

UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
CURSO DE MESTRADO EM ENGENHARIA QUÍMICA

INFLUÊNCIA DE TAMANHO DAS PARTÍCULAS NA CINÉTICA DE REAÇÃO
ENTRE SCHEELITA E HCl

JOSÉ EDUARDO BARBOSA

CAMPINA GRANDE-PARAÍBA

ABRIL DE 1987

1. Correlação da cinética com o tamanho das partículas
2. Engenharia Química
3. Processos Químicos
48-2-08 0816

JOSÉ EDUARDO BARBOSA

**INFLUÊNCIA DE TAMANHO DAS PARTÍCULAS NA CINÉTICA DE REAÇÃO
ENTRE SCHEELITA E HCl**

Dissertação apresentada ao
Curso de Mestrado em Engenharia Química da Universidade Federal da Paraíba,
em cumprimento às exigências para obtenção do GRAU
DE MESTRE

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Operações e Processos

PROFESSOR ORIENTADOR: Ramdayal Swarnakar

PROFESSOR CO-ORIENTADOR: Michel François Fossy



B238i Barbosa, Jose Eduardo
 Influencia de tamanho das particulas na cinetica de
 reacao entre Scheelita e HC1 / Jose Eduardo Barbosa. -
 Campina Grande, 1987.
 112 f. : il.

 Dissertacao (Mestrado em Engenharia Quimica) -
 Universidade Federal da Paraiba, Centro de Ciencias e
 Tecnologia.

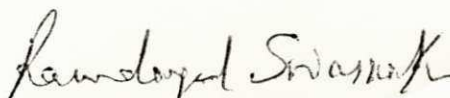
 1. Cinetica de Lixiviacao 2. Reacao entre Scheelita e
 HC1 3. Dissertacao I. Swarnakar, Ramdayal, Dr. II. Fossy,
 Michel Francois III. Universidade Federal da Paraiba -
 Campina Grande (PB) IV. Titulo

CDU 544.436(043)


INFLUÊNCIA DE TAMANHO DAS PARTÍCULAS NA CINÉTICA DE REAÇÃO
ENTRE SCHEELITA E HCl

JOSÉ EDUARDO BARBOSA

Dissertação Aprovada em 16.05.87


RAMDAYAL SWARNAKAR

Orientador


MICHEL FRANÇOIS FOSSY

Co-Orientador


JOSÉ OSWALDO BESERRA CARIOCA

Componente da Banca


KEPLER BORGES FRANÇA

Componente da Banca

AGRADECIMENTOS

Ao Departamento de Engenharia Química, a Professora Odelsia Leonor Sánchez de Alsina, Coordenadora do CPGEQ, Ao Professor Francisco de Assis Bandeira Chefe do DEQ.

Ao Professor Dr. Mário Eduardo R.M.C. Mata, Coordenador do Núcleo de Tecnologia em Armazenagem, pela autorização e uso do Fotomicroscópio.

Ao Professor José Marques de Almeida Júnior Coordenador do Laboratório de Análises Mineraiis, pela autorização e uso do Espectrofotômetro de Absorção Atômica.

Ao Professor José Avelino Freire, pela ajuda nas análises químicas por espectrofotometria de absorção atômica.

A Senhora Maria José Bezerra Cavalcanti Secretária do Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, pela dactilografia do original.

Ao Professor Michel François Fossy, pela contribuição direta, para a realização deste trabalho e co-orientação.

Ao Professor Severino Emenegildo de Souza, pela ajuda na montagem do equipamento.

Em especial ao Professor Dr. Ramdayal Swarnakar, pela orientação no desenvolvimento deste trabalho.

DEDICATÓRIA

Passado : A meu pai (in memorium)

Presente : A minha mãe e minha esposa

Futuro : A meus filhos

NOMENCLARURA

A	Fator de Frequência
a_i	Atividade
A_q	Aquoso
Conc.HCl	Concentração do Ácido Clorídrico
\bar{d}_{p_0}	Diâmetro Médio das Partículas
D_i	Coefficiente de Difusão
E_a	Energia de Ativação
$f(s)$	Fator de conversão do número de Moles do Concentrado de Scheelita em Moles %
g	Gramas
Kp	Constante Parabólica
K	Velocidade Específica
M	Concentração Molar (Molaridade)
m_s	Massa de Scheelita
ml	Mililitro
M_s	Peso Molecular do tungstato de cálcio
N	Concentração Normal (Normalidade)
$n^\circ(s)$	Número inicial de Moles do Tungstato de cálcio em Scheelita
$n(s)$	Número de Moles do tungstato de cálcio em Scheelita
OBS	Observação
P/P(s)	Porcentagem em peso do concentrado de Scheelita
pH	Potencial Hidrogenionico

r.p.m	Rotação por minuto
r_c	Raio da partícula que não reagiu
R_0	Raio da partícula original
R	Constante universal dos gases
R	Raio da partícula diminuído
S	Sólido
t	Tempo de Reação
Temp.	Temperatura do Sistema
T	Temperatura Absoluta
$V_{(ml)}$	Volume em mililitro de EDTA 0.025N gasto em <u>ca</u> da titulação
F(X)	Fração Reagida
X_B	Conversão do componente B
X_S	Conversão do concentrado de scheelita, fracional
ϵ	Porosidade
χ	Fator de estequiometria
ρ	Densidade
τ	Tempo necessário para a reação completa de uma partícula
μm	Micrometro
τ_{ort}	Tortocidade

RESUMO

O presente trabalho tem o objetivo de estudar a influência do tamanho das partículas na reação de lixiviação da Scheelita com ácido clorídrico e testar o modelo de "Shrinking Core" com controle da velocidade da conversão pela camada fina do produto da reação.

A cinética da reação: $\text{CaWO}_4 (s) + 2\text{HCl}_{(aq)} \rightarrow \text{H}_2\text{WO}_4 (s) + \text{CaCl}_{2(aq)}$, foi seguida usando um reator de bancada de vidro de dupla parede junto um circulador termostato obtendo condições isotérmica e de mistura total.

A partir de concentrados de Scheelita de Santa Luzia (Pb), foram preparadas amostras de partículas de diâmetros médios: 40, 81, 115 e 163 μm . Para objetivo de comparação foram obtidas as microfotografias destas amostras. A conversão da Scheelita com tempo foi determinada volumetricamente em termos de Ca^{++} reagido nas temperaturas 40, 60 e 80 $^{\circ}\text{C}$ e concentração do HCl sendo 2M.

A cinética da lixiviação é interpretada em termos de modelo de "Shrinking Core": $1 - \frac{2}{3} \cdot x - (1-x)^{2/3} = K_p \cdot t$, onde x, K_p , t representam conversão, constante parabólica e tempo da reação respectivamente.

A relação entre a conversão de Scheelita em termos da constante parabólica (K_p) do modelo de "Shrinking Core" e o diâmetro médio inicial das partículas (\bar{d}_{p_0}) na faixa de 40 a 163 μm foi encontrada como sendo: $K_p = (\bar{d}_{p_0})^{-0,65}$.

A energia de ativação (E_a) da lixiviação de Scheelita com HCl foi calculada igual a 11,3 K Cal/mol.

ABSTRACT

The objective of the present work has been to study the influence of the size of particals on the reaction of Scheelite Lixiviation with hydrochloric acid and to test the Shrinking Core model with the controle of conversion velocity by reaction product thin layer.

The kinetics of the reaction: $\text{CaWO}_4(\text{s}) + 2 \text{HCl}_{(\text{aq})} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{WO}_4(\text{s}) + \text{CaCl}_2$, followed using a double wall glass bench reactor combined with a thermostate circulator to obtain the isothermic and complete mixing conditions.

From the Scheelite concentrates of Santa Luzia (Pb), were obtained samples of particals of average diameters: 40, 81, 115 e 163 μm . For the sake of comparision the microphotographs of these samples were taken.

The Scheelite conversion with time was determined volumetrically in terms of reacted Ca^{++} at temperatures 40, 60 and 80 $^\circ\text{C}$ and HCl concentration 2M.

The lixiviation kinetics has been interpreted, in terms of the Shrinking Core model: $1 - \frac{2}{3} \cdot x - (1-x)^{2/3} = K_p \cdot t$, where x, K_p e t represent conversion, parabolic constant and reaction time respectively.

The relation between Scheelite conversion in terms of parabolic constant (K_p) of Shrinking Core model, and the average inicial diameter of the particals ($\overline{d_p}_0$) in the range of 40 to 163 μm was found to be as: $K_p = (\overline{d_p}_0)^{-0,65}$.

The energy of activation (E_a) of Scheelite lixiviation with HCl has been calculated equal to 11,3 K cal/mol.

INDICE

	NOMENCLATURA	i
	RESUMO	iii
	ABSTRACT.....	v
	LISTA DE TABELAS.....	ix
	LISTA DE FIGURAS.....	x
1.	INTRODUÇÃO.....	01
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	02
2.1	Scheelita no Nordeste.....	02
2.2	Lixiviação dos Minerais.....	04
2.2.1	Fatores que Influenciam a Velocidade de Lixi viação.....	04
2.3	Cinética Heterogênea (Partículas e Fluidos)...	09
2.3.1	Reações entre Fluidos e Partículas.....	09
2.3.2	Modelo de Progresso de Reação.....	09
2.3.3	Modelo de Núcleo não-reagido para Partículas Esféricas de Tamanho Constante.....	10
2.3.4	Velocidade de Reação para Partículas Esféricas que diminuem de Tamanho.....	12
2.3.5	Modelo de Shrinking Core.....	13
3.	SISTEMA E MÉTODO EXPERIMENTAL.....	15
3.1	Projeto e Montagem do Equipamento.....	15
3.2	Método Experimental	18
3.2.1	Materiais.....	18
3.2.2	Reação de Estudo.....	19

4	RESULTADOS.....	21
4.1	Microfotografias.....	21
4.2	Densidade.....	21
4.3	Efeito de Massa.....	21
4.4	Efeito da Concentração do Ácido.....	22
4.5	Efeito do Diâmetro de Partículas.....	22
4.6	Efeito da Temperatura.....	22
5.	DISCUSSÃO.....	24
5.1	Microfotografias e Tamanho das Partículas de Scheelita.....	24
5.2	Densidade.....	24
5.3	Efeito de Massa.....	24
5.4	Efeito da Concentração do Ácido.....	25
5.5	Efeito do Diâmetro de Partículas.....	26
5.6	Efeito da Temperatura.....	28
6.	CONCLUSÕES.....	30
7.	SUGESTÕES.....	31
	APÊNDICE 1 - Análise Química do Concentrado e as Amostras de Scheelita de Santa Luzia-Pb	104
	APÊNDICE 2 - Cálculo da Conversão.....	106
	REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA.....	111

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	: Variação de Densidade e % WO_3 com Diâmetro Médio das Partículas de Scheelita.....	32
Tabela 2	: Efeito da Variação de Massa de Scheelita sobre a Relação Moles de Cálcio Reagido versus Tempo.....	34
Tabela 3	: Efeito da Concentração do Ácido Clorídrico sobre a Relação Conversão versus Tempo....	39
Tabela 4	: Efeito do Diâmetro das Partículas sobre a Relação Conversão versus Tempo.....	44
Tabela 5	: Modelo de Shrinking Core.....	53
Tabela 6	: Relação $\log K_p$ versus $\log \bar{d}_p$	56
Tabela 7	: Efeito de Temperatura sobre a Relação Conversão versus Tempo.....	59
Tabela 8	: Efeito de Variação de Temperatura sobre a Relação $F(X)$ versus Tempo.....	68
Tabela 9	: Cálculo da Energia de Ativação.....	73
Tabela 10	: Análise Química do Concentrado e as Amostras de Scheelita de Santa Luzia-Pb.....	104

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	: Reator de Vidro	76
Figura 2	: Ilustração Esquemática do Reator para a lixiviação da Scheelita.....	77
Figura 3	: Microfotografias de Partículas de Scheelita de Diâmetro Médio $40\mu\text{m}$ e $81\mu\text{m}$	78
Figura 4	: Microfotografias de Partículas de Scheelita de Diâmetro Médio $115\mu\text{m}$ e $163\mu\text{m}$	79
Figura 5	: Microfotografias de Partículas de Scheelita de Diâmetro Médio $163\mu\text{m}$ não lixiviada e com 50% lixiviada.....	80
Figura 6	: Variação da Densidade e % WO_3 com Diâmetro Médio de Partícula de Scheelita.....	81
Figura 7	: Efeito na Variação de Massa de Scheelita sobre a relação Moles de Cálcio Reagido Vs Tempo.....	82
Figura 8	: Efeito de Tempo de Reação sobre a relação Moles de Cálcio Reagido Vs Massa inicial de Scheelita.....	83
Figura 9	: Efeito de Concentração do HCl sobre a relação X_s Vs Tempo.....	84
Figura 10	: Efeito de HCl sobre a Velocidade inicial de lixiviação da Scheelita.....	85

- Figura 11** : Efeito do Diâmetro das Partículas sobre a Relação X_S V_S Tempo; $[HCl] = 2M$; $Temp = 40^{\circ}C$ 86
- Figura 12** : Efeito da Variação do Diâmetro das Partículas sobre a Relação X_S V_S Tempo; $[HCl] = 2M$; $Temp = 60^{\circ}C$ 87
- Figura 13** : Efeito da Variação do Diâmetro das Partículas sobre a Relação X_S V_S Tempo; $[HCl] = 2M$; $Temp = 80^{\circ}C$ 88
- Figura 14** : Efeito da Variação do Diâmetro das Partículas sobre a Relação X_S V_S Tempo; $[HCl] = 6M$; $Temp = 90^{\circ}C$ 89
- Figura 15** : Modelo de Shrinking Core; Efeito de Variação $F(X)$ V_S Tempo..... 90
- Figura 16** : A Relação entre log de Constante Parabólica (Kp) V_S log do Diâmetro Médio inicial das Partículas $\bar{d}P_0$ 91
- Figura 17** : Efeito da Variação de Temperatura sobre a Relação X_S V_S Tempo para o Diâmetro de Partícula $40\mu m$ 92
- Figura 18** : Efeito da Variação de Temperatura sobre a Relação X_S V_S Tempo para o Diâmetro de Partícula $81\mu m$ 93
- Figura 19** : Efeito da Variação de Temperatura sobre a Relação X_S V_S Tempo para o Diâmetro de Partícula $115\mu m$ 94
- Figura 20** : Efeito da Variação de Temperatura sobre a Relação X_S V_S Tempo para o Diâmetro de Par

	tícula 163 μ m.....	95
Figura 21	: Efeito da Variação de Temperatura sobre a Relação $F(X) V_S$ Tempo para o Diâmetro de Partícula 40 μ m.....	96
Figura 22	: Efeito da Variação de Temperatura sobre a Relação $F(X) V_S$ Tempo para o Diâmetro de Par tícula 81 μ m.....	97
Figura 23	: Efeito da Variação de Temperatura sobre a Relação $F(X) V_S$ Tempo para o Diâmetro de Par tícula 115 μ m.....	98
Figura 24	: Efeito da Variação de Temperatura sobre a Re lação $F(X) V_S$ Tempo para o Diâmetro de Partí cula 163 μ m.....	99
Figura 25	: Gráfico de Arrhenius: $\log K_p V_S \frac{1}{T}$ para o Diâ metro de Partícula 40 μ m.....	100
Figura 26	: Gráfico de Arrhenius: $\log K_p V_S \frac{1}{T}$ para o Diâ metro de Partícula 81 μ m.....	101
Figura 27	: Gráfico de Arrhenius: $\log K_p V_S \frac{1}{T}$ para o Diâ metro de Partícula 115 μ m.....	102
Figura 28	: Gráfico de Arrhenius: $\log K_p V_S \frac{1}{T}$ para o Diâ metro de Partícula 163 μ m.....	103

1. INTRODUÇÃO

A Scheelita é um minério, cujo valor econômico decorre da presença de tungstênio. Devido ao alto peso específico, os concentrados de Scheelita obtidos principalmente por processos gravimétricos, ocorrem na Região Nordeste, nos Estados do Rio Grande do Norte e Paraíba.

