0.683	0.854	1.055	1.310	1.697	2.042	2.457	2.750	3.385	3.646
40	0.000	0.681	0.851	1.050	1.303	1.684	2.021	2.423	2.704	3.307	3.551
60	0.000	0.679	0.848	1.045	1.296	1.671	2.000	2.390	2.660	3.232	3.460
80	0.000	0.678	0.846	1.043	1.292	1.664	1.990	2.374	2.639	3.195	3.416
100	0.000	0.677	0.845	1.042	1.290	1.660	1.984	2.364	2.626	3.174	3.390
1000	0.000	0.675	0.842	1.037	1.282	1.646	1.962	2.330	2.581	3.098	3.300
Z	0.000	0.674	0.842	1.036	1.282	1.645	1.960	2.326	2.576	3.090	3.291
	0%	50%	60%	70%	80%	90%	95%	98%	99%	99.8%	99.9%
	Confidence Level										