

PROJETO DESENVOLVIMENTO DE TECNOLOGIA DE
APROVEITAMENTO DE PRATA E OURO NOS MINÉRIOS
COMPLEXOS DO VALE DO RIBEIRA

Convênio FINEP 53.86.0658.00

MINERAIS DO PARANÁ S/A - MINEROPAR

ELABORAÇÃO:

Eng^a Química Quelcy Barreiros Corrêa

Eng^o de Minas Gilmar Paiva Lima

P
622.2
C824

Curitiba
1990

Registro n. f1530



Biblioteca/Mineroper

MINEROPER
BIBLIOTECA
Reg. 4436 Date 27/8/90

1530

SUMÁRIO

1 - INTRODUÇÃO	1
2 - OBJETIVO DO PROJETO	2
3 - FUNDAMENTOS TEÓRICOS	4
4 - MATÉRIA-PRIMA	8
5 - TÉCNICA EXPERIMENTAL	11
5.1 - Lixiviação	11
5.2 - Eletrólise	15
6 - ENSAIOS DE LIXIVIAÇÃO	17
7 - ENSAIOS DE ELETRÓLISE	26
8 - DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	28
8.1 - Ensaio de Lixiviação	28
8.2 - Ensaio de Eletrólise	31
9 - AVALIAÇÃO ECONÔMICA	32
9.1 - Premissas Estabelecidas	33
9.2 - Custo Operacional	35
9.3 - Receita Estimada	36
9.4 - Investimento	36
9.5 - Rentabilidade	36

1 - INTRODUÇÃO

A quase totalidade do chumbo produzido atualmente (mais de 90%) está relacionada com os processos pirometalúrgicos de sinterização, seguida de redução em alto forno, e o processo conhecido como Imperial, onde se acrescenta um condensador para os vapores de zinco, possibilitando-se assim o tratamento de concentrados mistos de zinco e chumbo.

Com as exigências de maior eficiência e menor agressão ao meio ambiente, tem havido considerável estímulo para a pesquisa e o desenvolvimento de alternativas.

A maior parte das rotas em estudo são também pirometalúrgicas, porém procuram utilizar equipamentos mais compactos e integrados para as diversas fases do processo, visando menores consumos energéticos e emissões de poluentes.

Com a crescente expansão do interesse por processos hidrometalúrgicos e seu comprovado sucesso na Metalurgia Extrativa de outros metais, surgiram propostas de tratamentos hidrometalúrgicos para minerais de chumbo/zinco/prata/cobre.

A principal idéia, que foi estudada pelo U.S. Bureau of Mines, envolve a lixiviação clorídrica de galena (sulfeto de chumbo), com a presença de um agente oxidante. Este processo consiste, na realidade, de uma extensão da técnica já consagrada no tra-

tamento de minérios de cobre, onde o sulfeto é também oxidado a enxofre elementar e o metal transformado em cloreto.

Em sua concepção original, o processo visava ao tratamento de galenas de alto teor, de modo a reduzir o acúmulo de impurezas no circuito de lixiviação.

Neste trabalho, procurou-se ensaiar, em escala de laboratório, os méritos desta técnica em uma situação bem mais complexa, onde os teores variam em amplas faixas, assim como os graus de oxidação e a presença de outros valores metálicos.

Em decorrência destas dificuldades, o processo concebido tornou-se muito mais complexo. No entanto, o maior grau de flexibilidade no tratamento de matéria-prima heterogênea e de composição variável é, sem dúvida, uma das vantagens dos processos hidrometalúrgicos.

2 - OBJETIVO DO PROJETO

De maneira ampla, o projeto buscou explorar as possibilidades de aproveitamento de minério de chumbo, prata, zinco e cobre, disponíveis na região do Vale do Ribeira, empregando-se uma rota hidrometalúrgica de lixiviação clorídrica, associada à redução por eletrólise em banho de sais fundidos.

As possibilidades das alternativas concebidas foram investigadas através de ensaios experimentais, em escala de laboratório. Aliando-se os dados assim gerados a outras informações já disponíveis, procurou-se elaborar uma análise técnico-econômica preliminar, capaz de indicar a potencialidade do processo em estudo, especialmente quanto a seu mérito para desenvolvimentos posteriores.

O objetivo paralelo do trabalho conduzido consistiu em ampliar a capacidade do TECPAR/MINEROPAR para conduzir outros projetos desta natureza, dotando-as de recursos experimentais adicionais e treinamento específico de pessoal.

Do ponto de vista específico, de modo a alcançar os interesses mais gerais expostos anteriormente, foram estabelecidas as seguintes metas:

- a) realizar amostragem e análise do material;
- b) conduzir testes de lixiviação clorídrica;
- c) realizar testes de redução do $PbCl_2$ em eletrólito fundido;
- d) estabelecer uma rota conceitual de processo;
- e) avaliar o potencial do processo.

De forma a satisfazer os objetivos almejados, no que tange à capacitação, buscou-se conduzir o projeto da maneira seguinte:

- a) definir facilidades experimentais;

- b) adquirir e montar o equipamento;
- c) planejar testes;
- d) observar resultados;
- e) analisar dados gerados.

Esta metodologia foi sempre adotada, propiciando a maior interação entre o TECPAR, MINEROPAR e REMETÁLICA.