Como a lixiviação da Scheelita é realizada a nível industrial, os modelos que descrevem o mecanismo do comportamento cinético da reação Scheelita ácido clorídrico, são poucos difundidos.

Existem trabalhos que mostram geralmente os efeitos de temperatura e concentração, e não tanto de diâmetros de partículas na cinética da transformação da Scheelita em ácido tungstíco, mediante ataque com ácido clorídrico testados pelo modelo cinético clássico^{1,2}.

O presente trabalho realizado sobre a influência de tamanho de partículas testa o modelo de "SHRINKING CORE" para a cinética da reação heterogênea entre Scheelita e ácido clorídrico. Ele visa aprofundar o conhecimento para desenvolvimento da tecnologia endógena no processamento das Scheelitas Nordestinas do Brasil, abrindo caminho para obtenção de um produto intermediário, mais puro, o ácido tungstíco.

O presente trabalho visa também dar uma contribuição na descrição do mecanismo da reação, uma vez que existe pouca informação sobre o assunto na literatura.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Scheelita no Nordeste

A Scheelita foi descoberta no Nordeste em junho de 1942, em Quixabá distrito de Santa Luzia, Paraíba, onde foram descobertas uma série de jazidas de Scheelita. Ao término do ano de 1943, o Nordeste já contava com cerca de 60 localidades onde ocorria a Scheelita, distribuídas na Paraíba e Rio Grande do Norte. No fim do ano de 1946 a estatística de exportação de Scheelita no Nordeste registrava um total de 11.500 toneladas³.

Quimicamente a Scheelita é um tungstato de cálcio CaWO_4 , com percentuais teóricos de 80,6% P/P de WO_3 , e 19,4 P/P de CaO . Seu peso específico varia de 5,9 a 6,1 e sua dureza entre 4 a 5.

Na jazida de Scheelita de Quixabá Município de Santa Luzia, encontra-se o tactito sob forma de massas irregulares dentro de mármore dolomítico. O tactito é constituído de granada, epidoto, escapolita tremolita e Scheelita.

- O Mercado mundial de tungstênio, e sua influência sobre a mineração de scheelita no Nordeste do Brasil^{4,5}.

O metal de tungstênio, muito resistente a temperaturas (ponto de fusão: $3\ 400^\circ\text{C}$), é utilizado sobretudo na indústria elétrica (lâmpadas de incandescência), assim como para produção de ligas de aços duros e resistentes a altas temperaturas.

Estas encontram utilização, entre outras na produção de armas, tendo por conseguinte, em tempo de guerra aumenta a procura de tungstênio. Esta conjuntura inconstante de mercado mundial de tungstênio influenciou também a mineração de Scheelita no Nordeste brasileiro. Nos últimos tempos juntaram-se aos campos de utilização predominantes, novas possibilidades de emprego para o tungstênio, por exemplo, na indústria da conquista do espaço. R.KASPER (1970), conta com um crescimento forte do consumo de tungstênio no futuro havendo assim, também para a mineração de Scheelita no Nordeste do Brasil perspectivas favoráveis a longo prazo.

Produção de Scheelita nos Estados da Paraíba, Pernambuco e no Rio Grande do Norte no período de 1º de novembro de 1961 a 31 de outubro de 1962, consignada nas guias de recolhimento das coletorias federais que foram enviadas.

N O M E S	MINÉRIO	PESO LÍQUIDO
Brasimet Com. Indústria S/A	Scheelita	45.325 Kg
Mineração Wachang S/A	"	525.850 "
Herdeiros de Libânia Galvão	"	18.000 "
Mineração Tomás Salustiano	"	164.500 "
Alonso Bezerra Com. S/A	"	40.000 "
Gil de Brito & Cia. Ltda	"	16.500 "
Mineração Sertaneja S/A	"	<u>65.600</u>
		875.775 Kg

Exportação de Scheelita por Portos do Nordeste no período de 1º de novembro de 1961 e 31 de outubro de 1962 (da dos fornecidos pelas guias de exportação das alfândegas

dos portos de embarque que nos foram enviadas).

N O M E S	PESO LÍQUIDO		EMBARQUE	D E S T I N O
		Kg		
Mineração Wachang S/A		50.000	Natal	Rotterdam-Holanda
"	"	50.000	"	Bremen -Alemanha
"	"	50.000	"	Rotterdam-Holanda
"	"	50.000	Cabedelo	Marselha- França
"	"	50.000	"	Rotterdam-Holanda
Mineração Sertaneja S/A	25.000		"	Autuérpia- BÉlgica
Mineração Wachang S/A	50.000		Natal	Rotterdam-Holanda

2.2. Lixiviação dos Minerais

Lixiviação é um processo de separação sólido-líquido, no qual o solvente é usado para extrair os constituintes so lúveis de um material moído ou triturado, geralmente um mine ral⁶.

2.2.1. Fatores que Influenciam a velocidade de Lixiviação

Tamanho da Partícula

O tamanho da partícula influencia a velocidade de ex tração, quanto menor é a partícula, maior é a área in terfacial entre o sólido e líquido, e portanto maior veloci dade de transferência de materia⁷.

Munoz, P.B., Miller J.D. e Wadsworth M.E., estudaram a lixiviação da calcopirita com ácido sulfúrico⁸. Neste trabalho foi escolhido tamanho de partícula de 4 μ m, 12 μ m, e 47 μ m com concentração de 1M para H₂SO₄ e 0,25M Fe₂(SO₄)₃, a temperatura de 90°C e 0,5% do sólido com uma rotação de 1200 r.p.m. Foi verificado que a velocidade de lixiviação é maior para o diâmetro menor, chegando a sua fração extraída de aproximadamente 55% em 20 horas.

Miller J.D., Herbest J.A. e Sepulveda J.L., estudaram a lixiviação da dissolução do bismuto a partir do torrão de chumbo por ácido sulfúrico, preparando várias amostras variando o diâmetro de partícula. Verificaram que aumentando o diâmetro de partícula, cresce o percentual do bismuto analisado⁹.

Sousa, Severino Emenegildo de, estudou a reação Scheelita-ácido clorídrico da mina Brejuí-Currais Novos, Rio Grande do Norte¹. Neste trabalho, verificou que o diâmetro 68 μ m produz maior efeito na taxa de reação, comparado com os diâmetros de 115 μ m e 163 μ m, atingindo uma conversão de 100% durante 4 horas e meia de reação para o diâmetro de 68 μ m, com ácido clorídrico 6M e temperatura 80°C; enquanto para os diâmetros 115 μ m nas mesmas condições chegou a conversão de 38% e 42% respectivamente.

José Farias de Oliveira, estudou a lixiviação da Scheelita por ácido clorídrico². Verificou que para concentrados moídos respectivamente a - 65 e + 100 "mesh" (- 228 μ m + 149 μ m) a quantidade de Scheelita decomposta variou de 60,2% a 80% durante 3,5 horas.

Mena M. e Olson F.A observaram que na faixa de diâme

tro de partículas de $68\mu\text{m}$ e $126\mu\text{m}$ não houve efeito sobre a lixiviação da Chrysocolla ($\text{CuO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) enquanto a abaixo de $68\mu\text{m}$ de diâmetro teve um grande aumento na velocidade inicial da lixiviação com a solução de NH_4OH e NH_4CO_3 ¹⁰.

Concentração do Solvente

O líquido escolhido deve ser um bom solvente seletivo e sua viscosidade deve ser bastante baixa para que ele circule livremente.

Miller J.D., Herbest J.A e Sepulveda J.L. variaram a concentração do H_2SO_4 entre 0,1M e 0,7M a uma temperatura de 70°C e verificaram que, para concentração 0,1M durante 2 minutos, a fração extraída foi menos de 5% de bismuto; e que durante 4 horas menos de 10%. Para concentração 0,7M, a fração extraída foi 28% durante 2 minutos e 58% durante 4 horas⁹.

Munoz P.B., Miller J.D. e Wadsworth M.E. na lixiviação da calcopirita (CuFeS_2), observaram que a cinética de reação não depende da concentração dos reagentes Fe^{3+} e do ácido sulfúrico, para as amostras de diâmetros de $4\mu\text{m}$ e $12\mu\text{m}$ na faixa de temperatura 60 a 90°C ⁸.

Mena M. e Olson F.A. realizaram trabalho da lixiviação da Chrysocolla com solução de carbonato de amônia, variando a concentração da amônia entre 0,25M e 6M, a temperatura de 25°C , com diâmetro de partículas entre -100 e +150 "mesh" (-149 e +105 μm). Verificaram que, para a concentração 6M durante 300 minutos, 80% de cobre foi extraído¹⁰.

Sousa, Severino Emenegildo de, verificou pequeno efeito da concentração do ácido na taxa de reação, isto é, 79%, 83% e 97% com os níveis correspondentes a 2M, 4M, 6M respectivamente, durante um tempo de reação de seis horas e meia, temperatura igual a 70°C, e diâmetro médio de partícula 68 μ m¹.

Temperatura

Na maior parte dos casos a lixiviação da substância aumentará com a temperatura e conduzirá a uma velocidade maior da reação.

Munoz P.B., Miller J.D. e Wadsworth, escolheram dois diâmetros 4 μ m e 12 μ m de CuFeS₂, com concentração de 1,0M H₂SO₄ e 0,25M Fe₂(SO₄)₃, 0,5% de sólido e 1200 r.p.m e verificaram que para o diâmetro de 4 μ m a temperatura 90°C houve maior fração reagida da calcopirita em menor tempo de reação⁸.

Slaczka A.St., nos estudos da lixiviação do zinco com (NH₄⁺) a partir do minério Galmei, observou que em 30 minutos a dissolução do zinco aumentou de 72% na temperatura de 20°C para 87% na temperatura de 50°C enquanto na presença de ultrassom o aumento de zinco lixiviado foi de 85,7 para 99,5% nas temperaturas respectivas de 20 para 50°C¹¹.

Mena M.e Olson F.A, acharam que, para um aumento de temperatura de 25 a 55°C, a fração extraída de cobre aumentou de 0,6 para 0,8 na lixiviação da Chrysocolla (CuO.SiO₂.2H₂O) com solução de hidróxido de amônio e carbonato de amônio, para as partículas de diâmetro, -100 e + 150 "mesh" (-149 e + 105 μ m)¹⁰.

Miller J.D. Herbest J.A., e Sepulveda J.L., variaram a temperatura entre 40 e 90°C, verificando que para temperatura 40°C, a fração reagida do bismuto durante 2 minutos foi de 15%, idem para 60 minutos. Para a temperatura de 90°C, a fração reagida do bismuto durante 2 minutos foi aproximadamente 28% e de 42% para 60 minutos⁹.

Agitação do Fluido

A agitação do solvente aumenta a difusão turbilhonar e a transferência de substância da superfície das partículas para o seio da solução.

A agitação de suspensões de partículas finas evita a sedimentação e permite uma utilização mais eficiente da superfície interfacial.

Miller J.D., Herbest J.A e Sepulveda J.L., estudaram o efeito da velocidade de agitação, na lixiviação do bismuto com uma concentração de 0,5M H₂SO₄, a temperatura de 70°C. A velocidade de lixiviação não altera entre 300 e 2.000 r.p.m porque a difusão na camada interfacial não é a etapa controlada da velocidade de reação⁹.

2.3. Cinética Heterogênea (Partículas e Fluidos)^{1,2}

2.3.1. Reações entre Fluidos e Partícula

Reações entre fluido e sólido são numerosas e de grande importância industrial.

As reações heterogêneas requerem considerações de dois fatores seguintes:

a) A modificação das expressões cinéticas resultantes da transferência de massa entre fases.

b) Os modelos de contato entre fases reagentes.

2.3.2. Modelo de Progresso de Reação

Para reações de partículas não-catalizadas envolvidas pelo fluido, consideramos dois modelos ideais simples:

a) Modelo de conversão progressiva

b) Modelo sem reação no núcleo

Modelo de Conversão Progressiva: Nesse caso, imaginamos que o gás (fluido) reagente entra e reage dentro da partícula todo tempo, mais provavelmente a diferentes velocidades em diferentes lugares dentro da partícula. Então o reagente sólido é convertido continuamente e progressivamente dentro da partícula.

