

Tratamento de escória proveniente da redução da cassiterita visando à remoção de enxofre e o aproveitamento do tântalo

Slag treatment from the reduction Cassiterite aimed sulphur removal and utilization of Tantalus

F. G. Fagundes^{1,*}; G. O. C. Rocha^{2,†}; G. M. Paulino^{3,‡}

^{1, 2} Engenheiro Metalurgista, Autônomo

³ Departamento de Recursos Naturais, Ciências e Tecnologias Ambientais, Universidade do Estado de Minas Gerais, João Monlevade - MG, Brasil

*fgfagundes@gmail.com; †gustavoocr2@yahoo.com.br; ‡gleciamiranda@yahoo.com.br

Resumo

O presente trabalho visa determinar um método de tratamento de uma escória com elevado teor de Tântalo a fim de potencializar esse subproduto no mercado, reduzindo assim a geração de resíduos no cenário industrial, causando ganhos tanto ambientais como econômicos. A escória em estudo é proveniente da redução do minério Cassiterita, encontrada na província pegmatítica de São João Del Rei, MG. Este minério quando de origem pegmatítica possui teores consideráveis de Estanho e Tântalo, além destes elementos, nesta região a Cassiterita apresenta também teor significativo de Enxofre, elemento deletério na aplicação do Tântalo como liga. Este trabalho teve como objetivo analisar a redução no teor de Enxofre da escória rica em Tântalo através do processo de lixiviação ácida, utilizando como agente lixiviante o ácido clorídrico (HCl), com concentração de 5%. Os resultados foram positivos e relevantes. Foi possível reduzir o teor de Enxofre da escória em 60,22%, sem, contudo, remover grande quantidade de Tântalo da mesma (9,28%). Os resultados obtidos abrem espaços para futuras pesquisas visando a viabilização do processo em escala industrial a fim de agregar valor econômico a escória proveniente do beneficiamento da Cassiterita.

Palavras-chave: Escória, Tântalo, Cassiterita, Enxofre, Lixiviação.

.....

This study aims to determine a method of treating a slag with high tantalum content to enhance this by-product in the market, thereby reducing the generation of waste in the industrial scenario, causing both environmental and economic gains. The slag in study comes from the reduction of the ore Cassiterite, found in pegmatitic province of São João Del Rei, MG. This ore when pegmatitic origin has considerable amounts of Tin and tantalum, in addition to these elements, in this region the Cassiterite also presents significant content of Sulfur, harmful element in the implementation of Tantalum as an alloy. This study aimed to analyze the reduction in the sulfur content of the slag rich in tantalum by the acid leaching process using as leaching agent hydrochloric acid (HCl), with a concentration of 5%. The results were positive and remarkable. It was possible to reduce the sulfur content of 60.22% in the slag, without however removing loads of the same tantalum (9.28%). The results open spaces for future research aiming at the viability of the process on an industrial scale in order to add economic value to slag from the processing of Cassiterite.

Keywords: Slag, Tantalum, Cassiterite, Sulfur, Leaching.

1 INTRODUÇÃO

O Tântalo (Ta) é um elemento metálico pertencente aos metais de transição, geralmente, encontrado em forma de sólido metálico. É um metal raro que apresenta somente 1,7 ppm na crosta terrestre, possui um elevado ponto de fusão, excedido somente pelo Tungstênio e pelo Rhênio. Possui uma excelente resistência à corrosão e à intrusão química, além de alta capacidade de condução elétrica. Essas características o tornaram um elemento essencial na indústria de eletro-eletrônicos, na forma de capacitores, muito empregados em telefone celulares, computadores, tela de televisão, câmeras filmadoras e outros equipamentos eletrônicos (RODRIGUES, 2009). Sendo este setor o principal consumidor de Tântalo.

