

## LIXIVIAÇÃO DE SCHEELITA – UMA REVISÃO DO ESTADO DA ARTE

**Bruno Borges FERNANDES (1); Áureo Octávio MACHADO (2); José Yvan LEITE (3)**

(1) PPGEMinas – Dep. de Eng. de Minas - UFPE e Lab. Processamento Mineral - Instituto Federal do RN, Bolsista DTI-III do CNPq – Projeto FINEP - Fortalecimento da Estrutura de Apoio à Pesquisa para o APL Mineral RN,  
e-mail: [brunorodrigoborges@hotmail.com](mailto:brunorodrigoborges@hotmail.com)

(2) PPGEMinas – Departamento de Eng. de Minas - UFPE  
Av. Prof. Moraes Rego, 1235 - Cidade Universitária, Recife - PE - CEP: 50670-901,  
e-mail: [aureo@ufpe.br](mailto:aureo@ufpe.br)

(3) Lab. de Processamento Mineral e de Resíduos - IFRN  
Av. Sen. Salgado Filho, 1559, Tirol, Natal-RN, CEP 59015-000,  
e-mail: [leite@cefetrn.br](mailto:leite@cefetrn.br)

### RESUMO

A scheelita ( $\text{CaWO}_4$ ) é uma das principais fontes de tungstênio. A obtenção do metal tungstênio envolve desde etapas de extração, beneficiamento e metalurgia extrativa. O grau de purificação exigido pelas indústrias para os concentrados depende diretamente do processo metalúrgico a que serão submetidos. Através da lixiviação obtêm-se os produtos (ácido túngstico e APT) que são necessários para se alcançar o produto metalúrgico final. A lixiviação é utilizada para processar concentrados e rejeitos de scheelita. A lixiviação é uma técnica que se caracteriza por tratar minérios complexos e de mais baixos teores. O trabalho em questão tem como objetivo revisar o estado da arte sobre lixiviação de scheelita, abordando as técnicas empregadas.

**Palavras-chave:** scheelita, hidrometalurgia, tungstênio.

## 1. INTRODUÇÃO

A scheelita é um tungstato de cálcio, com composição:  $\text{CaWO}_4$  (CaO 19,4 % e  $\text{WO}_3$  80,6 %), onde usualmente o molibdênio está presente substituindo parcialmente o tungstênio (Dana, 1974).

O processo de beneficiamento do minério de scheelita, empregado em usinas de pequeno porte, geralmente, consiste em etapas de fragmentação (britagem e moagem) e concentração gravimétrica (jigues e mesas vibratórias). Nas usinas de grande porte, a flotação é utilizada associada à concentração gravítica. Nestas usinas, uma parte considerável dos concentrados apresenta baixo teor requerendo tratamento químico subsequente (lixiviação).

No Brasil, as usinas de beneficiamento de scheelita apresentam uma baixa eficiência na recuperação dos finos, acarretando uma grande quantidade de scheelita desperdiçada no rejeito.

A quantidade de rejeito das pilhas da Mineração Tomaz Salustino – Mina Brejuí, localizada no município de Currais Novos/RN, é de aproximadamente 814.080 toneladas, pilha menor, e 2.296.320 toneladas, pilha maior. Durante o tempo de operação, até a sua paralisação, estima-se que tenham sido processadas entre 5.000.000 e 5.500.000 toneladas de minério. E o descarte de rejeito fino corresponde a um valor entre 1.000.000 e 1.500.000 toneladas (Carvalho et al, 2002).

Fernandes (2008), estudou a viabilidade de recuperar os finos de scheelita contidos no rejeito da Mina Brejuí, através da utilização do concentrador centrífugo Falcon gerando pré-concentrados com teores próximos de 1,5 % de  $\text{WO}_3$ .

Os pré-concentrados de scheelita com teores abaixo de 5% de  $\text{WO}_3$  podem ser tratados por lixiviação ácida, lixiviação com álcalis sob pressão, lixiviação com sais de sódio depois de fusão ou sinterização e outros métodos (Paulo, 1989).

Na lixiviação alcalina utilizando ácido etilenodiaminotetracético (EDTA) realizada em rejeitos de scheelita da Mina Boca de Laje localizada no município de Currais Novos/RN, foi possível a solubilização total do tungstênio contido (Paulo, 1989).