Modelo sem Reação no Núcleo: Nesse caso, imaginamos que a reação ocorre primeiro na superfície externa da partícula. A zona de reação então move-se em direção ao centro do sólido.

do e pode deixar atrás de si material completamente convertido e sólido inerte, Chamamos isso de "cinza", Então em qualquer instante, existe um núcleo de material que não reagiu o qual diminui em tamanho durante a reação.

2.3.3. Modelo de Núcleo Não-Reagido para Partículas Esféricas de Tamanho Constante

Esse modelo foi primeiramente desenvolvido por Yagi e Kunii¹⁴ (1955) que visualizaram cinco estágios ocorrendo em sucessão durante a reação:

Estágio 1: Difusão do reagente gasoso através da camada circundante da partícula para a superfície sólida.

Estágio 2: Penetração e difusão do reagente gasoso através das camadas de cinza para a superfície do núcleo que não reagiu.

Estágio 3: Reação do reagente gasoso com o sólido nessa superfície de reação.

Estágio 4: Difusão do produto gasoso através das cinzas de volta para a superfície externa do sólido.

Estágio 5: Difusão do produto gasoso através da camada gasosa de volta para o interior da corrente do fluido.

Controle de Difusão através da Camada Gasosa

Sempre que a resistência devida a difusão através da

camada gasosa for a controladora, a concentração é constante todo o tempo durante a reação da partícula.

A conversão fracional é dado por:

$$\frac{t}{\tau} = 1 - \left(\frac{r_c}{R_{\text{air}}} \right)^3 = X_B \quad 1$$

obtendo as relações entre o tempo, raio, e conversão.

Controle de Difusão através da Camada de Cinza

Quando a resistência devida a difusão através da camada de cinza controla a velocidade de reação, a conversão fracional é dada pela equação:

$$\frac{t}{\tau} = 1 - 3 (1 - X_B)^{\frac{2}{3}} + 2 (1 - X_B) \quad 2$$

Reação Química como Estágio Controlador

O gradiente de concentração dentro da partícula quando a reação química é o estágio controlador. Como o progresso da reação não é afetado por qualquer camada de cinza, a quantidade de material reagindo é proporcional à superfície do núcleo sem reação.

A conversão fracional é dada por:

$$\frac{t}{\tau} = 1 - \frac{r_c}{R} = 1 - (1 - X_B)^{\frac{1}{3}} \quad 3$$

2.3.4. Velocidade de Reação para Partículas Esféricas que Diminuem de Tamanho:

Quando não há formação de cinzas, a partícula reagente diminui de tamanho durante a reação.

Para reações desse tipo ocorrem três estágios a seguir:

Estágio 1: Difusão do reagente gasoso no seio do fluxo de gás através da camada gasosa até a superfície do sólido.

Estágio 2: Reação na superfície entre o reagente gasoso e o sólido.

Estágio 3: Difusão dos produtos da reação da superfície do sólido através da camada gasosa, de volta para o seio do fluxo de gás.

Reação Química como Estágio Controlador

Quando a reação química é o estágio controlador, o comportamento é idêntico ao de partículas com tamanho constante.

Difusão através da Camada Gasosa como Estágio Controlador

A resistência devido a essa camada, na superfície da partícula, é dependente de inúmeros fatores, velocidade de relativa entre a partícula e o fluido, tamanho da partícula e propriedades do fluido.

A relação de tamanho VS tempo, para partículas dimi

nuindo, obedecendo a lei de Stokes, é dada pela equação.

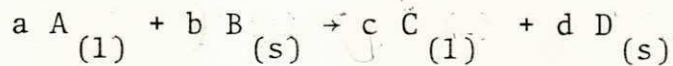
$$\frac{t}{\tau} = 1 - \left(\frac{R}{R_0} \right)^2 = 1 - (1 - X_B)^{\frac{2}{3}} \quad 4$$

2.3.5 Modelo de Shrinking Core⁸

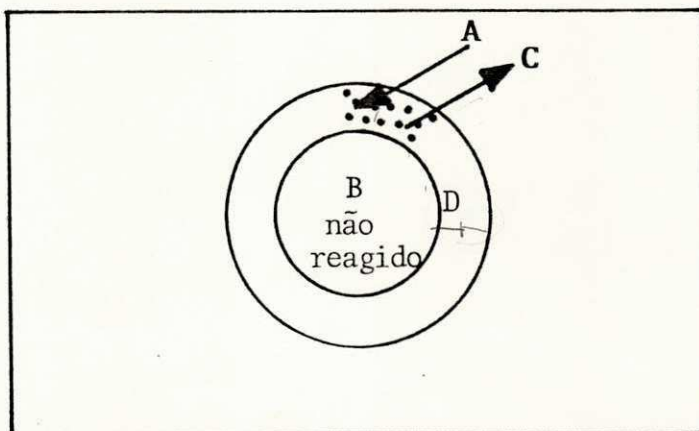
A expressão da velocidade da reação, controlada pela difusão através de uma camada fina do produto da reação, para as partículas esféricas diminuindo em tamanho é escrita:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{3(b/a) D \cdot C}{\rho \cdot R_0^2} \cdot \frac{(1-x)^{\frac{1}{3}}}{[1-(1-x)^{\frac{1}{3}}]} \quad 5$$

para uma reação genérica:



Como é mostrado na figura abaixo



Difusão do reagente (A) e produto (c) pela fina camada reagida (D) da partícula (B).

A forma integrada da equação 5 na condição da concentração do reagente na superfície da partícula não reagida sendo zero, é obtida na seguinte maneira:

$$\int_{x=0}^{x=x} \frac{1 - (1-x)^{1/3}}{(1-x)^{1/3}} = \int_{t=0}^{t=t} \frac{3(b/a) D C}{\rho R_o^2} dt$$

$$\text{ou } F(x) = \left| 1 - \frac{2}{3} x - (1-x)^{2/3} \right| = K_p t \quad 7$$

onde K_p , a constante parabólica da velocidade, é dada pela equação:

$$K_p = \frac{8X}{\rho} \left(\frac{D_i \epsilon}{\tau_{ort}} \right) a_i \frac{1}{\overline{d_p}_o^2} \quad 8$$

Para ver o efeito da temperatura e o cálculo da energia de ativação, baseado no modelo de "Shrinking Core", a equação seguinte pode ser usado:

$$\log (K_p \cdot \overline{d_p}_o^2) = \log A - (E_a/2.303 R) \left(\frac{1}{T} \right) \quad \text{ou } 9$$

$$\log K_p = \log A - \log \overline{d_p}_o^2 - (E_a/2.303 R) \left(\frac{1}{T} \right) \quad 10$$

3. SISTEMA E MÉTODO EXPERIMENTAL

3.1. Projeto e Montagem do Equipamento

Foi projetado e montado um equipamento, em escala de laboratório, com a finalidade de verificar a influência dos diâmetros de partículas na reação, em condições isotérmicas e mistura total.

O Sistema Experimental Fig. 1 e 2 consta de:

- I - Estrutura suporte
- II - Medição e controle de temperatura
- III - Reator de vidro
- IV - Misturador
- V - Refluxo do ácido
- VI - Medidor de tempo
- VII - Alimentação dos reagentes
- VIII- Amostragem

I - Estrutura Suporte

Sobre suportes de aço, montamos a estrutura, e colocamos todos os equipamentos de forma que fossem oferecidos me

lhores condições de trabalho e fácil manuseio dos mesmos.

II - Medida e Controle de Temperatura

Este sistema é formado por:

- . Termômetro do mercúrio na mistura reagente com escala de $-10^{\circ}\text{C}/150^{\circ}\text{C}$. (Precisão $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$).
- . Termômetro de circulação marca "Termostat" com controlador de fluxo e termômetro de contato, escala $-5^{\circ}\text{C}/105^{\circ}\text{C}$. (Precisão $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$).

O controle da temperatura foi feito através do termostato com fluxo de água aquecida entrando e saindo pela camisa de vidro do reator.

III - Reator de Vidro

Foi utilizado um reator de vidro de forma cilíndrica com as seguintes características:

- Parte superior com 4 orifícios:
 - . orifício central para colocar o agitador
 - . orifício lateral para colocar o condensador de refluxo
 - . orifício lateral para colocar o termômetro em contato com a mistura reagente.
 - . orifício lateral para colocar a amostra e retirada da alíquota.

- Parte inferior: medindo 23 cm de comprimento e 8,5cm de diâmetro interno, com camisa de vidro para permitir a termostatização da mistura reagente mediante a transferência de calor com fluxo de água.

IV - Misturador

O sistema de mistura é formado por um misturador tipo turbina cujas hélices medem 1,5cm de comprimento e haste medindo 33 cm, com motor marca "FANEM" capacidade de rotação 1.100 r.p.m. medida com lâmpada estroboscópica. Essa velocidade foi mantida por um transformador marca "Powerstat", ligado a tomada de energia do motor. Para garantir a estabilidade da voltagem, utilizada durante a realização de cada experimento, usou-se um estabilizador automático de voltagem, marca "Televolt".

O misturador foi projetado para evitar a formação de gradientes locais, de concentração e temperatura, obtendo o modelo de mistura total.

V - Refluxo de Ácido

O refluxo de ácido foi feito através de um condensador de vidro tubo reto, com fluxo de água à temperatura ambiente. Esse condensador foi conectado num dos orifícios laterais na parte superior do reator.

VI - Medidor de Tempo

As medidas de tempo foram feitas por um relógio tendo unidades de tempo em hora, minuto e segundo (Precisão 1 seg.).

VII - Alimentação dos Reagentes

A alimentação do reator em cada experiência foi feita colocando-se a solução de HCl pelo orifício lateral do reator. Após ser atingida a temperatura de trabalho, colocou-se o concentrado de Scheelita e de imediato põe-se o sistema em funcionamento.

VIII - Amostragem

Fez-se a amostragem, retirando-se uma alíquota com volume constante da mistura reagente, e colocando-se imediatamente sobre filtração, coletando-se o filtrado em tubos de ensaios para ser titulado.

3.2. Método Experimental

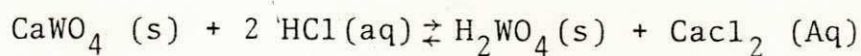
3.2.1. Materiais:

. Ácido clorídrico concentrado marca "Merck" 37% P/A

- . Indicador Murexida
- . EDTA
- . Concentrado de Scheelita - Santa Luzia - Paraíba

3.2.2. Reação de Estudo

Foi estudada a reação entre Scheelita o ácido clorídrico, representada estequiometricamente por:



3.2.3. Descrição do Método Experimental

A partir do concentrado de Scheelita vindo diretamente da mina, fizemos o quarteamento da amostra para as análises e experiências.

1 - Obtenção das Amostras de Faixas de Diâmetros Conhecidos

Foram feitas mecanicamente as separações das faixas de diâmetros de partículas de Scheelita, usando série de peneiras de aberturas de $37\mu\text{m}$ a $300\mu\text{m}$. Quatro amostras de frações retidas nas peneiras de $+ 37/-44\mu\text{m}$ $+ 74/-88\mu\text{m}$ $+ 105/-125\mu\text{m}$ e $+ 149/-177\mu\text{m}$ foram escolhidas para o estudo. Os diâmetros médios destas quatro amostras então correspondente a $40\mu\text{m}$, $81\mu\text{m}$, $115\mu\text{m}$ e $163\mu\text{m}$ respectivamente.

2 - Composição Química

O tungstênio e o enxofre foram determinados por método

gravimétrico em formas de WO_3 e $BaSO_4$ ¹³. O ferro, molibdênio, cobre e cálcio foram analisados por espectrofotômetro de Absorção atômica, marca Varian, modelo 130. Usou-se o espectrofotômetro ultravioleta-visível marca Varian, modelo 634 para determinar o fósforo e a sílica.

3 - Densidade

As densidades das amostras escolhidas de tamanho médio das partículas 40 μm , 81 μm , 115 μm e 163 μm foram determinadas pelo método de picnometro, a temperatura ambiente, usando como líquido a água destilada.

4 - Microfotografia

Para confirmar e comparar os tamanhos das partículas obtidas pelo método de peneiramento foram fotografadas as amostras de Scheelita não reagidas e reagidas parcialmente, usando o fotomicroscópio da marca "Carl-zeiss" e modelo "Docuval".

5 - Conversão da Scheelita

Colocava-se no reator 350ml do ácido clorídrico, nas concentrações 2M e 6M e temperatura escolhida na faixa de 40 a 90 °C para análise. Carregava-se, no reator, 5,0gr do concentrado de scheelita, com o diâmetro na faixa de 40 a 163 μm escolhido para o estudo. Em intervalos de tempo de 2,5 a 570 min era retirada uma alíquota com 5ml da mistura reagente e imediatamente filtrada.

Mediu-se 4ml do filtrado, controlou-se o pH para garantir a completa complexação dos ions Ca^{++} .

Evitou-se presença de ferro, cobre, adicionando-se 1ml de trietanolamina 1/1, e utilizando indicador de murexida, fazendo a titulação com EDTA 0,025N, para ser calculada a conversão.

4. RESULTADOS

4.1. Microfotografias

Apresentadas, na figura 3 e 4, microfotografias das amostras de Scheelita de diâmetro médio de partículas 40 μ m, 81 μ m, 115 μ m e 163 μ m. Na figura 5 compara-se as microfotografias de partículas de Scheelita de diâmetro médio 163 μ m antes e depois da lixiviação parcial (50%) na temperatura 80°C e concentração do ácido clorídrico 2M.

4.2. Densidade

As densidades das amostras com 40, 81, 115 e 163 μ m são apresentadas na tabela 1. A figura 6 mostra que, com o aumento do percentual WO₃, aumenta a densidade.

4.3. Efeito de Massa

Foi verificada o efeito da massa de scheelita para a amostra de 163 μ m a 90°C e 6M. Com os resultados apresentadas nas figuras 7 e 8 e nas tabelas 2.1 a 2.5, verificou-se um aumento de moles de cálcio reagido com o aumento de massa inicial de scheelita.