Outras aplicações importantes estão na aviação e no automobilismo, em turbina a gás e equipamentos médicos. Uma característica importante para essas aplicações é a resistência à corrosão. O Tântalo, juntamente com o Nióbio e o Titânio, apresenta grandes afinidades com o Carbono tornando-se estabilizadores de estruturas formando carbetos muito estáveis (RODRIGUES, 2009).

No que se refere às ligas metálicas, por ser muito resistente e exibir elevado ponto de fusão, cerca de 3.800°C, o Carbeto de Tântalo (TaC) é utilizado em ferramentas de corte, furadeiras e máquinas trefiladoras. As ligas especiais são utilizadas em motores a jato, reatores nucleares e equipamentos onde é exigida alta resistência mecânica (SOUZA et al., 2013).

O filme de óxido de Tântalo (Ta₂O₅) é empregado como um material de revestimento anti-reflexo para células solares de silício, devido a sua elevada inércia química, alto índice de refração e um pequeno coeficiente de absorção. Ele também é utilizado em sensores químicos e biológicos por ser sensível à alta variedade de componentes. Na utilização em sensores químicos, destaca-se o sensor de pH e enquanto o sensor biológico destaca-se a detecção de proteínas que se baseia na variação da capacitância dos filmes de óxidos, em que anticorpos ou receptores estão ligados, durante a ligação do antígeno (SULTANOV, 2012 apud SOUZA et al., 2013).

Quanto às reservas deste mineral, segundo Pontes (2014), as reservas mundiais de Tântalo em 2013, eram de aproximadamente 97 mil toneladas de metal contido. Sendo o Brasil e a Austrália os países com as maiores reservas de tântalo do mundo, com 36% e 63% respectivamente, conforme mostra a Tabela 1.

Na região centro-sul do Estado de Minas Gerais encontra-se a Província Pegmatítica de São João Del Rei, que abrange os municípios de Nazareno, São Tiago, Resende Costa, Conceição da Barra de Minas (antiga Cassiterita), São João Del Rei e Coronel Xavier Chaves (PEREIRA et al., 2011). Nesta região, destaca-se a presença de corpos pegmatíticos mineralizados em Estanho (SnO₂) e Tântalo (Ta₂O₅) (TOLEDO, 2002), encontrados nos minérios de Cassiterita, com teores de Óxido de Estanho (SnO₂) que variam de 94,5% a 99%, o Tântalo toma parte nesta estrutura com valores de até 4,4% (PEREIRA et al., 2008). Entretanto, testes feitos com difração de raio-x no Laboratório de Química da LSM BRASIL S.A, MG, determinaram que também há teores expressivos de Enxofre.

A Figura 1 mostra o mapa geológico da Província Pegmatítica de São João Del Rei, em MG, e a distribuição dos principais corpos pegmatíticos explorados na região.

Contudo, o Enxofre é uma impureza maléfica para elementos metálicos, decorrente do fenômeno denominado fragilidade a quente, que diminui as propriedades mecânicas do