## 2. HIDROMETALURGIA

A hidrometalurgia se entende por processos de lixiviação seletiva (dissolução) dos componentes valiosos dos minérios e sua posterior recuperação na solução por diferentes métodos. O nome hidrometalurgia se refere ao emprego generalizado de soluções aquosas como agente de dissolução (Arenas, 2008).

Segundo Habashi (1993), lixiviação é o processo de extrair um componente solúvel de um sólido por meio de um solvente. A este respeito, qualquer uma das duas finalidades pode ser conseguida:

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

A escolha de um agente de lixiviação depende dos seguintes fatores:

- Solubilidade: ampla e rápida solubilidade do material a ser lixiviado no agente de lixiviação.
- Custo: um reagente caro é indesejável porque quaisquer traços perdidos durante a manipulação representarão uma grande perda econômica.
- Seletividade: um reagente ideal extrairá somente o componente desejado.

- **Materiais de construção:** se o agente lixiviante é corrosivo ele tem que ser manuseado em tanques feitos em aço inoxidável, titânio ou hastelloy (superliga de níquel), o capital de custo será elevado, e conseqüentemente seu uso será menos desejável.
- **Regeneração:** a habilidade de regeneração do reagente para reciclagem também é um critério importante.

A água é um agente de lixiviação ideal porque é barata e não corrosiva, mas é ação é limitada somente a poucos minerais. Os agentes lixiviantes de uso geral à exceção da água caem nas seguintes categorias: ácidos, bases, soluções de sais aquosas; água clorada é usada em menor extensão. Agentes lixiviantes podem ser usados sozinhos ou em combinação com agentes oxidantes. Em poucos casos são usados em combinação com agentes redutores. Os agentes de oxidação de uso geral são: ar, água oxigenada, dióxido de manganês, nitrato de sódio, e clorato de sódio. Os agentes de redução são geralmente íons ferrosos e dióxido de enxofre (Habashi, 1993).

A tabela 1 apresenta agentes lixiviantes comumente utilizados no processo hidrometalúrgico.

**Tabela 1 – Agentes lixiviantes comumente utilizados**

CATEGORIA	REAGENTES
ÁGUA	H <sub>2</sub> O
ÁCIDOS	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , HCL, NHO <sub>3</sub> , HF, H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> , ÁGUA RÉGIA, H <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>
BASES	NaOH, NH <sub>4</sub> OH
SOLUÇÕES AQUOSAS DE SAIS	FeCl <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> , NaCO <sub>3</sub> , NaCN, Na <sub>2</sub> S, NaCl, (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> , Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
COLORO AQUOSO E HIPOCLORITO	Cl <sub>2(aq)</sub> , HClO, NaClO

Fonte: Habashi (1993).

O processo hidrometalúrgico pode ser dividido em etapas, são elas: preparação, decomposição, purificação e recuperação. A primeira etapa é a preparação para a decomposição, onde são utilizadas operações de tratamento de minérios (cominuição, classificação, concentração e separação sólido-líquido). A decomposição (lixiviação) é a etapa em que ocorre a dissolução seletiva dos minerais contendo o metal ou metais de interesse. A purificação tem como objetivo purificar a solução contendo o metal de interesse utilizando-se de técnicas de extração por solventes, precipitação, cementação, adsorção em carvão ativado e adsorção em resinas de troca iônica. A etapa final da recuperação do metal é alcançada através de processos de eletrorrecuperação, redução por hidrogênio, cristalização entre outras.

Um fluxograma mostrando a seqüência dos processos e operações unitárias num esquema hidrometalúrgico é apresentado na figura 1 (Villas-Bôas et al, 1980).