4.4. Efeito da Concentração do Ácido

Nos experimentos realizados com amostra de $163\mu\text{m}$, temperatura 80°C , verificou-se que na faixa de concentração entre 2M e 6M, o efeito é muito pequeno, enquanto na faixa entre 6M e 12M o efeito é acentuado sobre a velocidade da conversão da reação, conforme mostrado nas figuras 9 e 10 e nas tabelas 3.1 a 3.7.

4.5. Efeito do Diâmetro de Partículas

Os resultados experimentais obtidos com as amostras de diâmetro $40\mu\text{m}$, $81\mu\text{m}$, $115\mu\text{m}$ e $163\mu\text{m}$ respectivamente apresentados nas tabelas 4.1 a 4.16 e figuras 11,12,13 e 14 revelam grande influência de diâmetro de partícula na velocidade de conversão da reação. As tabelas 5.1 a 5.4 e a figura 15 apresentam o teste de modelo de "Shrinking Core" para lixiviação com ácido clorídrico. O efeito de diâmetro das partículas sobre a constante parabólica (K_p) é mostrado nas tabelas 6.1 a 6.4 e na figura 16.

4.6. Efeito da Temperatura

Os resultados experimentais obtidos com as amostras de diâmetros entre $40\mu\text{m}$ e $163\mu\text{m}$ são mostrados nas tabelas 7.1 a 7.12 e nas figuras 17,18,19 e 20, para temperaturas de 40,60 e 80°C . Verifica-se que existe influência da temperatura na velocidade da conversão da reação.

As tabelas 8.1 a 8.12 e fig. 21, 22, 23 e 24 traduzem o efeito da variação de temperatura entre 40 e 80°C sobre a relação $F(X)$ vs tempo. Os valores de energia de ativação são obtidos a partir da inclinação dos gráficos de "Arrhenius", $\log k_p$ versus $1/T$ apresentados nas tabelas 9.1 a 9.4 e nas figuras 25, 26, 27 e 28.

5. DISCUSSÃO

5.1. Microfotografias e Tamanho das Partículas de Scheelita

As microfotografias das amostras de tamanho médio das partículas 40 μm , 81 μm e 163 μm comparam e configuram o aumento de diâmetro das partículas obtidas para o estudo figura 3 e 4. É observado que as partículas não são esféricas e parecem não ter poros. Entretanto a aparência dos contornos das partículas nas microfotografias da figura 5 indica a existência de uma fina camada do produto (H_2WO_4) na superfície.

5.2. Densidade

A figura 6, tabela 1, mostra que, dentro da faixa do tamanho das partículas de 40 μm a 163 μm , a densidade e o conteúdo de WO_3 aumentaram com o aumento de diâmetro, significando que a fração mais fina contém relativamente mais impurezas.

5.3. Efeito da Massa

Os resultados experimentais (tabelas 2.1 a 2.5, fig.7), com concentração do ácido clorídrico 6M, temperatura 90 $^\circ\text{C}$ diâmetro de partícula 163 μm , variando a massa entre 2,5

e 10,0 g de Scheelita, mostram um aumento na velocidade de moles de cálcio reagido com aumento da massa de Scheelita. Por exemplo: numa hora de reação foram reagidos $1,61 \times 10^{-3}$, $2,26 \times 10^{-3}$, $2,96 \times 10^{-3}$ e $3,66 \times 10^{-3}$ moles de cálcio, quando as massas iniciais de Scheelita foram 2,5; 5,0; 7,5; e 10,0 respectivamente. Para avaliar a relação entre os moles de cálcio reagido no dado tempo com a variação de massa de Scheelita, foram plotados moles de cálcio reagidos versus peso inicial da Scheelita para as durações da reação 20, 30 e 40 minutos (figura 8). As curvas são lineares, não passam pela origem, mas, os valores de intercessão das retas aumentam com o tempo de duração da reação, significando a diminuição da velocidade de reação com o tempo.

5.4. Efeito da Concentração do Ácido

Os resultados obtidos (tabelas 3.1 a 3.7, figura 9) são para, o diâmetro 163 μm , temperatura 80°C, peso da amostra 5,000 g e variando a concentração do ácido clorídrico entre 2M e 12M. Verificou-se uma tendência de aumento da velocidade de conversão com o aumento da concentração.

É observado que o aumento de concentração do ácido clorídrico na faixa de 2M até 6M altera pouco a velocidade inicial de conversão de $8,6 \times 10^{-3}$ para $14,7 \times 10^{-3}$ moles de WO_3/min . De 6M até 12M, existe um sensível aumento de velocidade inicial de conversão de $14,7 \times 10^{-3}$ para $661,5 \times 10^{-3}$ moles de WO_3/min (figura 10). Este comportamento do

efeito da concentração pode ser relacionado ao diferente mecanismo da lixiviação nas faixas de 2 a 6M e 6 a 12M concentração do ácido clorídrico.

5.5. Efeito do Diâmetro de Partícula

Figuras 11,12,13 e 14 das tabelas 4.1 a 4.16 mostram claramente a tendência de diminuição na velocidade de conversão da Scheelita com aumento dos diâmetros das partículas. A ordem da diminuição da velocidade da conversão observada foi 40, 81, 115 e 163 μ m, para cada temperatura da reação 40, 60, 80 $^{\circ}$ C e concentração do ácido clorídrico 2M. O mesmo efeito da diminuição da conversão no dado tempo com aumento do diâmetro da partícula foi observado para temperatura 90 $^{\circ}$ C e concentração 6M.

O aumento de diâmetro de 40 μ m para 163 μ m resultou na diminuição da conversão da Scheelita em 3 horas de:

- . 9% para 5% respectivamente na temperatura de 40 $^{\circ}$ C com concentração do ácido clorídrico 2M figura 11.
- . 17% para 9% na temperatura 60 $^{\circ}$ C com concentração do ácido clorídrico 2M figura 12.
- . 38% para 14% na temperatura de 80 $^{\circ}$ com concentração do ácido clorídrico 2M figura 13.
- . 42% para 28% na temperatura de 90 $^{\circ}$ com concentração do ácido clorídrico 6M figura 14.

Essa diminuição da velocidade de conversão da Scheelita com aumento de diâmetro das partículas permanecendo outras

condições massa de Scheelita, temperatura de reação, concentração do ácido clorídrico, e agitação constante pode ser explicada em termos de diminuição da superfície de contato das partículas com ácido clorídrico.

De acordo com a reação da lixiviação da Scheelita com ácido clorídrico, tendo produto ácido tungstico (H_2WO_4) no estado sólido, a camada fina do ácido tungstico pode ser a razão de diminuição da velocidade da reação com tempo de reação. A tonalidade dos contornos e as superfícies das partículas vistas nas microfotografias mostradas na figura 5 indica a possibilidade de formar uma fina camada na superfície das partículas.

Na base da equação do modelo de Shrinking Core": $F(X) = 1 - \frac{2}{3}x - (1-x)^{\frac{2}{3}} = K_p \cdot t$, as figuras 21, 22, 23 e 24 mostram as linearidades das retas. São obtidos os K_p 'S a partir das inclinações destas retas os diâmetros 40, 81, 115 e $163\mu m$, temperatura 40, 60, $80^\circ C$, concentração do ácido clorídrico 2M e temperatura $90^\circ C$ concentração do ácido clorídrico 6M.

De acordo com a equação $K_p = \frac{8x}{\rho} \left(\frac{D_i \epsilon}{\tau} \right) a_i \frac{1}{d_p^2} (\text{tempo}^{-1})$ a constante parabólica (K_p) é relacionada inversamente com o quadrado do diâmetro inicial das partículas. Para achar a relação de " K_p " com " d_p " para a lixiviação da Scheelita no presente caso, foram plotados os valores $\log K_p$, versus $\log d_p$ nas temperaturas de 40, 60, $80^\circ C$, concentração do ácido clorídrico 2M e temperatura $90^\circ C$ concentração do ácido clorídrico 6M (figura 16).

Os valores das inclinações dessas retas calculadas são: 0,593 ($40^\circ C$; 2M), 0,61 ($60^\circ C$; 2M), 0,80 ($80^\circ C$; 2M), 0,60 ($90^\circ C$; 6M). Usando o valor médio das inclinações igual a 0,65;

a relação do "kp" com " \overline{dp}_0 " pode ser escrita: $K_p = (\overline{dp}_0)^{0,65}$

Efeito da Temperatura

Como se observa nas tabelas 7.1 a 7.12 e nas figuras 17, 18, 19 e 20, verifica-se um aumento na velocidade de conversão com aumento da temperatura. Os experimentos realizados a 40, 60 e 80°C mostram que ao aumentar-se a temperatura de 40 para 80°C, para um tempo de 420 minutos a conversão aumentou de:

- . 12% para 76%, para o diâmetro de 40µm e concentração do ácido clorídrico 2M, figura 17.
- . 11% para 35% para o diâmetro de 81µm e concentração do ácido clorídrico 2M figura 18.
- . 9% para 22% para o diâmetro de partículas 115µm e concentração do ácido clorídrico 2M figura 19.
- . 9% para 18% para o diâmetro de partícula 163µm e concentração do ácido clorídrico 2M figura 20.

Os valores de constantes parabólicas K_p são calculados usando o modelo de "Shrinking Core" (tabelas 5.1 a 5.4, figuras 15 e 16).

Usando esses valores de K_p 's e a equação $\log K_p = (\log A - \log \overline{dp}_0^2) - \left(\frac{E_a}{2,303 R}\right) \left(\frac{1}{T}\right)$, as energias de ativação foram calculadas a partir de gráficos de "Arrhenius" (tabelas 9.1 a 9.4, figuras 25, 26, 27 e 28). Os valores de energias de ativação 11,05 ; 11,58; 11,5 e 11,05 KCal/mol foram calculadas para as amostras de Scheelitas de diâmetro de partícula 40, 81,

115 e 163 μ m respectivamente.

É interessante ver que o nosso valor médio da energia de ativação 11,3 KCal/mol, compara-se muito bem com o valor da energia de ativação, (E_a) 11,2 KCal/mol determinado por J.F. de Oliveira², obtido na base da equação $K = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$, onde K é a velocidade específica da lixiviação da Scheelita.

A energia de ativação dentro da faixa de 10 a 20 KCal/mol é atribuída as reações controladas pela difusão dos reagentes através da camada do produto⁹.

O presente valor 11,3 K Cal/mol da energia de ativação comprova-se a existência da fina camada do produto, H_2WO_4 , na superfície das partículas de Scheelita.

6. CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos pode-se concluir:

- A densidade e conteúdo de tungstênio aumentaram com o aumento do diâmetro médio de partículas de Scheelita na faixa de 40 μm a 163 μm .

- As partículas são de geometria esférica irregular.

- A existência de uma fina camada do produto ácido tungstico, na superfície das partículas de Scheelita parcialmente lixiviada, é indicada.

- A variação de taxa inicial de conversão de Scheelita é muita pequena entre 2 a 6M da concentração do ácido clorídrico, entretanto entre 6 a 12M verifica-se um grande aumento nesta taxa, a temperatura de 80°C.

- O modelo de "Shrinking Core": $1 - \frac{2}{3}x - \frac{(1-x)^2}{3} = K_p \cdot t$, com controle da velocidade da conversão pela camada fina do produto da reação, é representativo para a reação e para os diâmetros de partículas na faixa de 40 a 163 μm .

- A velocidade de lixiviação da Scheelita em termos da constante parabólica (K_p) do modelo de "Shrinking Core" é relacionada com diâmetro médio das partículas: $K_p = (\bar{d}_p)^{-0,65}$, neste estudo.

- A energia de ativação (E_a) da reação de Scheelita com HCl é igual a 11,3 KCal/mol calculada na base do modelo de "Shrinking Core".

7. SUGESTÕES

Seria interessante planejar um trabalho:

(i) usando as amostras da Scheelita na faixa bem estreita de diâmetro de partículas preparadas pelo método de "Wet Screenig" e "Cyclosizing",

(ii) estudar a dependência da cinética da reação sobre a difusão dos ions Ca^{++} e H^+ pela fina camada do produto, H_2WO_4 e

(iii) interpretar o mecanismo da Lixiviação da Scheelita com ácido.