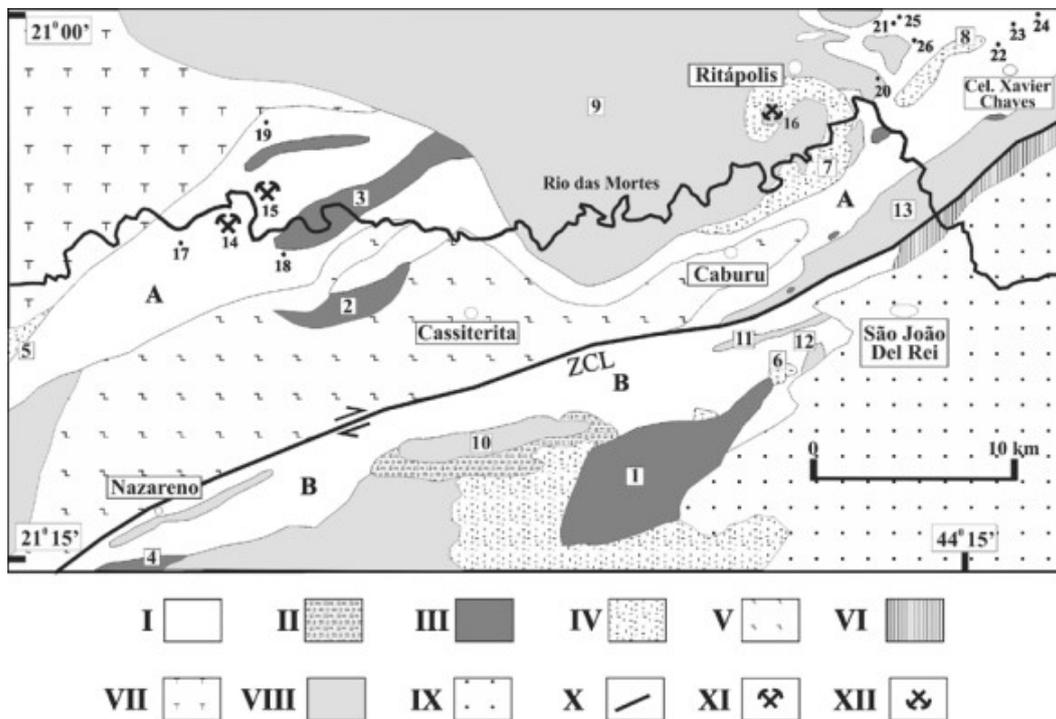


Figura 1 – Mapa geológico da região entre as cidades de Nazareno e Coronel Xavier Chaves mostrando a distribuição dos principais corpos pegmatíticos explorados da Província Pegmatítica de São João del Rei (modificado de Avila et al. (2003 apud PEREIRA et al., 2011). Legenda: I - Greenstone belts: (A) Rio das Mortes e (B) Nazareno. II - Peridotito-Piroxenito Forro. III - Piroxenitos/gabros (1 a 4). IV - Dioritos/quartzo dioritos (5 a 8). V - Tonalito-Trondhjemitito Cassiterita. VI - Sub-vulcânicas félsicas parcialmente milonitizadas. VII - Trondhjemitito Tabuões. VIII - Granitóides paleoproterozoicos (9 a 13). IX - Rochas metassedimentares proterozóicas: Megassequências São João del Rei (Paleoproterozoico - Estateriano), Carandaí (Mesoproterozoico) e Andrelândia (Neoproterozoico). X - Falha transcorrente. XI - Mina ativa. XII - Mina desativada. ZCL - Zona de Cisalhamento do Linheiro. (1) Gabro São Sebastião da Vitória, (2) Piroxenito-Gabro Manuel Inácio, (3) Gabro Rio dos Peixes, (4) Gabro Rio Grande, (5) Diorito Rio Grande, (6) Quartzo Diorito do Brito, (7) Diorito Brumado, (8) Quartzo Monzodiorito Glória, (9) Granitóide Ritópolis, (10) Granitóide do Lajedo, (11) Granodiorito Brumado de Baixo, (12) Suíte Serrinha (Granodiorito Brumado de Cima e corpos granofíricos), (13) Gnaiss Granítico Fé, (14) Mina do Volta Grande, (15) Mina Minas Brasil, (16) Mina do Paiol, (17) Pegmatito do Fundão, (18) Pegmatito Serra, (19) Pegmatito do Fumal, (20) Pegmatito Olaria, (21) Pegmatito Penedo, (22) Pegmatito Mato Virgem, (23) Pegmatito Sossego, (24) Pegmatito Cascalho Preto, (25) Pegmatito Cavalo do Buraco, (26) Pegmatito Prainha.

Tabela 1 – Reserva e produção mundial de Tântalo. Fonte: *USGS: Mineral Commodity Summaries (2014 apud PONTES, 2014)*. ⁽¹⁾ o total das reservas do Mineral Commodity Summaries (*USGS: MINERAL COMMODITY SUMMARIES, 2014*) foi corrigido com a informação do DNPM; ⁽²⁾ produção em metal contido nas ligas de Ta; ⁽³⁾ reserva lavrável em metal contido somente das empresas em operação. Não inclui o valor das reservas aprovadas pelo DNPM de empresas que não estão em operação; ^(p) preliminar; ^(r) revisado.