3 - FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Os minérios, cujo aproveitamento motivou este projeto, caracterizaram-se essencialmente por:

- a) ocorrência em pequenos depósitos;
- b) ampla variação de composição;
- c) complexidade para aproveitamento integral.

Os processos hidrometalúrgicos são, em geral, indicados para situações como esta, já que apresentam menor sensibilidade ao fator de escala e maior flexibilidade operacional. Além disso, oferecem vantagens ambientais, especialmente quanto à liberação de enxofre na atmosfera, e maior eficiência na recuperação de subprodutos.

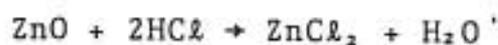
Os principais valores a serem recuperados eram, "a priori",

chumbo, prata, zinco, cobre e ouro. A análise das amostras não indicou a presença de ouro, de forma significativa, em qualquer delas. Os teores de prata e chumbo, a relação zinco/chumbo e cobre/chumbo e o grau de oxidação mostraram-se extremamente variáveis.

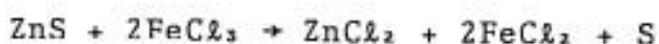
A rota de processo considerada está baseada na solubilidade dos cloretos de zinco e cobre; na solubilidade do cloreto de chumbo a quente e relativa insolubilidade a frio; e na solubilidade/insolubilidade da prata em meio clorídrico, conforme o grau de complexação.

As principais reações do processo de lixiviação acham-se representadas a seguir:

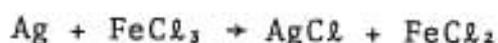
a) lixiviação de chumbo, cobre e zinco oxidados:

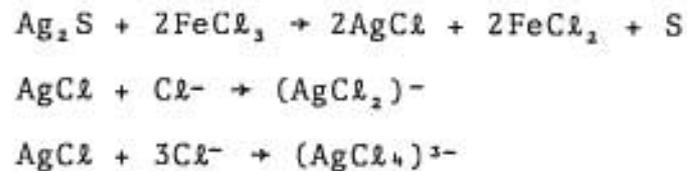


b) lixiviação de chumbo, cobre e zinco sulfetados:



c) lixiviação da prata:

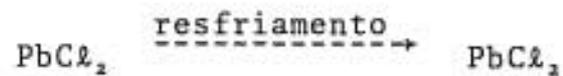




O excesso de cloreto para complexação da prata pode ser alcançado através da adição de NaCl. Assim, pH e atividade de íon cloreto podem ser variados independentemente, variando-se a relação HCl/NaCl.

Uma vez solubilizados o chumbo, o zinco, o cobre e a prata, o estágio seguinte do processo consiste em recuperar estes elementos da solução.

A mencionada diferença na solubilidade do PbCl_2 , em função da temperatura, permite que este seja precipitado por simples resfriamento da solução:



A separação do zinco será feita por extração por solventes, com trocador catiônico do tipo di-etil-hexil-ácido fosfórico (... D2EHPA):



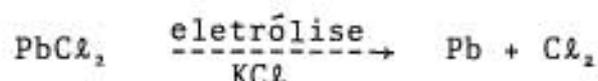
Na solução residual, a prata pode ser cementada pela adição controlada de pó de zinco:



O processo foi concebido de forma que os produtos finais fossem: chumbo metálico, sulfato de zinco e concentrado de prata.

Assim, o cimento de prata com pó de zinco já constitui um dos produtos finais.

O $PbCl_2$, após lavagem e secagem, é transformado em chumbo metálico por eletrólise em banho de KCl e/ou $NaCl$ fundidos:



A solução orgânica contendo zinco, uma vez submetida à re-extração ("stripping"), com ácido sulfúrico, resulta em sulfato de zinco:



A solução residual, após cementação da prata, volta ao processo de lixiviação, fazendo-se apenas purgas e ajustes necessários em função do teor de impurezas.

As etapas do processo concebido, que não foram objeto do programa experimental previsto neste projeto, foram analisadas a partir de informações bibliográficas.

4 - MATÉRIA-PRIMA

Para o desenvolvimento deste projeto, procedeu-se um cadastramento inicial dos produtores do bem mineral na região do Vale do Ribeira, onde procurou-se diagnosticar os diversos tipos de minério ali existentes. Feito isto, os mesmos foram agrupados em minérios oxidados e minérios sulfetados, sendo então iniciada a fase de coleta do material. Para esta coleta, definiram-se, em cada mina produtora, os setores representativos de cada grupo padrão. Assim, as seguintes amostras foram obtidas:

<u>Nº CAMPO</u>	<u>MINA</u>	<u>LOCALIZAÇÃO DA AMOSTRA</u>
GL-350	Perau	Galeria II + 15 Sul
GL-351	Perau	Galeria III
GL-352	Perau	Galeria II + 15 Norte
GL-353	Perau	Galeria IV - Sul
GL-354	Barrinha	Nível IV - Bloco I ç - SW
GL-355	Barrinha	Nível V - Bloco III - SW
GL-356	Barrinha	Nível IB - Bloco IV - NE
GL-357	Furnas	Nível 472 - Filão Gruta Nova
GL-358	Furnas	Nível 495
GL-359	Furnas	Nível 475 - Filão Laranjeiras
GL-360	Paqueiro	
GL-361	Rocha	Filão Gaveta Sul - Nível 227
GL-362	Rocha	Basseti IIB - Nível 310 + 06 Sul
GL-363	Rocha	Gaveta IV Sul - Nível 310 + 70
GL-364	Rocha	Gaveta IV - Nível 310 + 06