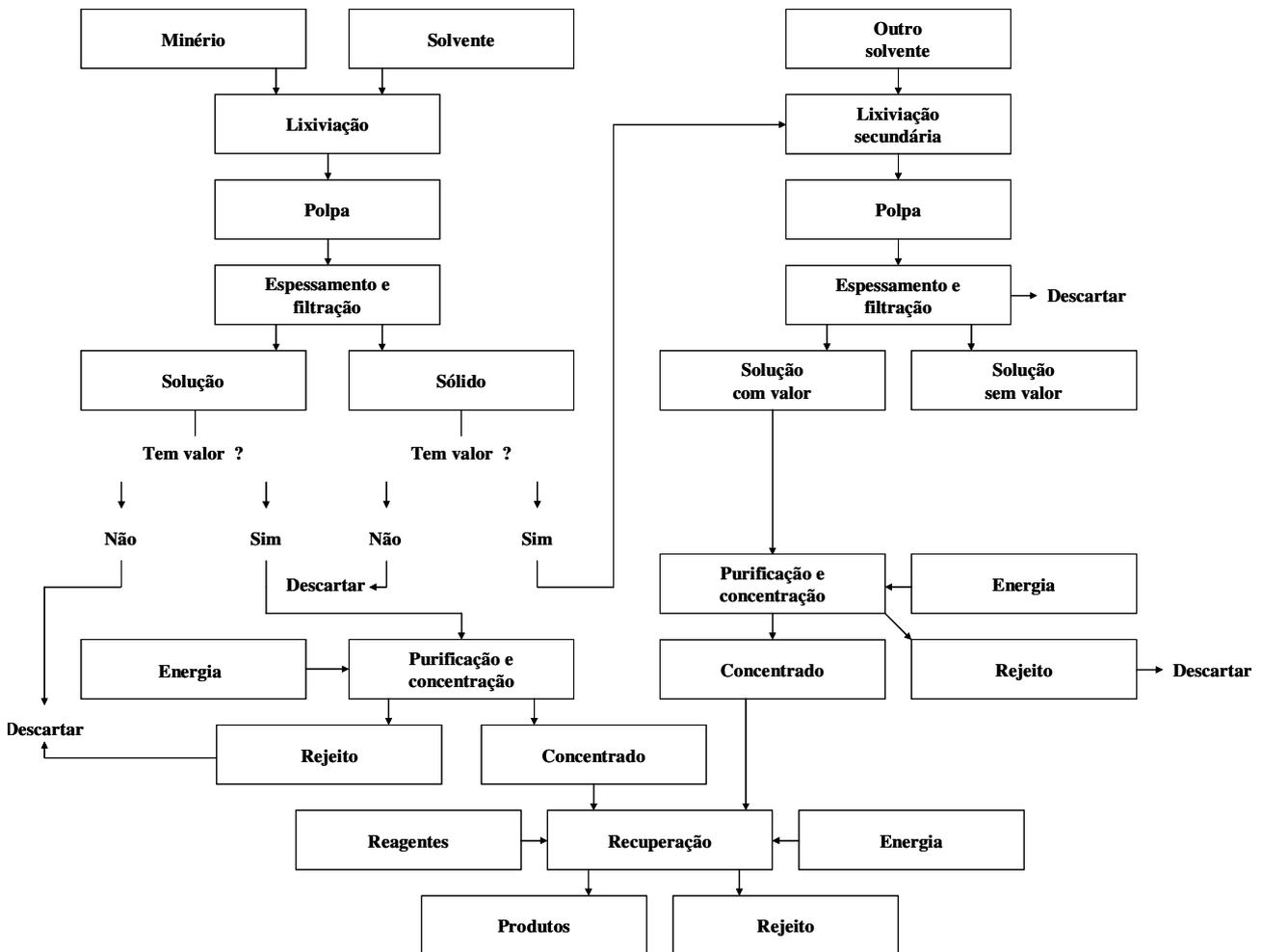


Figura 1 – Fluxograma típico do processo hidrometalúrgico

### 3. LIXIVIAÇÃO DE SCHEELITA

As scheelitas naturais e sintéticas, quimicamente  $\text{CaWO}_4$  são as matérias-primas mais importantes usadas na produção do tungstênio. O paratungstato de amônio (APT) é obtido como um produto intermediário durante a lixiviação de  $\text{CaWO}_4$  em soluções ácidas ou de álcalis. O APT é matéria-prima fundamental para a produção de metal duro, na indústria de iluminação e indústrias de revestimento (Kahruman e Yusufoglu, 2006).

Sendo a scheelita um óxido complexo ( $\text{CaWO}_3$ ), o tratamento alcalino é feito pela solubilização do seu óxido ácido ( $\text{WO}_3$ ), enquanto que a abertura por via ácida se dá pela dissolução do seu óxido básico ( $\text{CaO}$ ). O primeiro processo apresenta a vantagem da solubilização direta do tungstênio, ao passo que, no tratamento

por via ácida, o tungstênio precipita-se sob a forma de ácido túngstico, dando-se a sua solubilização numa segunda etapa (Oliveira, 1972).