Discriminação Países	Reservas ⁽¹⁾ (t)	Produção ⁽²⁾ (t)		
	2013 ^(p)	2012 ^(r)	2013 ^(p)	%
Brasil	36.190⁽³⁾	118	185	29,13
Ruanda	-	150	150	23,62
Congo (Kinshasa)	-	100	110	17,32
Nigéria	-	63	60	9,45
Canadá	-	50	50	7,87
Moçambique	-	39	40	6,30
Burundi	-	33	30	4,73
Etiópia	-	95	10	1,58
Austrália	62000	-	-	-
TOTAL	97.387	648	635	100

material. E essa fragilidade acontece em tratamentos térmicos ou durante a conformação mecânica e se deve à presença de sulfetos que possuem um baixo ponto de fusão (CECHIN, 2009). Esta impureza é nociva à aplicação do Tântalo como liga, sendo, portanto, interessante o emprego de um tratamento para a remoção do Enxofre durante o processo de obtenção do Óxido de Tântalo.

Há de se considerar também que as empresas na busca em atender um mercado cada vez mais exigente e competitivo, elas devem oferecer produtos de alta qualidade e baixo custo de produção. Além da crescente preocupação ambiental, que tem motivado o desenvolvimento de processos capazes de gerar menor volume de resíduos e/ou estudo de processos produtivos capazes de tratar resíduos industriais, que podem ser fontes potenciais de metais, com elevado valor econômico e aplicação tecnológica.

Dentro desse contexto, considerando que a escória resultante do processo de redução da Cassiterita contém alta concentração de Tântalo, cujo elemento é nobre e de elevado valor comercial, mas que também apresenta um teor de Enxofre, que pode inviabilizar a comercialização do mesmo por causar danos aos produtos relacionados ao Tântalo, este trabalho foi desenvolvido com o intuito de desenvolver um tratamento que reduza o teor de Enxofre em escórias de Cassiterita, de forma que este subproduto tenha maior valor agregado.

Este trabalho teve como objetivo analisar a redução do teor do Enxofre presente em uma escória resultante do beneficiamento da Cassiterita, e rica em Óxido de Tântalo, através do processo de lixiviação ácida, utilizando uma solução de ácido clorídrico (HCl), na concentração de 5%.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

A fase experimental deste trabalho baseou nos testes realizados por Chaves (2004) que testou processos de lixiviação em meios ácidos com ácido clorídrico (HCl), nas concentrações 5%, 10%, 15%, 20%, e ácido sulfúrico (H₂SO₄), nas concentrações 10%, 15%, 20%, 40%, a fim de determinar a reatividade dos elementos Estanho, Zircônia, Nióbio e Tântalo presentes em escória. O autor verificou em seus estudos uma maior concentração de Tântalo, em forma de precipitado, nas concentrações de 5% e 10% de HCl.

Com base nos resultados de Chaves (2004), foi proposto no presente trabalho testar somente o HCl, na concentração de 5%. Não foi proposto estudar o H₂SO₄, uma vez que este pode fornecer Enxofre à escória.

2.1 Caracterização química da escória de cassiterita

A escória utilizada neste trabalho foi proveniente do beneficiamento da Cassiterita, oriunda da Província Pegmática de São João del Rei, MG, reduzida com a adição do carvão vegetal. A empresa mineradora é a LSM BRASIL S.A., MG.

Nessa empresa, a amostragem da escória é feita periodicamente por um profissional da LSM BRASIL S.A., MG. A coleta das amostras é realizada através do método de quarteamento.