<u>Nº CAMPO</u>	<u>MINA</u>	<u>LOCALIZAÇÃO DA AMOSTRA</u>
GL-365	Rocha	Filão Lapa - Nível 175
GL-366	Rocha	Plano Inclinado - Nível 310
GL-367	Rocha	Gaveta III - Nível 227
GL-368	Rocha	Baseti II Sul - Nível 310 + 90
GL-369	Panelas	Nível 140
GL-370	Panelas	Filão capa - Nível 220 + 21

A coleta do material deu-se nas frentes de lavra de cada mina, onde amostras de aproximadamente 60 kg foram cadastradas e encaminhadas à sede da MINEROPAR para um tratamento primário. Este tratamento consistiu basicamente numa britagem a menos de 1" e posterior quarteamento, sendo obtidas três alíquotas de cada amostra: uma para análise química, uma para os ensaios tecnológicos e uma para arquivo.

As alíquotas para análise química foram encaminhadas ao Instituto de Tecnologia do Paraná, sendo obtidos os seguintes resultados:

Nº CAMPO	Nº LAB.	CHUMBO % (Pb)	COBRE % (Cu)	PRATA % (Ag)	ZINCO % (Zn)	FERRO % (Fe)	OURO Au (g/t)
GL-350	ACD-123	5,05	0,008	0,004	0,35	4,7	0,22
GL-351	ACD-124	55,60	0,081	0,026	0,31	3,25	N.D.
GL-352	ACD-125	18,15	0,103	0,017	0,13	4,55	0,50
GL-353	ACD-126	4,60	0,015	0,006	0,080	0,90	0,14
GL-354	ACD-127	1,70	0,10	0,004	0,145	5,30	0,34

Nº CAMPO	Nº LAB.	CHUMBO % (Pb)	COBRE % (Cu)	PRATA % (Ag)	ZINCO % (Zn)	FERRO % (Fe)	OURO Au (g/t)
GL-355	ACD-128	11,75	0,275	0,035	0,035	5,50	1,05
GL-356	ACD-129	4,90	0,245	0,019	0,015	7,20	0,94
GL-357	ACD-130	42,50	0,055	0,120	15,0	8,5	N.D.
GL-358	ACD-131	14,50	0,105	0,024	4,28	32,40	0,96
GL-359	ACD-132	15,50	0,080	0,024	18,0	6,5	N.D.
GL-360	ACD-133	2,60	0,220	0,008	0,13	11,5	1,69
GL-361	ACD-134	24,5	0,23	0,024	0,115	2,7	0,5
GL-362	ACD-135	0,215	0,090	0,002	0,19	3,65	0,29
GL-363	ACD-136	3,5	0,18	0,006	0,20	2,70	0,18
GL-364	ACD-137	2,0	0,03	0,005	0,07	1,45	0,26
GL-365	ACD-138	3,75	0,450	0,010	0,025	5,65	0,47
GL-366	ACD-139	2,50	0,265	0,014	0,415	1,95	0,38
GL-367	ACD-140	1,50	0,032	0,004	0,04	1,7	0,21
GL-368	ACD-141	4,45	0,155	0,007	0,66	2,3	0,46
GL-369	ACD-142	30,5	0,635	0,047	0,030	17,65	N.D.
GL-370	ACD-143	13,5	0,012	0,012	0,010	8,75	0,22

N.D. - não detectado

o O Projeto "Desenvolvimento de Tecnologia de Aproveitamento de Prata e Ouro nos Minérios Complexos do Vale do Ribeira", encaminhado à FINEP em 1985 e aprovado por esta financiadora em 1986, foi calcado em uma realidade da época, em que a tecnologia de aproveitamento deste tipo de minério era monopólio da Plumbum S/A, com as demais mineradoras da região alimentando com minério "RUN OF MINE" esta planta de beneficiamento.

Pelas características dos corpos mineralizados da região, torna-se difícil uma pesquisa geológica eficiente e conseqüente bloqueio de uma reserva para produção a médio prazo. Na maioria dos casos, a lavra é feita de maneira a se buscarem os filões mineralizados, não se possuindo uma estimativa correta das reservas ainda a serem lavradas. Assim, de 1985 até a presente data, as minas de Panelas, Perau e Plumbum tiveram suas atividades suspensas, devido à exaustão das reservas. A mina da Barrinha encontra-se em fase de desativação, com reduzida produção e em operação encontram-se as minas de Lageado, Rocha e Furnas.

5 - TÉCNICA EXPERIMENTAL

O processo hidrometalúrgico concebido envolvia as etapas de lixiviação clorídrica do minério e posterior redução do cloreto de chumbo obtido através de eletrólise. São comentadas a seguir as técnicas experimentais adotadas no desenvolvimento dos trabalhos:

5.1 - Lixiviação

Equipamentos utilizados:

- Conjunto de lixiviação composto por:

- . manta aquecedora regulável para operação a 90°C, para balaço de fundo redondo cap. 2.000 ml, modelo 202R - FISATON;

- . agitador com controle de rotação até 500 rpm, modelo 715 - FISATON;
 - . haste de teflon com selo mecânico para impedir saída de gases;
 - . hélice basculante, de teflon;
 - . balão de fundo redondo, cap. 2.000 mL, 3 bocas - PYREX;
 - . condensador de Liebig com junta esmerilhada, 400 mm, macho 24/40;
 - . termômetro, escala de 0 a 200°C, para indicação da temperatura de operação.
- Conjunto de filtração, composto por:
- . bomba de vácuo, marca OMEL;
 - . funil de Büchner;
 - . kitasato.
- Deionizador com condutivímetro, cap. 35 litros/h, modelo D.I.R.
- Prodicil.
- Balança eletrônica.
- - Estufa de secagem.