Nos métodos antigos de processamento hidrometalúrgico do tungstênio, a scheelita era principalmente processada pela digestão ácida. Durante essa reação da digestão a scheelita converte-se em ácido túngstico:  $\text{CaWO}_4 + 2\text{HCl} \rightarrow \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{WO}_4$ . O ácido assim obtido era dissolvido no hidróxido de amônio, e na solução, após a purificação, era cristalizado o paratungstato de amônio (APT) através da evaporação (Gaur, 2006).

O fluxograma na figura 2 descreve o método clássico de processamento do tungstênio a partir da scheelita (Lassner e Schubert, 1999).

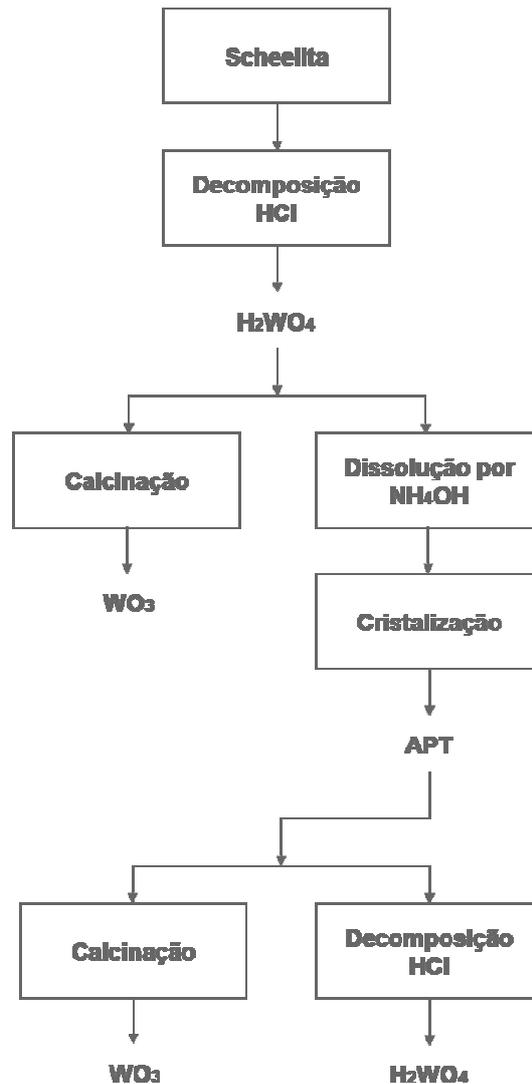


Figura 2 – Fluxograma do processo clássico

No método de processamento hidrometalúrgico do tungstênio por via ácida com ácido clorídrico (HCl) a scheelita converte-se em ácido túngstico, que é então dissolvido em hidróxido de amônio e a solução após purificação é cristalizada em paratungstato de amônio (APT) através de evaporação ou neutralização. A reação da scheelita com HCl é dada a seguir:  $\text{CaWO}_{4(s)} + 2\text{HCl}_{(aq)} \rightarrow \text{CaCl}_{2(aq)} + \text{H}_2\text{WO}_{4(s)}$

A reação de solubilização do ácido túngstico com amônia é dada a seguir:  $\text{H}_2\text{WO}_{4(s)} + 2\text{NH}_3 = (\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$

O APT pode ser cristalizado pela evaporação da solução aquosa do tungstato de amônio. Durante esse processo a concentração de amônia diminui e a concentração de trióxido de tungstênio aumenta. Conseqüentemente, cristaliza-se o paratungstato de amônio  $(\text{NH}_4)_{10}(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Lassner, 1995).

A decomposição da scheelita também pode ser efetuada com ácido sulfúrico através da reação:  $\text{CaWO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{WO}_4 + \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Este processo apresenta as vantagens de ser o  $\text{H}_2\text{SO}_4$  menos volátil, menos corrosivo e mais barato que o ácido clorídrico. Porém, enquanto que, no tratamento com  $\text{HCl}$ , o cloreto de cálcio formado fica em solução e pode ser separado facilmente por decantação, no tratamento com ácido sulfúrico, o sulfato de cálcio formado precipita-se junto com o ácido tungstico. O problema que se apresenta neste caso é a solubilização do  $\text{H}_2\text{WO}_4$  sem que se tenha um consumo indevido de reagente por reação com sulfato de cálcio (Oliveira, 1972).

O ácido tungstico pode ser obtido através da lixiviação ácida de scheelita com a utilização do ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) de acordo com a seguinte reação:  $\text{CaWO}_4 + 2\text{HNO}_3 = \text{H}_2\text{WO}_4 + \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ . A lixiviação da scheelita com ácido nítrico é fortemente dependente do pH e da temperatura (Martins, 2003).