Para o estudo, foi coletada uma pequena porção da alíquota final amostrada, a qual denominamos de amostra padrão, que foi enviada ao Laboratório de Química da empresa mineradora LSM BRASIL S.A., MG, para análise em difração de raio-x, com a finalidade de caracterizar a composição química da escória. O restante da alíquota, a qual denominamos amostra teste, foi pesada, determinando-se o peso de 80,33g. Esta amostra teste foi utilizada para a realização do processo de lixiviação ácida.

2.2 Caracterização do processo de lixiviação ácida

Através das pesquisas realizadas em bibliografias, determinou-se que a lixiviação ácida para remoção de impurezas causadas pelo Enxofre é ideal, devido à baixa reatividade do Tântalo.

Os testes foram realizados no Laboratório de Química da LSM BRASIL S.A., MG, e os seguintes materiais foram utilizados para o procedimento:

- 80,33g da amostra teste de escória;
- Agente Lixivante - Ácido Clorídrico (HCl), em concentração 5%;
- Vidrarias e equipamentos: Becker, Suporte Universal, Garra para suporte universal, Balão Kitassato, Funil de Buchener, Papel de Filtro Faixa Branca, Anel de Vedação, Cadinho de Porcelana, Agitador de Placas, Bomba de Sucção e Estufa.

Para realizar o processo de lixiviação, foram preparadas 250 ml de uma solução de ácido clorídrico, na concentração de 5%. Em um Becker foi adicionada a amostra de escória e toda a solução ácida preparada (Figura 2(a)), cuja mistura foi agitada a aproximadamente 100 RPM em um agitador de placas, durante 48 horas (Figura 2(b)). A agitação tem como função aumentar a cinética química da reação e simular um ambiente mais próximo do real.

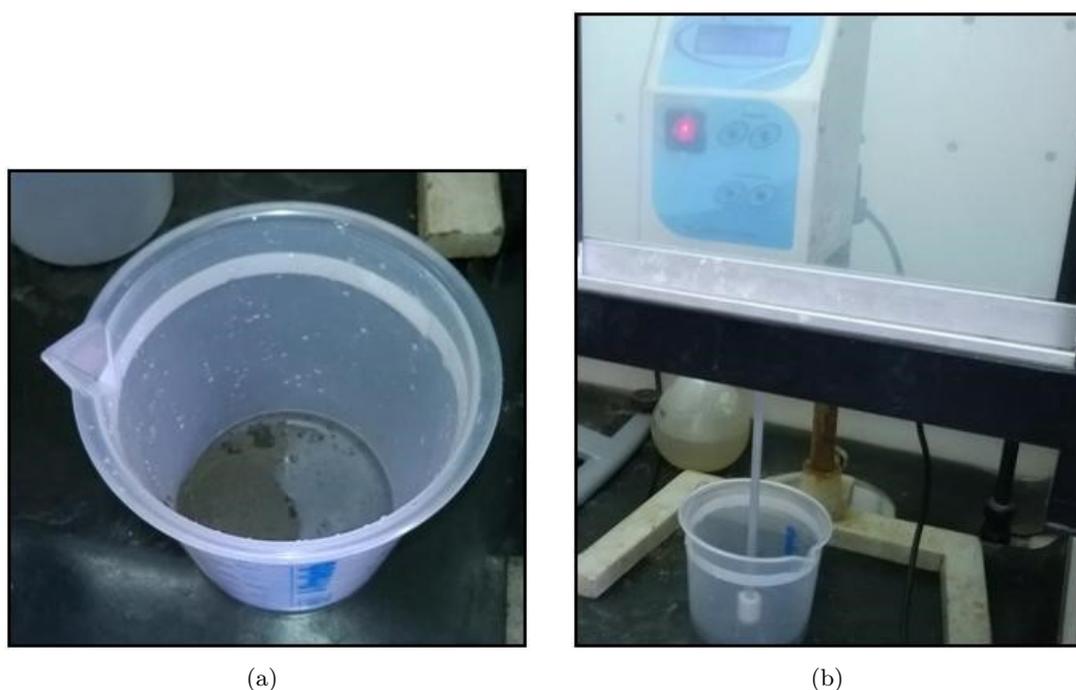


Figura 2 – (a) Amostra teste de escória em contato com a solução de HCl. (b) Amostra teste de escória + solução de HCl no agitador de placas.