Método de Trabalho

A amostra previamente seca era pesada e colocada no balão de lixiviação, ao qual eram adicionados cloreto de sódio, cloreto férrico, água deionizada e finalmente, sob agitação, o ácido

clorídrico.

Esta composição, diferenciada para cada teste, era submetida a aquecimento até 90°C (cerca de 15 minutos), sob agitação. Atendida a temperatura adequada, iniciava-se a contagem do tempo de lixiviação. Ao final deste, a solução mais polpa, mantida à temperatura do processo, era filtrada a vácuo. O chumbo extraído do minério, presente na solução de lixiviação na forma de cloreto de chumbo solúvel a quente, precipitava após resfriamento desta solução, sendo então separado por filtração em funil de vidro.

Após medir-se o volume total da solução, cerca de 400 ml eram colocados em frascos rotulados, eliminando-se o restante.

O sal obtido era seco e pesado.

A amostra lixiviada, separada na filtração a vácuo, retornava ao balão para lavagem com solução de cloreto de sódio a 10%, durante 30 minutos, à temperatura de 95°C. O objetivo desta lavagem era solubilizar o restante do cloreto de chumbo formado, que normalmente ficava junto ao minério. Procedia-se novamente à filtração dessa solução, obtendo-se, como no passo anterior, uma quantidade de cloreto de chumbo precipitada a frio, e separado da solução de lavagem por nova filtração. 100 ml dessa solução eram mantidos para análise posterior.

Ao final do processo, o minério tratado era enviado ao laboratório para determinação dos teores residuais de chumbo, prata, cobre e zinco. Comparando-se estes valores com os obtidos no minério não tratado, avaliava-se o grau de extração alcançado.

Seleção de Variáveis

As variáveis consideradas no processo de lixiviação foram:

- a) tempo de lixiviação: foram utilizados tempos de 15, 30 e 60 minutos;
- b) concentração da solução de lixiviação;
- c) relação de peso: minério/solução de lixiviação;
- d) granulometria da amostra tratada;
- e) adição de cloreto férrico como agente oxidante.

Itens como temperaturas de operação (lixiviação e lavagem) e condições de lavagem (tempo e concentração da solução) foram mantidos constantes, por serem parâmetros definidos em estudo prévio a este trabalho.

Reagentes e Materiais Auxiliares

- Ácido clorídrico concentrado P.A., marca MERCK.
- Cloreto de sódio P.A., marca REAGEN.
- Cloreto férrico, marca REAGEN.
- Papel de filtro qualitativo faixa branca, marca KLABIN.
- Papel de filtro faixa azul, marca REAGEN.
- Bastão de vidro.
- Espátula de aço inox.

- Vidro de relógio.
- Placas de petri para secagem das amostras.
- Frascos para armazenagem das amostras líquidas e sólidas.
- Copos de Becker.
- Funil de haste longa, raiado.

5.2 - Eletrólise

Equipamentos utilizados:

- Forno tipo cadinho com controlador e indicador de temperatura, marca FORNITEC.
- Fonte de tensão retificada com indicador de amperagem e voltagem.
- Cuba da célula em vidro "pyrex", capacidade 1 litro.
- "Container" da cuba em aço inox.
- Termopar e indicador de temperatura do eletrólito.
- Eletrodo de grafite com espaçadores em vidro "pyrex".

Método de Trabalho

Os ensaios de eletrólise foram efetuados visando à definição de parâmetros aceitáveis de operação, como eficiência da eletrólise, corrente e tensão de trabalho, composição do eletrólito, temperatura de fusão do eletrólito, entre outros. Para a composição do eletrólito, foram utilizados cloreto de chumbo e cloreto de potássio P.A. (para análise), uma vez que o volume de sal obtido na etapa de lixiviação era insuficiente, embora estivesse na concentração e pureza adequadas.

A célula de eletrólise foi montada, colocando-se, no fundo do Becker, quantidade suficiente de chumbo metálico para permitir o contato entre os eletrodos, e instalando-se, sobre esse, os eletrodos de grafite e o termopar. Montado esse conjunto, uma parte do eletrólito era adicionada, levando-se o Becker de pyrex, protegido por um copo de aço inox, ao forno ainda desligado.

Adotou-se um acréscimo de temperatura lento, até que o banho estivesse totalmente fundido, ocasião em que se introduzia o restante do eletrólito. Com o banho fundido mantido à temperatura adequada, eram ligados os polos dos eletrodos à fonte de tensão. Uma vez instalado o conjunto, realizava-se o acompanhamento das etapas do processo, anotando as variações de corrente, temperatura e demais fatores da operação.

Uma vez que o resfriamento da célula resultava em quebra do copo de Becker, devido às diferenças de dilatação térmica dos seus componentes, optou-se por manter o banho fundido até o término dos testes, operando-se as alterações e reposições necessárias ao sistema.