No processo hidrometalúrgico moderno, todas as alimentações de tungstênio estão sendo digeridas ~~no~~ em hidróxido de sódio ou ~~no~~ carbonato de sódio. O tungstato do sódio, que resulta depois das etapas da purificação, é convertido a APT após a separação de sódio através da troca iônica líquida (LIX) (Gaur, 2006).

A figura 3 apresenta um fluxograma geral do processamento do APT (Singh, 2001).

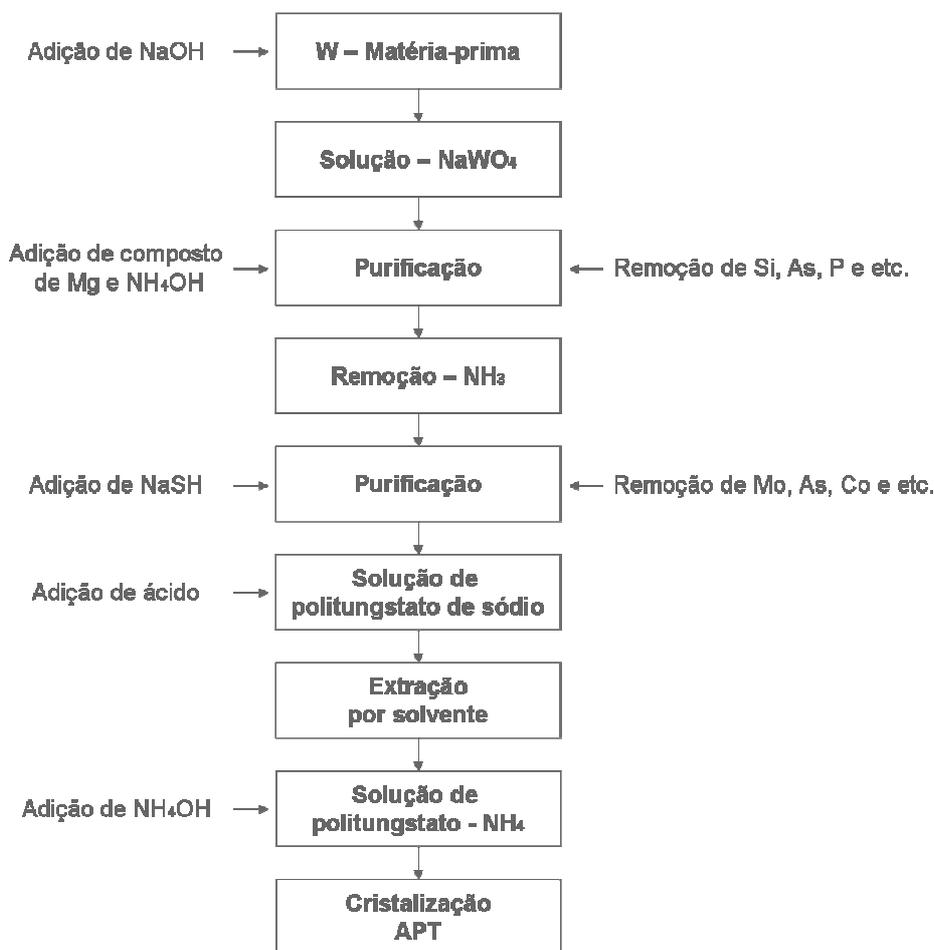


Figura 3 – Fluxograma do processamento do APT.

A reação da scheelita com carbonato de sódio durante a fusão se dá prontamente no sentido da formação do  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ . Porém, durante a lixiviação com água, pode-se ter a reação inversa, com a reprecipitação de  $\text{CaWO}_4$ , que é uma função do equilíbrio químico da reação:  $\text{CaWO}_{4(s)} + \text{Na}_2\text{CO}_{3(aq)} = \text{Na}_2\text{WO}_{4(aq)} + \text{CaCO}_{3(s)}$

A lixiviação com carbonato de sódio realizada em concentrados de scheelita de baixos teores é fortemente dependente da temperatura. A seletividade da reação diminui com a temperatura e a concentração do carbonato de sódio, e a perda do tungstênio na ganga pode ser reduzida usando a extração contra corrente (Martins, 1996).