TABELA 1

Variação de Densidade e % WO_3 com Diâmetro Médio
da Partícula de Scheelita

Tabela 1 - Variação de Densidade e % WO_3 com Diâmetro Médio das partículas de Scheelita

DIÂMETRO MÉDIO DE PARTÍCULAS (μm)	DENSIDADE (g/cm^3)	WO_3 (%)
40	5,6397	55,19
81	5,5497	56,74
115	5,6612	60,28
163	5,9036	68,28

TABELA 2

Efeito da Variação de Massa de Scheelita sobre a Relação Moles
de Cálcio Reagido versus Tempo

Tabela 2.1 - Peso 10g, conc.HCl=6M; $\overline{dp}_O = 163\mu\text{m}$; Temp.Sist 90°C

OBS	TEMPO (Min)	VOLUME EDTA (ml)	CONVERSÃO X_S (%)	MOLES DE Ca^{++} Reagido ($\times 10^{-3}$)
1	2,5	0,7	3,192	0,75
2	5,0	1,2	5,472	1,29
3	10	1,7	7,752	1,82
4	15	1,9	8,664	2,04
5	30	2,3	10,488	2,47
6	45	3,0	13,680	3,22
7	60	3,4	15,504	3,65
8	90	3,8	17,328	4,08
9	120	4,4	20,064	4,73

Tabela 2.2 - Peso 7,5g, conc.HCl=6M, $\overline{dp}_O = 163\mu\text{m}$, Temp.Sist 90°C

continua

OBS	TEMPO (Min)	VOLUME EDTA (ml)	CONVERSÃO X_S (%)	MOLES DE Ca^{++} Reagido ($\times 10^{-3}$)
1	2,5	0,7	4,23	0,75
2	5,0	0,8	4,84	0,91
3	10	1,1	6,65	1,23
4	15	1,5	9,070	1,61
5	30	2,0	12,10	2,15

Tabela 2.2 - Peso 7,5g.conc.HCl=6M, $\overline{dp}_0 = 163\mu\text{m}$, Temp.Sist 90°C

OBS	TEMPO (Min)	VOLUME EDTA (ml)	CONVERSÃO X_s (%)	conclusão
				MOLES DE Ca ⁺⁺ Reagido (X10 ⁻³)
6	45	2,3	13,91	2,47
7	60	2,7	16,33	2,95
8	90	3,2	19,36	3,44
9	120	3,6	21,78	3,87
10	180	4,6	27,83	4,94

Tabela 2.3 - Peso 5,0g.conc:HCl=6M, $\overline{dp}_0 = 163\mu\text{m}$ Temp.Sist=90°C

OBS	TEMPO (Min)	VOLUME EDTA (ml)	CONVERSÃO X_s (%)	MOLES DE
				Ca ⁺⁺ Reagido (X10 ⁻³)
1	2,5	0,6	5,47	0,64
2	5,0	0,8	7,30	0,86
3	10	1,0	9,12	1,07
4	15	1,1	10,03	1,18
5	30	1,5	13,65	1,61
6	45	1,8	16,38	1,93
7	60	2,1	19,11	2,25
8	90	2,4	21,89	2,58
9	120	2,7	24,62	2,90
10	180	3,1	28,27	3,33

Tabela 2.4 - Peso 2,5g. conc.HCl=6M $\overline{dp}_0 = 163\mu\text{m}$ Temp Sist=90°C

OBS	TEMPO (Min)	VOLUME EDTA (ml)	CONVERSÃO X_s (%)	MOLES DE Ca ⁺⁺ Reagido ($\times 10^{-3}$)
1	2,5	0,5	9,12	0,53
2	5,0	0,6	10,94	0,64
3	10	0,8	14,59	0,91
4	15	0,9	16,42	0,96
5	30	1,2	21,88	1,29
6	45	1,4	25,54	1,50
7	60	1,5	27,36	1,61
8	90	1,7	31,00	1,88
9	120	2,1	38,30	2,25
10	180	2,2	40,13	2,36

Tabela 2.5 - conc.HCl = 6M $\overline{dp}_0 = 163\mu\text{m}$ Temp. Sist = 90°C

continua

TEMPO (Min)	MASSA (g)	MOLES DE CÁLCIO REAGIDO
	2,5	1,05
20	5,0	1,40
	7,5	1,75
	10,0	2,40
	2,5	1,25
	5,0	1,70

Tabela 2.5 - conc. HCl = 6M $\overline{dp}_0 = 163\mu\text{m}$ Temp. Sist = 90°C

TEMPO (Min)	MASSA (g)	conclusão
		MOLES DE CÁLCIO REAGIDO
30	7,5	2,15
	10,0	2,80
40	2,5	1,40
	5,0	1,90
	7,5	2,40
	10,0	3,10

T A B E L A 3

Efeito da Concentração do Ácido
Clorídrico sobre a Relação Conversão versus Tempo

Tabela 3.1 - $\bar{d}_p = 163\mu\text{m}$, conc.HCl=2M Temp.Sist=80°C. Peso 5,0g

OBS	TEMPO (Min)	VOLUME EDTA (ml)	CONVERSÃO X_s (%)	CONVERSÃO FRACIONAL (X_s)
1	15	0,6	5,47	0,05
2	30	0,8	7,30	0,07
3	45	0,9	8,21	0,08
4	60	1,00	9,12	0,09

Tabela 3.2 - $\bar{d}_p = 163\mu\text{m}$ conc.HCl=4M Temp.Sist=80°C Peso 5,0g

OBS	TEMPO (Min)	VOLUME EDTA (ml)	CONVERSÃO X_s (%)	CONVERSÃO FRACIONAL (X_s)
1	2,5	0,4	3,65	0,03
2	5,0	0,5	4,56	0,04
3	10	0,6	5,47	0,05
4	15	0,7	6,38	0,06
5	30	0,8	7,30	0,07
6	45	0,9	8,21	0,08
7	60	1,0	9,12	0,09

Tabela 3.3 - $\bar{d}_p = 163 \mu\text{m}$, conc.HCl=6M Temp.Sist=80°C Peso 5,0g

OBS	TEMPO (Min)	VOLUME EDTA (ml)	CONVERSÃO X_s (%)	CONVERSÃO FRACIONAL (X_s)
1	2,5	0,4	3,65	0,03
2	5,0	0,5	4,56	0,04
3	10	0,7	6,39	0,06
4	15	0,8	7,30	0,07
5	45	1,2	10,94	0,11
6	60	1,3	11,86	0,12

Tabela 3.4 - $\bar{d}_p = 163 \mu\text{m}$, conc.HCl=7M Temp.Sist=80°C Peso 5,0g

OBS	TEMPO (Min)	VOLUME EDTA (ml)	CONVERSÃO X_s (%)	CONVERSÃO FRACIONAL (X_s)
1	2,5	1,2	10,94	0,11
2	5,0	3,2	29,18	0,29
3	15	3,7	33,74	0,34
4	30	5,2	47,42	0,47
5	45	5,6	51,07	0,51
6	60	6,0	54,72	0,55

Tabela 3.5 $\overline{d_p}_0 = 163 \mu\text{m}$ conc.HCl 8M Temp.Sist=80°C Peso da Amostra 5,0g

OBS	TEMPO (Min)	VOLUME EDTA (ml)	CONVERSÃO X_s (%)	CONVERSÃO FRACIONAL X_s
1	2,5	2,1	19,15	0,19
2	5,0	4,6	41,95	0,42
3	10	6,3	57,46	0,57
4	15	8,3	75,69	0,75
5	30	9,6	87,55	0,87
6	60	10,8	98,50	0,98

Tabela 3.6 $\overline{d_p}_0 = 163 \mu\text{m}$ conc.HCl 12M Temp.Sist.80°C Peso da Amostra 5,0g

OBS	TEMPO (Min)	VOLUME EDTA (ml)	CONVERSÃO X_s (%)	CONVERSÃO FRACIONAL X_s
1	2,5	5,8	52,90	0,53
2	5,0	8,8	80,26	0,80
3	10	10,0	91,20	0,91
4	15	10,90	99,41	0,99

Tabela 3.7 - $\bar{d}_p = 163\mu\text{m}$, Temp.do Sist= 80°C - Efeito da Concentração do Ácido Clorídrico, sobre a Velocidade inicial da Lixiviação da Scheelita.

CONCENTRAÇÃO do HCl (M)	VELOCIDADE (Moles de WO_3/Min)
2	$0,86 \times 10^{-4}$
6	$1,47 \times 10^{-4}$
7	$8,40 \times 10^{-4}$
8	$2,20 \times 10^{-4}$
12	$66,1 \times 10^{-4}$

T A B E L A 4

Efeito do Diâmetro das Partículas
Sobre a Relação Conversão Versus Tempo

Tabela 4.1 - $\bar{d}p_o = 40 \mu\text{m}$ conc.HCl = 2M Temp:Sist=40°C

OBS	TEMPO (Min)	VOLUME EDTA (ml)	CONVERSÃO X_s (%)	CONVERSÃO FRACIONAL X_s
1	15	0,5	5,61	0.06
2	30	0,6	6,74	0.07
3	45	0,6	6,74	0.07
4	60	0,7	7,86	0.08
5	120	0,8	8,98	0.09
6	240	0,8	8,98	0.09

Tabela 4.2 - $\bar{d}p_o = 81 \mu\text{m}$ conc.HCl = 2M Temp:Sist=40°C

OBS	TEMPO (Min)	VOLUME EDTA (ml)	CONVERSÃO X_s (%)	CONVERSÃO FRACIONAL X_s
1	15	0,4	4,37	0.04
2	30	0,4	4,37	0.04
3	45	0,5	5,46	0.05
4	60	0,5	5,46	0.05
5	120	0,6	6,55	0.07
6	240	0,7	7,64	0.08

Tabela 4.3 - $\overline{d_p}_0 = 115 \mu\text{m}$ conc.HCl = 2M Temp.Sist=40°C

OBS	TEMPO (Min)	VOLUME EDTA (ml)	CONVERSÃO X_s (%)	CONVERSÃO FRACIONAL X_s
1	15	0,2	2,07	0.02
2	30	0,3	3,11	0.03
3	45	0,3	3,11	0.03
4	60	0,4	4,15	0.04
5	120	0,5	5,18	0.05
6	240	0,7	7,26	0.07

Tabela 4.4 - $\overline{d_p}_0 = 163 \mu\text{m}$ conc.HCl= 2M Temp.Sist=40°C

OBS	TEMPO (Min)	VOLUME EDTA (ml)	CONVERSÃO X_s (%)	CONVERSÃO FRACIONAL X_s
1	15	0,2	1,82	0.02
2	30	0,3	2,74	0.03
3	45	0,4	3,65	0.04
4	60	0,4	3,65	0.04
5	120	0,4	3,65	0.04
6	180	0,6	5,47	0.05
7	360	1.00	9.12	0.09

Tabela 4.5 - $\overline{dP}_O = 40\mu\text{m}$ conc.HCl = 2M Temp.Sist=60°C

OBS	TEMPO (Min)	VOLUME EDTA (ml)	CONVERSÃO X_s (%)	CONVERSÃO FRACIONAL X_s
1	15	0.7	7.86	0.08
2	30	0,8	8.98	0.09
3	45	0,8	8.98	0.09
4	60	0,9	10.11	0.10
5	120	1.10	12.35	0.12
6	180	1.60	17.97	0.18
7	240	1.70	19.09	0.19

Tabela 4.6 - $\overline{dP}_O = 81\mu\text{m}$ conc. HCl = 2M Temp,Sist=60°C

OBS	TEMPO (Min)	VOLUME EDTA (ml)	CONVERSÃO X_s (%)	CONVERSÃO FRACIONAL X_s
1	15	0.6	6.55	0.07
2	30	0.6	6.55	0.07
3	45	0.7	7.64	0.08
4	60	0.8	8,74	0.09
5	120	1.10	12.01	0.12
6	180	1.30	14.02	0.14
7	240	1.50	16.38	0.16

Tabela 4.7 - $\overline{dp}_O = 115 \mu\text{m}$ conc.HCl = 2M Temp.Sist=60°C

OBS	TEMPO (Min)	VOLUME EDTA (ml)	CONVERSÃO X_s (%)	CONVERSÃO FRACIONAL X_s
1	15	0.4	4.15	0.04
2	30	0.5	5.18	0.05
3	45	0.6	6.22	0.06
4	60	0.7	7.26	0.07
5	120	0.8	8.30	0.08
6	180	1.10	11.41	0.11
7	360	1.30	13.48	0.13

Tabela 4.8 - $\overline{dp}_O = 163 \mu\text{m}$ conc.HCl = 2M Temp.Sist=60°C

OBS	TEMPO (Min)	VOLUME EDTA (ml)	CONVERSÃO X_s (%)	CONVERSÃO FRACIONAL X_s
1	15	0.5	4.56	0.05
2	30	0.5	4.56	0.05
3	45	0.6	5.47	0.06
4	60	0.6	5.47	0.06
5	120	0.9	8.21	0.08
6	180	0.9	8.21	0.08
7	240	1.00	9.12	0.09

Tabela 4.9 - $\bar{d}p_o = 40 \mu\text{m}$ conc.HCl = 2M Temp.Sist=80°C

OBS	TEMPO (Min)	VOLUME EDTA (ml)	CONVERSÃO X_s (%)	CONVERSÃO FRACIONAL X_s
1	10	0.8	8.98	0.09
2	15	0.9	10.11	0.10
3	30	1.20	13.48	0.13
4	45	1.50	16.84	0.17
5	60	1.80	20.21	0.20
6	120	2.70	30.32	0.30
7	180	3.70	41.55	0.42
8	240	4.30	48.29	0.48

Tabela 4.10 - $\bar{d}p_o = 81 \mu\text{m}$ conc.HCl=2M Temp.Sist=80°C

OBS	TEMPO (Min)	VOLUME EDTA (ml)	CONVERSÃO X_s (%)	CONVERSÃO FRACIONAL X_s
1	10	0.6	6.55	0.07
2	15	0.6	6.55	0.07
3	30	0.9	9.83	0.10
4	45	1.10	12.01	0.12
5	60	1.30	14.20	0.14
6	120	1.90	20.75	0.21
7	180	2.20	24.02	0.24
8	240	2.70	29.48	0.29

Tabela 4.11 - $\overline{d_p}_0 = 115 \mu\text{m}$ conc.HCl=2M Temp.Sist=80°C

OBS	TEMPO (Min)	VOLUME EDTA (ml)	CONVERSÃO X_s (%)	CONVERSÃO FRACIONAL X_s
1	10	0.50	5.18	0.05
2	15	0.60	6.22	0.06
3	30	0.90	9.33	0.09
4	45	1.00	10.37	0.10
5	60	1.20	12.44	0.12
6	210	1.80	18.66	0.19
7	270	2.10	21.77	0.22

Tabela 4.12 - $\overline{d_p}_0 = 163 \mu\text{m}$ conc.HCl=2M Temp.Sist=80°C

OBS	TEMPO (Min)	VOLUME EDTA (ml)	CONVERSÃO X_s (%)	CONVERSÃO FRACIONAL X_s
1	15	0.60	5.47	0.05
2	30	0.80	7.30	0.07
3	45	0.90	8.21	0.08
4	60	1.00	9.12	0.09
5	120	1.30	11.86	0.12
6	180	1.50	13.68	0.14
7	240	1.60	14.59	0.15

Tabela 4.13- $\overline{dp}_0 = 40 \mu\text{m}$ conc.HCl=6M Temp.Sist=90°C

OBS	TEMPO (Min)	VOLUME EDTA (ml)	CONVERSÃO X_s (%)	CONVERSÃO FRACIONAL X_s
1	15	1.6	17.97	0.18
2	30	2.3	25.83	0.26
3	45	2.6	29.19	0.29
4	60	2.9	32.56	0.33
5	90	3.2	35.94	0.36
6	120	3.3	37.06	0.37
7	180	3.9	43.79	0.44

Tabela 4.14 - $\overline{dp}_0 = 81 \mu\text{m}$ conc.HCl=6M Temp.Sist=90°C

OBS	TEMPO (Min)	VOLUME EDTA (ml)	CONVERSÃO X_s (%)	CONVERSÃO FRACIONAL X_s
1	15	1.6	17.47	0.17
2	30	2.0	21.84	0.22
3	45	2.2	24.02	0.24
4	60	2.5	27.30	0.27
5	90	3.1	33.85	0.34
6	120	3.2	34.94	0.35
7	180	3.5	38.22	0.38