O acompanhamento do processo era efetuado através da análise do teor de chumbo e cloro no eletrólito, cuja amostra era extraída ao término de cada etapa.

Reagentes

Cloreto de Chumbo P.A., marca RIEDEL DE HAEN

Cloreto de Potássio P.A., marca REAGEN

Chumbo Metálico, pureza 99%

5.3 - Acompanhamento Analítico

Os resultados obtidos nos ensaios de bancada foram analisados através do acompanhamento analítico realizado nos laboratórios do TECPAR. Tal acompanhamento constou dos seguintes testes:

- Análise do minério tratado e não tratado para determinação de Pb, Ag, Cu e Zn em espectrofotômetro de absorção atômica.
- Análise das soluções de lixiviação e lavagem para determinação de Pb, Ag, Cu e Zn em espectrofotômetro de absorção atômica.
- Análise do cloreto de chumbo obtido na lixiviação.
(determinação do teor de chumbo por EDTA)
- Análise dos íons Pb^{+2} , K^+ e Cl^- para acompanhamento da eletrólise.

6 - ENSAIOS DE LIXIVIAÇÃO

Realizaram-se cinco fases de testes de lixiviação, sendo as amostras para cada fase selecionadas de acordo com os resulta-

dos da fase anterior.

1ª Fase

Nesta etapa, as amostras foram selecionadas visando a abordagem das diversas minas e de seus respectivos tipos de minério.

Amostras

GL-351 Perau - Galeria III Rico
 GL-352 Perau - GII + 15 Norte
 GL-354 Barrinha - Nível 4 - Bloco 4 SW
 GL-355 Barrinha - Nível 5 - Bloco 3 SW
 GL-357 Furnas - Nível 472 - Sulfetado
 GL-360 Paqueiro - Oxidado
 GL-368 Rocha - Bassetti II Sul
 GL-369 Pannels - Sulfetado N 140
 GL-370 Pannels - Pilão Copa N 220 + 21

Tratamento

Foram tratadas amostras de 60 g de minério, em seis frações granulométricas (-32 + 60#; -60 + 80#; -80 + 115#; -115 + 150#; -150 + 200#; - 200#). O tratamento efetuado consistiu na lixiviação ácida do minério, nas seguintes condições:

- Solução de ácido clorídrico a 10%, com adição de NaCl (5% em peso).
- Temperatura de reação 90°C.
- Tempos de reação 1h, 2h e 3h.

- Relação sólido/líquido 1:3.

Posteriormente à lixiviação, efetuava-se a filtração da polpa e lavagem do minério, nas seguintes condições:

- Solução de cloreto de sódio a 1%.

- Temperatura de lavagem 95°C.

- Tempo de lavagem 30 minutos.

As amostras selecionadas foram submetidas, antes e após o tratamento, a análise química para verificação dos teores de chumbo, prata, cobre e

2ª Fase

Para o desenvolvimento da 2ª etapa, optou-se pela redução das amostras para três faixas granulométricas (material retido em 200 mesh, passante em 200 mesh). Foram selecionadas quatro entre as nove amostras anteriormente ensaiadas, visando à avaliação dos graus de extração obtidos frente a minérios sulfetados e oxidados, com teores variáveis de chumbo.

Amostras

GL-351 Perau - Galeria III - Rico

GL-360 - Paqueiro Oxidado

GL-361 - Rocha - Filão Gaveta Sul - N 277

GL-368 - Rocha - Bassetti II Sul

Tratamento

Foram tratadas amostras de 250 g de minério nas três frações granulométricas. As lixiviações foram realizadas nas mesmas condições da 1ª etapa, com tempos de operação de 1 hora. As filtrações foram feitas a quente, para impedir a precipitação do cloreto de chumbo formado.

Resultados

Os resultados obtidos nesta fase, apresentados a seguir, indicaram, numa visão global, teores de extração dos elementos em estudo bastante superiores no caso das amostras oxidadas (Rocha-Bassetti II Sul e Paqueiro - oxidado), enquanto que as amostras sulfetadas (Rocha-Filão Gaveta Sul 227 e Perau-Galeria III Rico) apresentaram índices de extração reduzidos. Os valores obtidos em função das frações granulométricas tratadas não propiciaram conclusões claras a respeito da faixa ideal de trabalho. Pela avaliação destes resultados, concluiu-se que haveria necessidade de se utilizar um oxidante (cloreto férrico) na lixiviação das amostras sulfetadas, para possibilitar a formação dos cloretos. Desta forma, a etapa seguinte foi realizada com os mesmos minérios ensaiados nesta fase. Sendo o material em estudo facilmente desagregável, trabalhou-se com amostras na granulometria acima de 200 mesh.