Após a agitação, a mistura foi filtrada, utilizando papel de filtro faixa branca de especificações de 25 nanômetros e teor de cinzas de 0,00014. O procedimento ocorreu a vácuo com pressão de -200mmHg.

O material sólido retido no papel de filtro foi colocado em estufa e submetido a uma temperatura de 120°C, por 24 horas. Após esse tempo, foi deixado para esfriar no dessecador, até atingir a temperatura ambiente. Após secagem, este material sólido foi pesado e usado para a realização de ensaio de difração de raio-x, com a finalidade de determinar a quantidade de Enxofre e Tântalo presente na amostra.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A amostra padrão de escória submetida a testes de difração de raio-x apresentou a composição química mostrada na Tabela 2. Observa-se que a escória de Cassiterita tem elevado percentual de óxido de Tântalo, sendo relevante o desenvolvimento de tecnologias capazes de agregar valor a este subproduto na mineração.

Já a amostra teste de escória (de 80,33g), de mesma composição química da amostra padrão (Tabela 2) e que foi submetida ao processo de lixiviação ácida, apresentou um peso de 74,47g, após o referido processo, e, também, apresentou uma percentagem de Tântalo e Enxofre de 26,96% e 1,15%, respectivamente (Tabela 3).

Este resultado mostra que houve redução de Enxofre na escória, o que é desejável, uma vez que esse elemento reduz a qualidade da escória. Por outro lado, houve pouca remoção do Tântalo na escória, o que também é desejável, uma vez que o Tântalo é o elemento que agrega valor a escória.

Tabela 2 – Composição da amostra padrão da escória. Fonte: elaboração própria.

Elemento	% do elemento presente na escória
Óxido de Tântalo (Ta_2O_5)	27,55
Enxofre (S)	2,68
Óxido de nióbio (Nb_2O_5)	4,08
Dióxido de estanho (SnO_2)	6,36
Óxido férrico ou hematita	4,39
Dióxido de silício ou sílica (SiO_2)	15,7
Dióxido de titânio (TiO_2)	1,23

Tabela 3 – Peso da amostra teste de escória antes e após a lixiviação ácida e o percentual de Tântalo (Ta_2O_5) e Enxofre (S) após o processo de lixiviação ácida. Fonte: elaboração própria.

Amostra da escória antes da lixiviação ácida	Amostra da escória após a lixiviação ácida	Ta_2O_5	S
g		%	
80,33	74,47	26,96	1,15

Elaborado pelos autores.

Ao comparar a quantidade, em peso, de Tântalo e Enxofre na amostra de escória sem sofrer lixiviação ácida com a quantidade encontrada na amostra submetida à lixiviação ácida (Tabela 4), verificou-se que a quantidade de Enxofre caiu consideravelmente, passando de 2,15g para 0,86g, uma redução de 60,22%. Já para o Tântalo, que é o elemento de interesse, houve uma redução de apenas 9,28% na amostra.

Tabela 4 – Comparação entre amostra de escória sem sofre lixiviação ácida e a amostra de escória submetida ao processo de lixiviação ácida. Fonte: elaboração própria.

Elemento	Quantidade do elemento na amostra de escória sem lixiviação ácida	Quantidade do elemento na amostra de escória após lixiviação ácida	Redução do elemento na amostra com a lixiviação ácida
	g		%
Enxofre	2,15	0,86	60,22
Tântalo	22,13	20,08	9,28

Elaborada pelos autores.

Os resultados foram considerados satisfatórios em relação à redução dos elementos, mesmo com uma leve diminuição no teor de Tântalo (9,28%). Houve uma expressiva redução no percentual de Enxofre na escória (redução de 60,22%). Isto mostra que a lixiviação ácida como tratamento da escória foi viável no sentido de melhorar a qualidade e agregar valor comercial deste subproduto gerado na mineração da Cassiterita.