Tabela 4.15 - $\bar{d}_p = 115 \mu\text{m}$ conc.HCl=6M Temp.Sist=90°C

OBS	TEMPO (Min)	VOLUME EDTA (ml)	CONVERSÃO X_s (%)	CONVERSÃO FRACIONAL X_s
1	15	1.20	12.44	0.12
2	30	1.60	16.59	0.17
3	45	1.70	17.63	0.18
4	60	2.20	22.81	0.23
5	90	2.60	26,96	0.27
6	120	2.70	28.00	0.28
7	180	3.20	33.18	0.33

Tabela 4.16 - $\bar{d}_p = 163 \mu\text{m}$ conc.HCl=6M Temp.Sist=90°C

OBS	TEMPO (Min)	VOLUME EDTA (ml)	CONVERSÃO X_s (%)	CONVERSÃO FRACIONAL X_s
1	15	1.10	10.03	0.10
2	30	1.50	13.68	0.14
3	45	1.80	16.42	0.16
4	60	2.10	19.15	0.19
5	90	2.40	21.89	0.22
6	120	2.70	24.62	0.25
7	180	3.10	28.27	0.28

T A B E L A 5

Modelo de Shrinking Core

$$F(X) = \left[1 - \frac{2}{3}x - (1-x)^{\frac{2}{3}} \right] = Kp \quad t$$

Tabela 5.1 - $\bar{d}_p = 40 \mu\text{m}$ conc.HCl=6M Temp.Sist. 90°C

T(Min)	X	$\frac{2}{3} X$	$(1 - \frac{2}{3} X)$	$(1-X)\frac{2}{3}$	F(X)
30	0.22500	0.15000	0.85000	0.84372	6.28×10^{-3}
60	0.31500	0.21000	0.79000	0.77707	$12,9 \times 10^{-3}$
90	0.36000	0.24000	0.76000	0.74265	$17,3 \times 10^{-3}$
120	0.39000	0.26000	0.74000	0.71926	20.7×10^{-3}

$$K_p = 0.1733 \times 10^{-3}$$

Tabela 5.2 - $\bar{d}_p = 81 \mu\text{m}$ conc.HCl=6M Temp.Sist. 90°C

T(Min)	X	$\frac{2}{3} X$	$(1 - \frac{2}{3} X)$	$(1-X)\frac{2}{3}$	F(X)
30	0.20500	0.13667	0.86333	0.85817	5.2×10^{-3}
60	0.27500	0.18333	0.81667	0.80703	9.6×10^{-3}
90	0.31500	0.21000	0.79000	0.77707	12.9×10^{-3}
120	0.34000	0.22666	0.77334	0.75804	15.3×10^{-3}

$$K_p = 0.1173 \times 10^{-3}$$

Tabela 5.3 - $\bar{d}_p = 115 \mu\text{m}$ conc.HCl=6M Temp.Sist. 90°C

T(Min)	X	$\frac{2}{3} X$	$(1 - \frac{2}{3} X)$	$(1-X)\frac{2}{3}$	F(X)
30	0.15500	0.10333	0.89667	0.89379	2.9×10^{-3}
60	0.22500	0.15000	0.85000	0.84372	6.3×10^{-3}
90	0.27000	0.18000	0.82000	0.81074	9.3×10^{-3}
120	0.30000	0.20000	0.80000	0.78837	11.6×10^{-3}

$$K_p = 0.10 \times 10^{-3}$$

Tabela 5.4 - $\bar{d}_p = 163\mu\text{m}$ conc.HCl=6M Temp.Sist. 90°C

T(Min)	X	$\frac{2}{3} X$	$(1-\frac{2}{3} X)$	$(1-X)\frac{2}{3}$	F(X)
30	0.12500	0,08333	0.91617	0.91482	1.8×10^{-3}
60	0.18000	0.12000	0.88000	0.87607	3.9×10^{-3}
90	0.21500	0.14333	0.85667	0.85096	5.7×10^{-3}
120	0.24500	0.16333	0.83667	0.82914	7.5×10^{-3}

$$K_p = 0,0771 \times 10^{-3}$$

TABELA 6Relação $\log K_p$ VS $\log \bar{d}_p$

Tabela 6.1 - conc.HCl = 2M Temp. Sist = 40°C

$\bar{d}p_o$	Kp	$\log \bar{d}p_o$	$\log Kp$
40	0.052×10^{-6}	1.602	- 5.283
81	2.67×10^{-6}	1.908	- 5.573
115	2.66×10^{-6}	2.060	- 5.574
163	2.10×10^{-6}	2.212	- 5.677

$$m = 0.592$$

Tabela 6.2 - conc.HCl = 2M Temp. Sist = 60°C

$\bar{d}p_o$	Kp	$\log \bar{d}p_o$	$\log Kp$
40	$13,4 \times 10^{-6}$	1.602	- 4.872
81	12×10^{-6}	1.908	- 4.920
115	$7,6 \times 10^{-6}$	2.212	- 5.214
163	6.1×10^{-6}	2.212	- 5,214

$$m = 0.615$$

Tabela 6.3 - conc.HCl = 2M Temp. Sist = 80°C

$\bar{d}p_o$	Kp	$\log \bar{d}p_o$	$\log Kp$
40	116.6×10^{-6}	1.602	- 3.933
81	39.2×10^{-6}	1.908	- 4.406
115	22×10^{-6}	2.060	- 4.657
163	15.9×10^{-6}	2.212	- 4.798

$m = 0.8$

Tabela 6.4 - conc. HCl = 6M Temp. Sist = 90°C

$\bar{d}p_o$	Kp	$\log \bar{d}p_o$	$\log Kp$
40	17.33×10^{-5}	1.602	- 3.761
81	11.73×10^{-5}	1.908	- 3.980
115	10×10^{-5}	2.060	- 4.000
163	7.7×10^{-5}	2.212	- 4.133

$m = 0.6$

T A B E L A 7

Efeito de Temperatura sobre a
Relação Conversão versus Tempo

Tabela 7.1 - $\bar{d}p_o = 40\mu\text{m}$ conc.HCl = 2M Temp. Sist. 40°C

OBS	TEMPO (Min)	VOLUME EDTA (ml)	CONVERSÃO X_s (%)	CONVERSÃO FRACIONAL X_s
1	15	0.5	5,61	0.06
2	30	0.6	6.74	0.07
3	45	0.6	6.74	0.07
4	60	0.7	7.86	0.08
5	120	0.8	8.98	0.09
6	240	0.8	8.98	0.09
7	390	1.1	12.35	0.12
8	480	1.1	12.35	0.12

Tabela 7.2 - $\bar{d}p_o = 40\mu\text{m}$ conc. HCl = 2M Temp. Sist. 60°C

continua

OBS	TEMPO (Min)	VOLUME EDTA (ml)	CONVERSÃO X_s (%)	CONVERSÃO FRACIONAL X_s
1	15	0,7	7.86	0.08
2	30	0.8	8.98	0.09
3	45	0.8	8.98	0.09
4	60	0.9	10.11	0.10
5	120	1.10	12.35	0.12
6	180	1.60	17.97	0.18
7	240	1.70	19.09	0.19
8	360	2.10	23.58	0.24

Tabela 7.2 - $\bar{d}P_0 = 40\mu\text{m}$ conc. HCl = 2M Temp. Sist. 60°C .

OBS	TEMPO (Min)	VOLUME EDTA (ml)	CONVERSÃO X_s (%)	conclusão
				CONVERSÃO FRACIONAL X_s
9	420	2.40	26.95	0.27
10	480	2.60	29.20	0.29

Tabela 7.3 - $\bar{d}P_0 = 40\mu\text{m}$ conc. HCl = 2M Temp. Sist. 80°C .

OBS	TEMPO (Min)	VOLUME EDTA (ml)	CONVERSÃO X_s (%)	CONVERSÃO
				FRACIONAL X_s
1	10	0.8	8.98	0.09
2	15	0.9	10.11	0.10
3	30	1.20	13.48	0.13
4	45	1.50	16.84	0.17
5	60	1.80	20.21	0.20
6	120	2.70	30.32	0.30
7	180	3.70	41.55	0.41
8	240	4.30	48.29	0.48
9	420	6.80	76.36	0.76
10	480	6.80	76.36	0.76

Tabela 7.4 - $\bar{d}p_o = 81\mu\text{m}$ conc. HCl = 2M Temp. Sist. 40°C

OBS	TEMPO (Min)	VOLUME EDTA (ml)	CONVERSÃO X_s (%)	CONVERSÃO FRACIONAL X_s
1	15	0.4	4.37	0.04
2	30	0.4	4.37	0.04
3	45	0.5	5.46	0.05
4	60	0.5	5.46	0.05
5	120	0.6	6.55	0.06
6	240	0.7	7.64	0.08
7	420	0.8	8.74	0.09
8	570	1.0	10.92	0.11

Tabela 7.5 - $\bar{d}p_o = 81\mu\text{m}$ conc. HCl = 2M Temp. Sist. 60°C

continua				
OBS	TEMPO (Min)	VOLUME EDTA (ml)	CONVERSÃO X_s (%)	CONVERSÃO FRACIONAL X_s
1	15	0,6	6.55	0.07
2	30	0.6	6.55	0.07
3	45	0.7	7.64	0.08
4	60	0.8	8.74	0.09
5	120	1.10	12.01	0.12
6	180	1.30	14.20	0.14
7	240	1.50	16.38	0.16

Tabela 7.5 - $\bar{d}P_o = 81\mu\text{m}$ conc. HCl = 2M Temp. Sist. 60°C

OBS	TEMPO (Min)	VOLUME EDTA (ml)	CONVERSÃO X_s (%)	conclusão
				CONVERSÃO FRACIONAL X_s
8	360	1.80	19.66	0.20
9	420	1.90	20.75	0.21
10	480	2.0	21.84	0.22

Tabela 7.6 - $\bar{d}P_o = 81\mu\text{m}$ conc. HCl = 2M Temp. Sist. 80°C

OBS	TEMPO (Min)	VOLUME EDTA (ml)	CONVERSÃO X_s (%)	CONVERSÃO
				FRACIONAL X_s
1	10	0.6	6.55	0.07
2	15	0.6	6.55	0.07
3	30	0.9	9.83	0.10
4	45	1.10	12.01	0.12
5	60	1.30	14.20	0.14
6	120	1.90	20.75	0.20
7	180	2.20	24.02	0.24
8	240	2.70	29.48	0.29
9	390	2.90	31.67	0.32
10	480	3.20	34.94	0.35

Tabela 7.7 - $\overline{dp}_0 = 115\mu\text{m}$ conc. HCl = 2M Temp. Sist=40°C

OBS	TEMPO (Min)	VOLUME EDTA (ml)	CONVERSÃO X_s (%)	CONVERSÃO FRACIONAL X_s
1	15	0.2	2.07	0.02
2	30	0.3	3.11	0.03
3	45	0.3	3.11	0.03
4	60	0.4	4.15	0.04
5	120	0.5	5.18	0.05
6	240	0.7	7.26	0.07
7	420	0.9	9.33	0.09

Tabela 7.8 = $\overline{dp}_0 = 115\mu\text{m}$ conc. HCl = 2M Temp. Sist = 60°C

OBS	TEMPO (Min)	VOLUME EDTA (ml)	CONVERSÃO X_s (%)	CONVERSÃO FRACIONAL X_s
1	15	0.4	4.15	0.04
2	30	0.5	5.18	0.05
3	45	0.6	6.22	0.06
4	60	0.7	7.26	0.07
5	120	0.8	8.30	0.08
6	180	1.10	11.41	0.11
7	360	1.30	13.48	0.13
8	420	1.40	14.52	0.15
9	480	1.40	14.52	0.15

Tabela 7.9 - $\overline{dp}_o = 115\mu\text{m}$ conc. HCl = 2M Temp. Sist. 80°C

OBS	TEMPO (Min)	VOLUME EDTA (ml)	CONVERSÃO X_s (%)	CONVERSAO FRACIONAL X_s
1	10	0.50	5.18	0.05
2	15	0.60	6.22	0.06
3	30	0.90	9.33	0.09
4	45	1.00	10.37	0.10
5	60	1.20	12.44	0.12
6	210	1.80	18.66	0.19
7	270	2.10	21.77	0.22
8	330	2.10	21.77	0.22

Tabela 7.10 - $\overline{dp}_o = 163\mu\text{m}$ conc. HCl = 2M Temp. Sist. 40°C

OBS	TEMPO (Min)	VOLUME EDTA (ml)	CONVERSÃO X_s (%)	CONVERSÃO FRACIONAL X_s
1	15	0.2	1.82	0.02
2	30	0.3	2.74	0.03
3	45	0.4	3.65	0.04
4	60	0.4	3.65	0.04
5	120	0.4	3.65	0.04
6	180	0.6	5.47	0.05
7	360	1.00	9.12	0.09
8	450	1.00	9.12	0.09

Tabela 7.11 - $\bar{d}p_o = 163\mu\text{m}$ conc. HCl = 2M Temp. Sist = 60°C

OBS	TEMPO (Min)	VOLUME EDTA (ml)	CONVERSÃO X_s (%)	CONVERSÃO FRACIONAL X_s
1	15	0.5	4.56	0.04
2	30	0.5	4.56	0.04
3	45	0.6	5.47	0.05
4	60	0.6	5.47	0.05
5	120	0.9	8.21	0.08
6	180	0.9	8.21	0.08
7	240	1.0	9.12	0.09
8	360	1.1	10.03	0.10
9	450	1.1	10.03	0.10

Tabela 7.12 - $\bar{d}p_o = 163\mu\text{m}$ conc. HCl = 2M Temp. Sist. = 80°C

continua

OBS	TEMPO (Min)	VOLUME EDTA (ml)	CONVERSÃO X_s (%)	CONVERSÃO FRACIONAL X_s
1	15	0.6	5.47	0.05
2	30	0.8	7.30	0.07
3	45	0.9	8.21	0.08
4	60	1.00	9.12	0.09
5	120	1.30	11.86	0.12
6	180	1.50	13.86	0.14