MINÉRIO	GRANULOMETRIA DA AMOSTRA	ELEMENTOS NO MINÉRIO (porcentagem extraída)			
		Prata (Ag)	Cobre (Cu)	Zinco (Zn)	Chumbo (Pb)
Rocha	retido 140#	-	-	12,7%	2,0%
Filão Gaveta	retido 200#	-	1,8%	3,7%	8,1%
Sul N 227	fundo 200#	-	-	-	-
Rocha	retido 140#	32,8%	7,1%	73,1%	37,8%
Bassetti II	retido 200#	38,7%	-	68,3%	40,3%
Sul -310 +90	fundo 200#	-	-	47,0%	52,5%
Paqueiro	retido 140#	63,2%	76,9%	64,8%	91,2%
Oxidado	retido 200#	94,6%	84,6%	94,2%	95,7%
	fundo 200#	100,0%	82,0%	71,6%	71,9%
Perau	retido 140#	73,2%	5,0%	-	12,0%
Galeria III	retido 200#	-	12,8%	-	-
Rico	fundo 200#	41,7%	-	-	12,0%

3ª Fase

Nesta fase, foram tratadas amostras na faixa granulométrica acima de 200 mesh, conservando-se as mesmas condições da fase anterior, com acréscimo de cloreto férrico para lixiviação das amostras sulfetadas, com tempos de reação de 30 minutos e 1 hora. Procedeu-se à lixiviação da amostra oxidada com tempos de 15 a 30 minutos, sem adição de agente oxidante.

Resultados:

MINÉRIO	TEMPO DE REAÇÃO (min)	ELEMENTOS NO MINÉRIO (porcentagem extraída)			
		Prata (Ag)	Cobre (Cu)	Zinco (Zn)	Chumbo (Pb)
Rocha	30	82,5%	26,5%	24,3%	28,4%
Filão Gaveta	60	46,0%	23,5%	23,5%	22,2%
Sul N 227					
Rocha	30	64,8%	17,3%	76,3%	76,2%
Basseti II	60	64,6%	13,7%	75,9%	75,2%
Sul -310 +90					
Paqueiro	30	100%	79,3%	67,4%	92,5%
Oxidado	15	100%	73,0%	61,1%	90,0%
Perau	60	59,3%	0,3%	8,8%	1,6%
Galeria III	30	57,8%	5,2%	10,6%	7,4%
Rico					

4ª Fase

Em virtude dos baixos índices de extração conseguidos na etapa anterior para os minérios sulfetados, programou-se uma nova bateria de testes, utilizando-se soluções de lixiviação mais diluídas. Realizou-se um ensaio com o minério oxidado, com tempo de lixiviação de 30 minutos e adição de cloreto férrico como oxidante para comparação de desempenho em relação ao teste da fase anterior.

Amostras

GL-351 - Perau - Galeria III Rico
GL-361 - Rocha - Filão Gaveta Sul - N 227
GL-368 - Rocha - Bassetti II Sul 310 + 90
GL-360 - Paqueiro - oxidado

Tratamento

Foram tratadas amostras de 100 g de minério na fração granulométrica acima de 200 mesh.

As condições de lixiviação foram:

a) Solução de ácido clorídrico a 10%, com adição de NaCl (5% em peso).

- tempos de reação: 15, 30 e 60 minutos;
- reação sólido líquido: 1/7,5.

b) Solução de ácido clorídrico a 1%, com adição de NaCl (2% em peso).

- tempos de reação: 15, 30 e 60 minutos;
- relação sólido líquido: 1/7,5.

Resultados:

MINÉRIO	TRATAMENTO	TEMPO DE REAÇÃO (min)	ELEMENTOS NO MINÉRIO (porcentagem extraída)			
			Prata (Ag)	Cobre (Cu)	Zinco (Zn)	Chumbo (Pb)
Rocha Filão Gaveta Sul	a	60	98,4%	20,8%	25,0%	69,1%
		30	98,8%	11,4%	14,9%	73,9%
		15	97,7%	12,5%	16,7%	76,2%
	b	60	97,9%	14,7%	30,0%	37,0%
		30	97,9%	16,8%	30,0%	35,3%
		15	95,2%	12,9%	26,7%	31,8%
Rocha Bassetti II Sul	a	60	97,9%	95,8%	92,2%	99,9%
		30	97,9%	94,4%	90,8%	99,9%
		15	96,8%	92,3%	89,0%	99,5%
	b	60	91,6%	1,1%	69,3%	52,4%
		30	80,0%	7,7%	76,4%	59,2%
		15	53,1%	-	77,8%	70,4%
Perau Galeria III Rico	a	60	97,1%	13,6%	17,9%	34,9%
		30	95,8%	0,9%	17,4%	30,9%
		15	87,0%	4,8%	18,4%	36,2%
	b	60	78,8%	-	9,7%	24,0%
		30	89,4%	-	8,2%	26,5%
		15	94,4%	1,1%	15,1%	28,3%
Paqueiro Oxidado		30	98,4%	82,7%	74,9%	95,8%

5ª Fase

Nesta fase, realizaram-se alguns ensaios com o minério sulfetado da mina Perau - GL-351, para verificação de seu comportamento frente a uma lixiviação em três etapas, bem como frente a uma relação minério/solução reduzida para cerca de 1/20.

Tratamento

O minério citado, na fração granulométrica acima de 200 mesh, foi tratado nas seguintes condições:

a) Lixiviação em três etapas de 15 minutos, sendo utilizada, para cada uma delas, uma nova solução lixiviante.

- Composição da solução:

- . Solução de ácido clorídrico a 10%, com adição de NaCl (5% em peso) e cloreto férrico em excesso.
- . tempos de reação: três etapas de 15 minutos;
- . relação sólido/líquido: 1/7,5;
- . temperatura de reação: 80°C;
- . minério lixiviado - 100 g.

b) Lixiviação em uma etapa, sendo:

- Composição da solução:

- . solução de ácido clorídrico a 10%, com adição de NaCl (5% em peso) e cloreto férrico em excesso.
- . tempo de reação: 15 minutos;
- . relação sólido/líquido: 1/21,4;
- . temperatura de reação: 90°C;

. minério lixiviado: 35 g.