O tratamento das soluções lixiviadas de tungstato de sódio ou amônio obtidas devem ser purificadas pelos métodos de extração por solvente, extração com etileno-glicol e recuperação por troca iônica.

Muitas das dificuldades químicas associadas com a compreensão do processo em que o tungstênio na solução é extraído de seus minérios são relacionadas ao fato de que a química de solução do tungstênio é extremamente complexa (Martins; Moreira; Costa, 2003).

#### 4. CONCLUSÕES

Através de processos hidrometalúrgicos aplicados aos concentrados e rejeitos de processamento do minério de scheelita obtém-se os produtos (ácido túngstico ou paratungstato de amônio – APT) necessários para a obtenção do o produto metalúrgico final.

A tendência mais evidente no futuro da extração mineral é a necessidade de tratamento de minérios cada vez mais complexos e de mais baixos teores. Por um lado, esses fatores são exatamente aqueles que caracterizam o nicho de aplicação da hidrometalurgia (Ciminelli, 2007).

No município de Currais Novos/RN onde se concentra a produção de concentrados de scheelita no Brasil, existe uma quantidade muito grande de rejeitos do beneficiamento de scheelita resultando em um grande passivo ambiental, estudos já comprovaram a viabilidade técnica de processar esses rejeitos por uma rota de lixiviação alcalina utilizando EDTA.

Estudos vêm sendo realizados aliando técnicas de concentração centrífuga com rotas hidrometalúrgicas para aproveitar a grande quantidade de scheelita que está contida nos rejeitos, scheelita essa não recuperada pelos métodos convencionais de concentração gravítica.

## REFERÊNCIAS

- ARENAS, G. C. **Hidrometalurgia**. Notas – Departamento de Metalurgia/Universidade de Atacama, disponível em <http://www.metalurgia.uda.cl/apuntes/caceres/menuhidro.htm>. Acesso em dezembro de 2008.
- 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: FENANDES, F. R. C; MATTOS, G. M. M.; CASTILHOS, Z. C.; LUZ, A. **Tendências tecnológicas Brasil 2015 – Geociências e tecnologia mineral**. CETEM/MCT, Rio de Janeiro, 2007, p. 157.
- DANA, J. D. **Manual de mineralogia**. Livros técnicos e científicos editora, vol. 2, Rio de Janeiro, 1974, p. 421-422.
- FERNANDES, B. R. B. **Concentração centrífuga aplicada aos rejeitos da mina Brejuí**. Monografia – CEFET/RN, 2008.
- GUAR, 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.
- HABASHI, F. **A textbook of hydrometallurgy**. Métallurgie extractive Québec, Enr. Canadá, 1993, p. 66-67.
- KAHRUMAN, C.; YUSUFOGLU I. **Leaching kinetics of synthetic CaWO<sub>4</sub> in HCl solutions containing H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 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.43.
- 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. 184-186.
- MARTINS, J. P. **Kinetics of soda ash leaching of low-grade scheelita concentrates**. Hydrometallurgy, vol. 42, issue 2, September 1996, p. 235.
- MARTINS, J. P.; MOREIRA, A.; COSTA, S. C. **Leaching of synthetic scheelite by hydrochloric acid without the formation of tungstic acid**. Hydrometallurgy, vol. 70, issues 1-3, July 2003, p. 133.
- MARTINS, J. P. **Leaching of synthetic scheelite by nitric acid without the formation of tungstic acid**. Industrial & Engineering Chemistry Research. vol. 4, issue 21, September 2003, p. 5031.
- OLIVEIRA J. F. **Cinética da lixiviação da scheelita por ácido clorídrico**. Tese de Mestrado – PUC/RJ, 1972, p. 8-9.
- PAULO, J. B. A. **Lixiviação alcalina de scheelita a partir de rejeitos industriais**. Dissertação de Mestrado – UFMG, 1989, p. 14, 140.
- SINGH, R. P. **Characterization and chemistry of formation of a magnesium hydroxide-type scale obtained from the tungsten process**. Hydrometallurgy, vol. 62, issue 1, September 2001, p. 11–12.

VILLAS BÔAS, 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, 303 p.

#### **AGRADECIMENTOS**

Os autores gostariam de expressar seus agradecimentos ao CNPq-FINEP-FAPERN (Projeto Fortalecimento da Estrutura de Apoio a Pesquisa para APL Mineral do Rio Grande do Norte) pela concessão da bolsa.