Tabela 7.12 - $\overline{dp}_0 = 163\mu\text{m}$ conc. HCl = 2M Temp. Sist. = 80°C

OBS	TEMPO (Min)	VOLUME EDTA (ml)	CONVERSÃO X_s (%)	conclusão
				CONVERSÃO FRACIONAL X_s
7	240	1.60	14.59	0.15
8	360	1.90	17.33	0.17
9	420	2.00	18.24	0.18

TABELA 8

Efeito de Variação de Temperau
tura sobre a Relação $F(X)$ Vs Tempo

Tabela 8.1 - $\bar{d}p_o = 40\mu\text{m}$ conc.HCl = 2M Temp. Sist. 40°C

(Min)	X	$\frac{2}{3} X$	$(1-\frac{2}{3} X)$	$(1-X)^{\frac{2}{3}}$	F(X)
30	0.06500	0.04333	0.95667	0.95618	4.9×10^{-4}
60	0.07800	0.05200	0.94800	0.94729	7.1×10^{-4}
90	0.08400	0.05600	0.94400	0.93318	8.2×10^{-4}
120	0.08800	0.05866	0.94134	0.94043	9.1×10^{-4}

$$K_p = 0.052 \times 10^{-4}$$

Tabela 8.2 - $\bar{d}p_o = 40\mu\text{m}$ conc.HCl = 2M Temp. Sist. 60°C

(Min)	X	$\frac{2}{3} X$	$(1-\frac{2}{3} X)$	$(1-X)^{\frac{2}{3}}$	F(X)
30	0.09000	0.06000	0.94000	0.93906	9.4×10^{-4}
60	0.11400	0.07600	0.92400	0.92247	15.3×10^{-4}
90	0.12800	0.08533	0.91467	0.91273	19.4×10^{-4}
120	0.14200	0.09467	0.90534	0.902293	24.1×10^{-4}

$$K_p = 0.134 \times 10^{-4}$$

Tabela 8.3 - $\bar{d}p_o = 40\mu\text{m}$ conc.HCl = 2M Temp. Sist. 80°C

(Min)	X	$\frac{2}{3} X$	$(1-\frac{2}{3} X)$	$(1-X)^{\frac{2}{3}}$	F(X)
30	0.12000	0.080000	0.92000	0.91830	17×10^{-4}
60	0.20000	0.13333	0.86667	0.86177	49×10^{-4}
90	0.26000	0.17333	0.82667	0.81812	85×10^{-4}
120	0.30500	0.20333	0.79667	0.78461	$120. \times 10^{-4}$

$$K_p = 1.166 \times 10^{-4}$$

Tabela 8.4 - $\overline{dp}_0 = 81\mu\text{m}$ conc. HCl = 2M Temp. Sist. 40°C

(Min)	X	$\frac{2}{3} X$	$(1-\frac{2}{3} X)$	$(1-X)^{\frac{2}{3}}$	F(X)
30	0.04500	0.03000	0.97000	0.96977	2.3×10^{-4}
60	0.05700	0.03800	0.96200	0.96162	3.8×10^{-4}
90	0.06300	0.04200	0.95800	0.95754	$4,6 \times 10^{-4}$
120	0.06800	0.04533	0.95467	0.95413	5.4×10^{-4}

$$K_p = 0.0267 \times 10^{-4}$$

Tabela 8.5 - $\overline{dp}_0 = 81\mu\text{m}$ conc. HCl = 2M Temp. Sist. 60°C

(Min)	X	$\frac{2}{3} X$	$(1-\frac{2}{3} X)$	$(1-X)^{\frac{2}{3}}$	F(X)
30	0.06800	0.04533	0.95467	0.95413	5.4×10^{-4}
60	0.08800	0.05866	0.94134	0.94043	9.1×10^{-4}
90	0.10400	0.06933	0.93067	0.92940	12.7×10^{-4}
120	0.11800	0.07866	0.92134	0.91969	16.510^{-4}

$$K_p = 0.12 \times 10^{-4}$$

Tabela 8.6 - $\overline{dp}_0 = 81\mu\text{m}$ conc. HCl = 2M Temp. Sist. 80°C

(Min)	X	$\frac{2}{3} X$	$(1-\frac{2}{3} X)$	$(1-X)^{\frac{2}{3}}$	F(X)
30	0.09000	0.06000	0.94000	0.93906	9.4×10^{-4}
60	0.14000	0.09333	0.90667	0.90434	23.3×10^{-4}
90	0.18000	0.12000	0.88000	0.87607	39.3×10^{-4}
120	0.20000	0.13333	0.86667	0.86177	49×10^{-4}

$$K_p = 0.392 \times 10^{-4}$$

Tabela 8.7 - $\bar{d}_p = 115\mu\text{m}$ conc. HCl = 2M Temp. Sist. 40°C

(Min)	X	$\frac{2}{3} X$	$(1-\frac{2}{3} x)$	$(1-x)^{\frac{2}{3}}$	(F(x))
30	0.0330	0.02200	0.9780	0.97787	$1,3 \times 10^{-4}$
60	0.0440	0.02933	0.97067	0.97044	$2,3 \times 10^{-4}$
90	0.0510	0.03400	0.96600	0.96570	$3,0 \times 10^{-4}$
120	0.0550	0.03666	0.96384	0.96298	$3,6 \times 10^{-4}$

$$K_p = 0,0267 \times 10^{-4}$$

Tabela 8.8 - $\bar{d}_p = 115\mu\text{m}$ conc. HCl = 2M Temp. Sist. 60°C

(Min)	X	$\frac{2}{3} X$	$(1-\frac{2}{3} x)$	$(1-x)^{\frac{2}{3}}$	(F(x))
30	0.0560	0.03733	0.96267	0.96230	$3,7 \times 10^{-4}$
60	0.0780	0.05200	0.94800	0.94729	$7,1 \times 10^{-4}$
90	0.0900	0.06000	0.94000	0.93906	$9,4 \times 10^{-4}$
120	0.0980	0.06533	0.93467	0.93355	$11,2 \times 10^{-4}$

$$K_p = 0,076 \times 10^{-4}$$

Tabela 8.9 - $\bar{d}_p = 115\mu\text{m}$ conc. HCl = 2M Temp. Sist. 80°C

(Min)	X	$\frac{2}{3} X$	$(1-\frac{2}{3} x)$	$(1-x)^{\frac{2}{3}}$	(F(x))
30	0.0800	0.05333	0.94667	0.94592	$7,5 \times 10^{-4}$
60	0.1150	0.07666	0.92334	0.92178	$15,6 \times 10^{-4}$
90	0.1350	0.09000	0.91000	0.90784	$21,6 \times 10^{-4}$
120	0.1500	0.10000	0.90000	0.89731	$26,9 \times 10^{-4}$

$$K_p = 0,22 \times 10^{-4}$$

Tabela 8.10 - $\overline{dp}_0 = 163\mu\text{m}$ conc. HCl = 2M Temp. Sist. 40°C

(Min)	X	$\frac{2}{3} X$	$(1 - \frac{2}{3} x)$	$(1-x)^{\frac{2}{3}}$	(F(x))
30	0.0260	0.01733	0.98267	0.98259	0.8×10^{-4}
60	0.0370	0.02466	0.97534	0.97517	1.7×10^{-4}
90	0.0435	0.02900	0.97100	0.97078	2.2×10^{-4}
120	0.0480	0.03200	0.96800	0.96773	2.7×10^{-4}

$$K_p = 0.021 \times 10^{-4}$$

Tabela 8.11 - $\overline{dp}_0 = 163\mu\text{m}$ conc. HCl = 2M Temp. Sist. 60°C

(Min)	X	$\frac{2}{3} X$	$(1 - \frac{2}{3} x)$	$(1-x)^{\frac{2}{3}}$	(F(x))
30	0.0420	0.0280	0.97200	0.97180	2×10^{-4}
60	0.0620	0.04133	0.95867	0.95822	4.5×10^{-4}
90	0.0720	0.04800	0.95200	0.95140	$6. \times 10^{-4}$
120	0.0800	0.05333	0.94667	0.94593	7.4×10^{-4}

$$K_p = 0.061 \times 10^{-4}$$

Tabela 8.12 - $\overline{dp}_0 = 163\mu\text{m}$ conc. HCl = 2M Temp. Sist. 80°C

(Min)	X	$\frac{2}{3} X$	$(1 - \frac{2}{3} x)$	$(1-x)^{\frac{2}{3}}$	(F(x))
30	0.0650	0.04333	0.95667	0.95618	4.9×10^{-4}
60	0.0900	0.06000	0.94000	0.93906	9.4×10^{-4}
90	0.1100	0.07333	0.92667	0.92525	14.2×10^{-4}
120	0.1200	0.08000	0.92000	0.91830	17×10^{-4}

$$K_p = 0.159 \times 10^{-4}$$

TABELA 9

Cálculo da Energia de Ativação

Tabela 9.1 - $\bar{d}p_o = 40\mu\text{m}$

TEMP ($^{\circ}\text{C}$)	TEMP. ($^{\circ}\text{K}$)	$\frac{1}{T}$	K_p	$\log K_p$
40	313	$3,10 \times 10^{-3}$	$5,2 \times 10^{-6}$	-5,283
60	333	$3,00 \times 10^{-3}$	$13,4 \times 10^{-6}$	-4,872
80	356	$2,83 \times 10^{-3}$	$116,6 \times 10^{-6}$	-3,933

$$E_a = 11,05 \text{ KCal/mol}$$

Tabela 9.2 - $\bar{d}p_o = 81\mu\text{m}$

TEMP ($^{\circ}\text{C}$)	TEMP. ($^{\circ}\text{K}$)	$\frac{1}{T}$	K_p	$\log K_p$
40	313	$3,19 \times 10^{-3}$	$2,67 \times 10^{-6}$	-5,573
60	333	$3,00 \times 10^{-3}$	12×10^{-6}	-4,920
80	353	$2,83 \times 10^{-3}$	$39,2 \times 10^{-6}$	-4,406

$$E_a = 11,58 \text{ KCal/mol}$$

Tabela 9.3 - $\bar{d}p_o = 115\mu\text{m}$

TEMP ($^{\circ}\text{C}$)	TEMP. ($^{\circ}\text{K}$)	$\frac{1}{T}$	K_p	$\log K_p$
40	313	$3,19 \times 10^{-3}$	$2,66 \times 10^{-6}$	-5,574
60	333	$3,00 \times 10^{-3}$	$7,6 \times 10^{-6}$	-5,119
80	353	$2,83 \times 10^{-3}$	22×10^{-6}	-4,657

$$E_a = 11,5 \text{ KCal/mol}$$

Tabela 9.4 - $\bar{d}p_0 = 163 \mu\text{m}$

TEMP ($^{\circ}\text{C}$)	TEMP. ($^{\circ}\text{K}$)	$\frac{1}{T}$	K_p	$\log K_p$
40	313	$3,19 \times 10^{-3}$	$2,1 \times 10^{-6}$	-5,677
60	333	$3,00 \times 10^{-3}$	$6,1 \times 10^{-6}$	-5,214
80	353	$2,83 \times 10^{-3}$	$15,9 \times 10^{-6}$	-4,798