Em um mercado mais exigente, as empresas têm a missão de oferecer um produto de melhor qualidade com menor custo. Sendo interessante aperfeiçoar este processo a fim de atender grandes produções. Neste sentido, o aprofundando em pesquisas visando analisar a cinética das reações e a influência da variável tempo no processo de lixiviação são fundamentais.

Considerando uma escala industrial, o fator tempo pode ser um empecilho no processo produtivo da empresa, sendo este um fator extremamente importante a ser pesquisado para avaliar a viabilidade técnica de utilização da lixiviação ácida em grande escala.

4 CONCLUSÃO

O presente trabalho adotou uma metodologia de pesquisa científica acadêmica com o objetivo de separar e analisar o elemento Enxofre de uma escória com alta concentração de Tântalo, proveniente da redução da Cassiterita, visto que o Enxofre é prejudicial na comercialização e utilização do Tântalo.

Houve uma redução considerável de Enxofre e uma baixa interferência na concentração de Tântalo na escória de Cassiterita através do processo de lixiviação ácida com HCl, aumentando a qualidade e o valor agregado deste subproduto.

A grande competitividade do mercado exige que a linha produtiva seja cada vez mais eficiente aproveitando todos os recursos da empresa com produtos de alta qualidade e com menor custo possível. Contudo, para atingir as expectativas industriais é necessário aprofundar em pesquisas que foquem os fatores que aceleram o processo como a cinética das reações e o tempo, visto que estes influenciam na produtividade e na redução dos custos.

5 AGRADECIMENTOS

À LSM BRASIL S.A., de São João Del Rei, MG, empresa do grupo AMG Mineração, pelo apoio logístico para execução deste trabalho.

À professora Gleícia Miranda Paulino pela colaboração na análise e discussão dos resultados.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CECHIN, A. C. S. **Classificação automático de inclusões em aço**. 2009. Disponível em: <http://www.pucrio.br/pibic/relatorio_resumo2009/relatoria/dcmm_materiais/aline_chirstina.pdf>. Acesso em: 23 out. 2014.

CHAVES, P. Ensaio preliminares para reciclagem de escória da indústria do estanho. In: JORNADA DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 12., 2004, Rio de Janeiro. **Resumos...** Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2004. p. 1–10.

PEREIRA, R. M. et al. Determinação da gênese da cassiterita com base na sua composição química e inclusões minerais: ocorrências no sul e no sudeste brasileiro. **Revista Brasileira de Geociências**, São Paulo, v. 38, n. 2, p. 246–252, 2008.

PEREIRA, R. M. et al. Stocks heiderquartzo-moscovíticos e pegmatíticos na zona de cúpula do granitóide Ritápolis, Região de São João Del Rei, Minas Gerais. In: _____. **Anuário do Instituto de Geociência**. Rio de Janeiro: [s.n.], 2011. v. 34, n. 2, p. 59–69.

PONTES, E. P. Tântalo. In: _____. **Sumário Mineral**. 1. ed. Brasília: DNPM, 2014. v. 34, p. 112–117.

RODRIGUES, A. F. da S. Tântalo. In: _____. **Mineração de Rochas e Minerais Industriais**. Brasília-DF: Cidade Gráfica e Editora Ltda., 2009. v. 1, cap. 6, p. 493–515.

SOUZA, R. M. F. de et al. Tântalo: Breve histórico, propriedades e aplicações. **Educación química**, México DF, v. 24, n. 3, p. 343–346, 2013.

TOLEDO, C. L. B. **Evolução geológica das rochas máficas e ultramáficas no Greenstone Belt Barbacena, região de Nazareno, MG**. 2002. Disponível em: <<https://pt.scribd.com/doc/230495909/Provincia-Pegmatitica-de-Sao-Joao-Del-Rei>>. Acesso em: 22 out. 2014.