Resultados:

MINÉRIO	Nº DE ETAPAS DE LIXIVIAÇÃO	ELEMENTOS DO MINÉRIO (porcentagem extraída)			
		Prata (Ag)	Cobre (Cu)	Zinco (Zn)	Chumbo (Pb)
Perau Galeria III Rico	01	97,7%	29,4%	44,6%	84,8%
	03	-	-	-	87,3%

7 - ENSAIOS DE ELETRÓLISE

Efetuaram-se, previamente, os seguintes ajustes dos equipamentos e materiais para a execução dos ensaios:

- tratamento de eletrodo com ácido fosfórico para passivação da superfície;
- cálculos da composição e volume a ser ocupado pelo eletrólito;
- ajuste e adequação dos equipamentos e materiais para montagem do conjunto;
- verificação dos tempos de aquecimento e de fusão do eletrólito, bem como do período gasto para início da eletrólise;
- definição preliminar da temperatura de trabalho a ser adotada;

- verificação da corrente e tensão atingidas pela fonte durante a eletrólise;
- ensaios para manipulação da célula após o término dos testes.

Definidos os itens relativos à operacionalização do conjunto, iniciaram-se os ensaios de eletrólise. A célula eletrolítica foi preparada, pesando-se previamente cada um de seus componentes. Para a montagem do conjunto, um disco de chumbo metálico foi colocado no fundo do copo de becker, com a finalidade de permitir o contato entre os elementos. Uma vez adaptados os eletrodos e o termostato, alimentou-se uma parte da mistura homogênea de sais de cloreto de chumbo e cloreto de potássio. O conjunto foi aquecido gradativamente, até a fusão completa de eletrólito. Posteriormente, adicionou-se o restante da mistura. Mantida a temperatura no interior da célula a 420°C , foi ligada a fonte de tensão aos terminais dos eletrodos.

Nestas condições, efetuaram-se diversos testes, variando-se alternadamente a temperatura do banho, a corrente aplicada e a composição do eletrólito, conforme indicado a seguir:

TEMPERATURA (°C)	CORRENTE (A)	COMPOSIÇÃO DO BANHO	TEMPO (minutos)
380	10	KCl 400 g PbCl ₂ 100 g	90
380	6,5	Adição de PbCl ₂ - 47g	90
420	10		90
420	6,5	Adição de PbCl ₂ - 91 g	90
420	10	Adição de KCl- 80 g	90

8 - DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

8.1 - Ensaio de Lixiviação

Na primeira fase, selecionaram-se amostras que representavam um amplo espectro dos minérios em consideração, procedendo-se a testes que visaram a indicar a resposta desses materiais ao processo em estudo. As condições escolhidas foram razoavelmente enérgicas, embora não se tenha empregado qualquer agente oxidante. Tentou-se uma ampla faixa de distribuição granulométrica com o fito de verificar a importância deste parâmetro e as possibilidades de uma distribuição desigual dos valores contidos.

Os resultados apresentados revelam bastante dispersão, mas permitem as seguintes observações, válidas para as condições ensaiadas:

- A distribuição granulométrica não se mostrou importante.
- Foi possível alcançar extrações consideráveis de chumbo, zinco e prata na maioria dos casos.
- Em poucos casos a extração foi superior a 90%.

Em decorrência dessas observações, selecionaram-se, para uma segunda fase de ensaios, quatro amostras representativas de diferentes situações:

- Concentrado rico em chumbo.
- Concentrado oxidado.
- Concentrado de teor intermediário.
- Concentrado de baixo teor.

As faixas granulométricas foram limitadas a três e o tempo de lixiviação a uma hora.

Os ensaios conduzidos revelaram as seguintes conclusões:

- Houve alta extração (superior a 90%) no material oxidado.
- Os materiais sulfetados de teores mais altos não responderam bem ao ataque.

- O material de baixo teor sofreu níveis intermediários de extração.
- A variação granulométrica não pareceu ser significativa.

Planejou-se uma terceira fase, utilizando-se uma única faixa granulométrica, reduzindo-se o tempo de lixiviação da amostra e acrescentando-se cloreto férrico, como oxidante, à lixiviação dos materiais sulfetados.

A análise desta série indica:

- O material oxidado sofreu extração praticamente total de chumbo e prata.
- A redução dos tempos não afetou expressivamente o grau de extração.
- Os materiais mais ricos não apresentaram melhora sensível no grau de extração.

Na fase seguinte de testes, reduziu-se a relação sólido-líquido e testaram-se concentrações diferentes de lixiviante, com os seguintes resultados:

- Nas condições mais enérgicas, houve considerável elevação no grau de extração atingido com materiais sulfetados.
- No caso do concentrado mais pobre, a extração foi essencialmente total.

Como uma quinta série de testes, planejou-se lixiviar o material mais rico com relação sólido-líquido ainda mais reduzida, o que permitiu confirmar que o grau de extração alcançado pode ser elevado para próximo de 90%.

Após todas as séries de testes, foi possível estabelecer os seguintes pontos principais:

- A granulometria não tem grande importância.
- A reação é rápida, atingindo-se o limite de extração em menos de quinze minutos.
- Os níveis de extração alcançados podem ser extremamente elevados em todos os casos, ajustando-se as condições de concentração e volume de lixiviante.

8.2 - Ensaio de Eletrólise

A primeira etapa de ensaios de eletrólise visou, basicamente, ao ajuste de equipamentos e observações gerais, permitindo estabelecer que:

- x - A eletrólise do chumbo no banho é fácil, realizando-se mesmo em níveis muito baixos de corrente.
- A eficiência de corrente foi relativamente baixa, mas nenhuma otimização foi praticada.

Fez-se uma série subsequente de testes, em condições mais realísticas de corrente e tensão, que indicaram ocorrer a eletrólise

lise do chumbo sem problemas de processo.

Os testes de eletrólise limitaram-se a observações da sua viabilidade técnica e ao desenvolvimento da técnica experimental empregada. Não houve a preocupação de atingir ou estabelecer parâmetros relacionados com a economia do processo.

9 - AVALIAÇÃO ECONÔMICA

Como já exposto nos capítulos anteriores, o trabalho, relativo ao presente projeto de desenvolvimento, consistiu, fundamentalmente, de ensaios de laboratório que visaram a aferir o desempenho técnico do processo, tal como concebido, quando aplicado a amostras de minérios de chumbo e zinco do Vale do Ribeira.

Estas informações foram complementadas com dados já disponíveis, para que se pudesse apresentar uma avaliação econômica preliminar.

É importante ressaltar que o escopo do trabalho conduzido reflete um estágio bastante inicial e embrionário para que se possa fazer uma análise econômica mais precisa. É, todavia, uma prática recomendável, que não se percam de vista os aspectos econômicos durante todos os diferentes estágios da investigação. Os dados econômicos vão sendo refinados à medida que o

conhecimento avança e devem constituir uma orientação importante, sobretudo em decisões abrangendo continuidade ou descontinuidade dos projetos.

De acordo com esta filosofia, decidiu-se fazer uma avaliação econômica, bastante simplificada, mas compatível com os dados disponíveis, e que pudesse servir de auxílio para deliberação sobre o prosseguimento de futuras etapas do projeto.

9.1 - Premissas Estabelecidas

Torna-se necessário estabelecer algumas premissas em que se baseará o presente estudo.

Uma vez que não há uma medição completa das inúmeras jazidas amostradas, de modo a se estabelecer uma composição média, escolheu-se, como premissa, que o processo operaria com matéria-prima de uma determinada composição, que poderia ser obtida por mistura de diversos concentrados, situando-se esta composição dentro da faixa dos minérios analisados.

Esta composição, hipotética, encontra-se na tabela a seguir.

Composição Assumida para o Concentrado

ELEMENTO	TEOR (%)
Pb	25,0
Zn	2,5
Fe	5,0
Ag	0,025
S	7,0

Com base no resultado dos ensaios de lixiviação conduzidos, admitiram-se os níveis de recuperação apresentados na tabela abaixo.

Recuperação Admitida para Valores Metálicos

ELEMENTO	RECUPERAÇÃO
Pb	90%
Zn	75%
Ag	90%

Em termos de capacidade produtora, supôs-se uma unidade para processar 1000 t/mês de concentrado.

9.2 - Custo Operacional

Com base nas experiências realizadas e utilizando-se índices genéricos, válidos para processos desta natureza, chegou-se a uma estimativa de custo operacional mensal que é apresentada a seguir:

		<u>US\$</u>
a) Concentrado	1000 t	10.000
b) Insumos		
ácido clorídrico (HCl)	320 t	2.300
cloreto de sódio	150 t	2.300
cal	240 t	2.400
outros		500
total de insumos		16.600
c) Utilidades		
energia elétrica		4.500
água		600
vapor		4.000
total utilidades		
d) Pessoal de operação		12.500
e) Manutenção		5.000
f) Outros custos diretos		2.500
g) Custos indiretos		55.100
Total		110.200

9.3 - Receita Estimada

A receita estimada foi baseada na comercialização dos seguintes produtos:

Chumbo metálico	225 t	US\$ 165.000
Sulfato de zinco	46 t	US\$ 39.400
Prata	250 kg	US\$ 40.500
Total de faturamento		US\$ 224.900

9.4 - Investimento

De acordo com a concepção de processo descrita, estimou-se o investimento, para a unidade em questão, em US\$ 10.000.000, aos quais devem ser acrescidos cerca de US\$ 2.000.000 relativos a capital de giro.

9.5 - Rentabilidade

As estimativas apresentadas indicam uma margem operacional bruta de US\$ 1.616.400/ano, o que representaria um tempo de retorno do investimento de 7,4 anos.

Dentro da precisão verificada a nível do conhecimento atual, só é possível concluir que se trata de um processo cuja economia é delicada e atenção para este ponto deve ser dedicada quando do eventual prosseguimento do esforço de desenvolvimento.

Por outro lado, há amplo espaço para alternativas de otimiza-

ção e o índice de rentabilidade encontrado é característico do estágio alcançado até o momento.

A mais importante conclusão desta análise econômica preliminar é certamente de que o projeto não deve ser abandonado, baseado na experiência acumulada, já que esforços posteriores poderão redundar em uma alternativa de processo economicamente viável.


QUELCY BARREIROS CORRÊA
Engenheira Química


GILMAR PAIVA LIMA
Engenheiro de Minas