$$E_a = 11,05 \text{ KCal/mol}$$

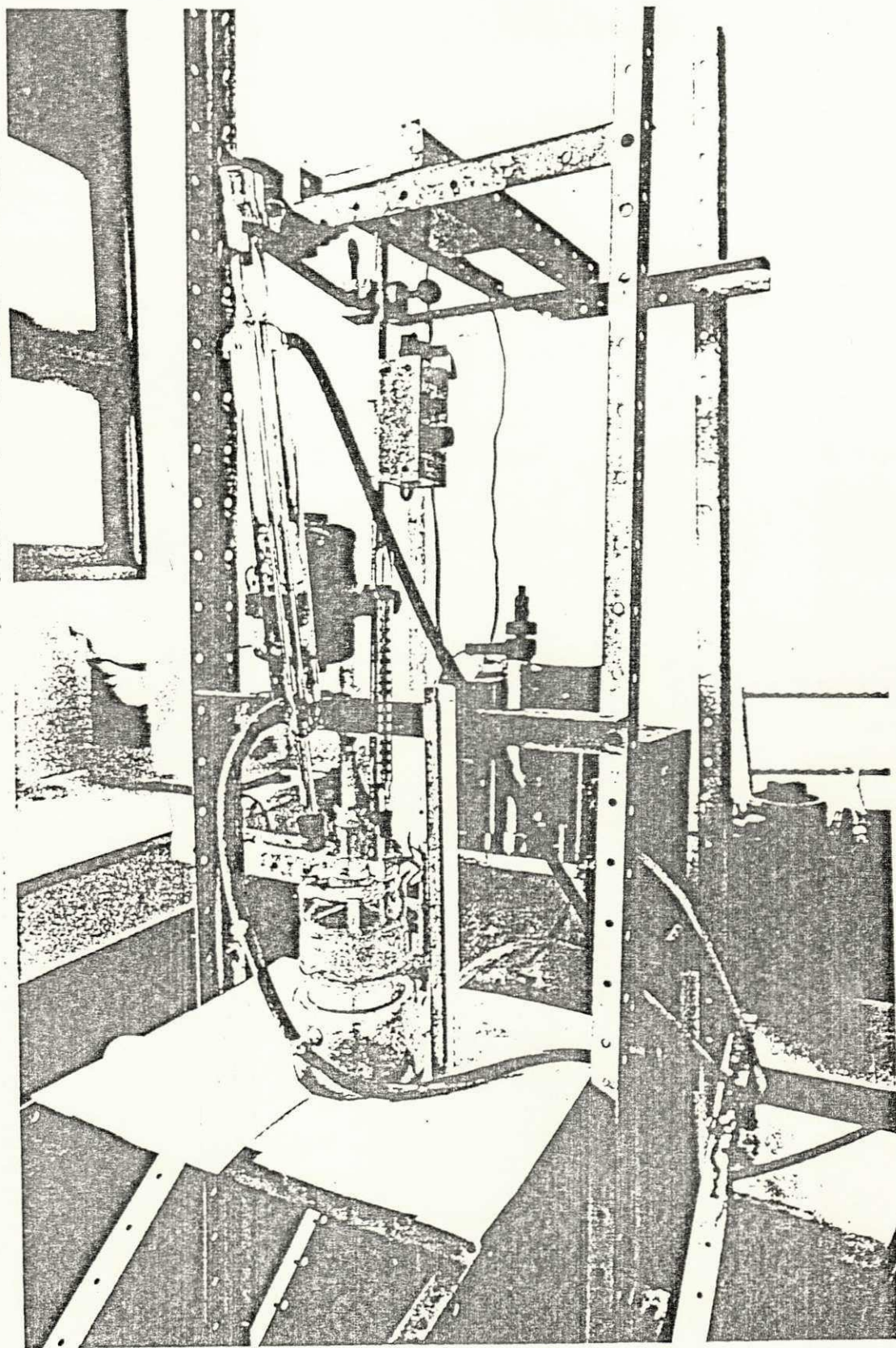


Figura 1. Reator de vidro

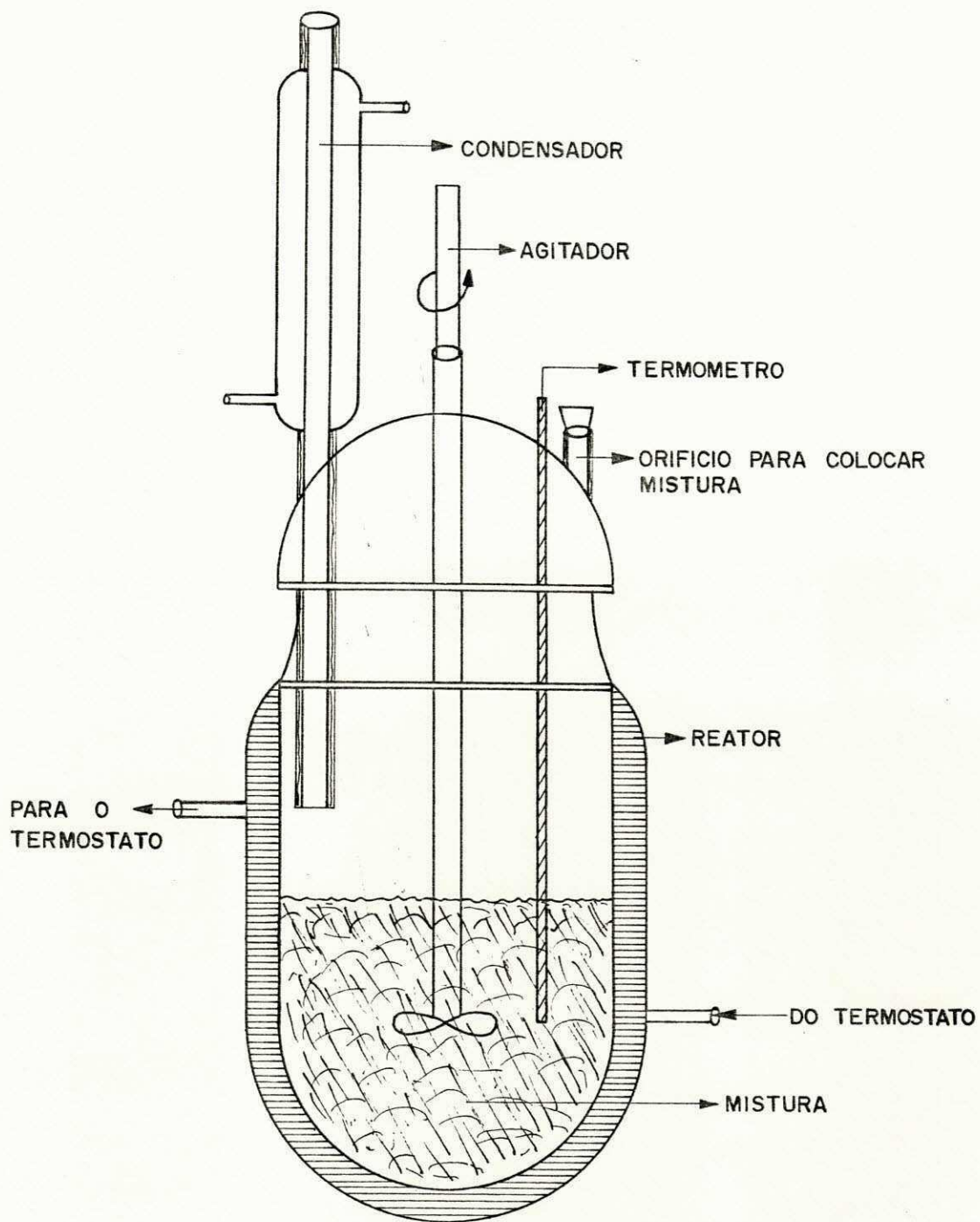


Fig. 2 - ILUSTRAÇÃO ESQUEMÁTICA DO REATOR PARA A LIXIVIAÇÃO DA SCHEELITA.

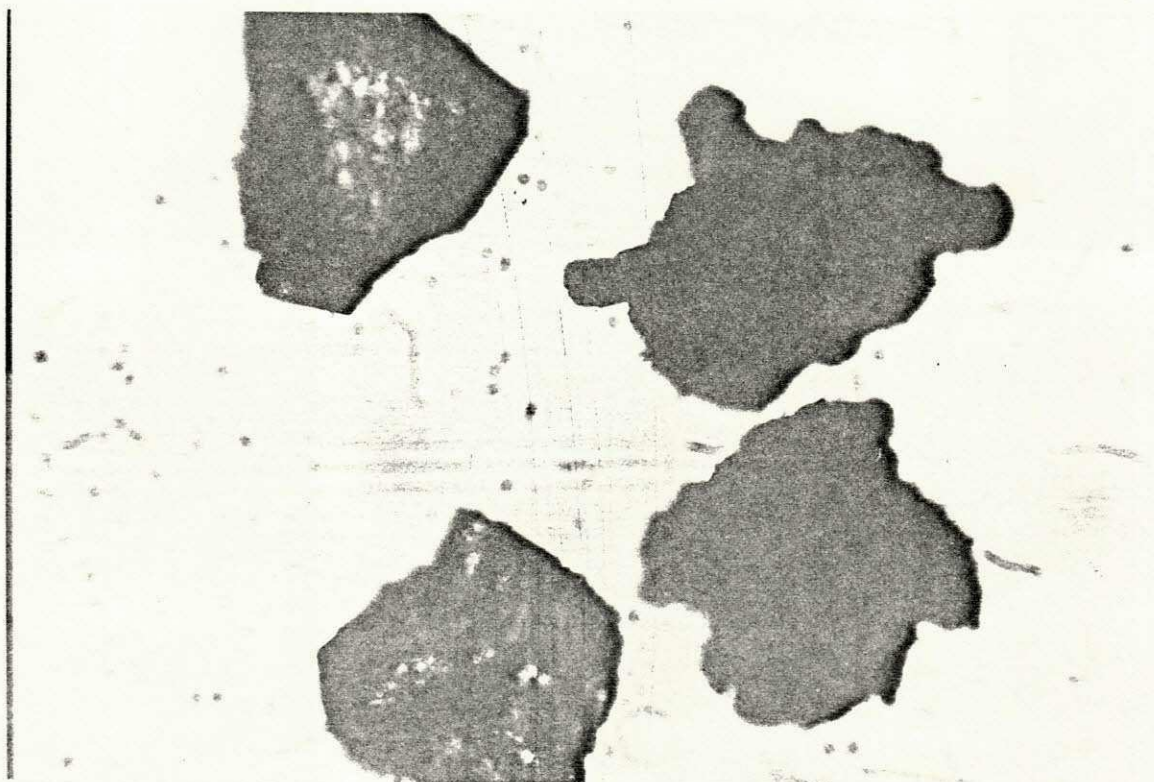
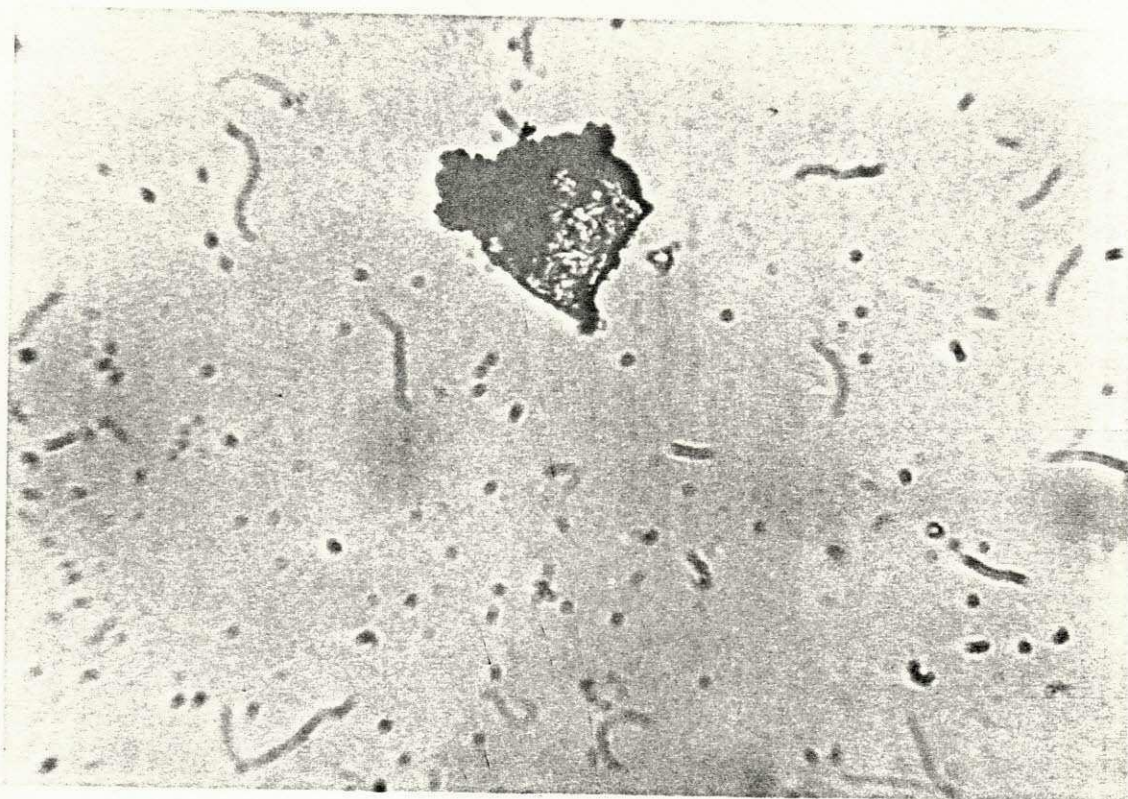


FIG. 3 -MICROFOTOGRAFIAS DE PARTICULAS DE SCHEELITA DE DIAMETRO MEDIO $40\mu\text{m}$ (EM CIMA) E $81\mu\text{m}$ (EM BAIXO)



FIG. 4 - MICROFOTOGRAFIAS DE PARTICULAS DE SCHEELITA DE DIAMETRO MEDIO $115\mu\text{m}$ (EM CIMA) E $163\mu\text{m}$ (EM BAIXO)

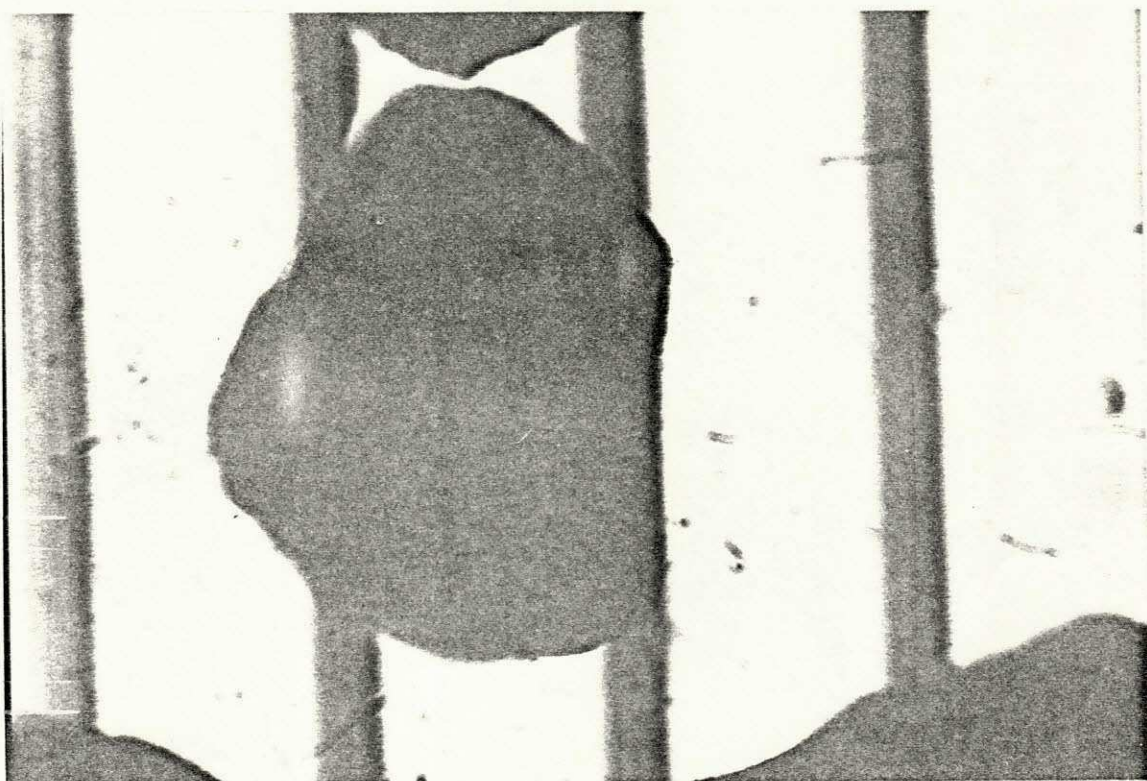
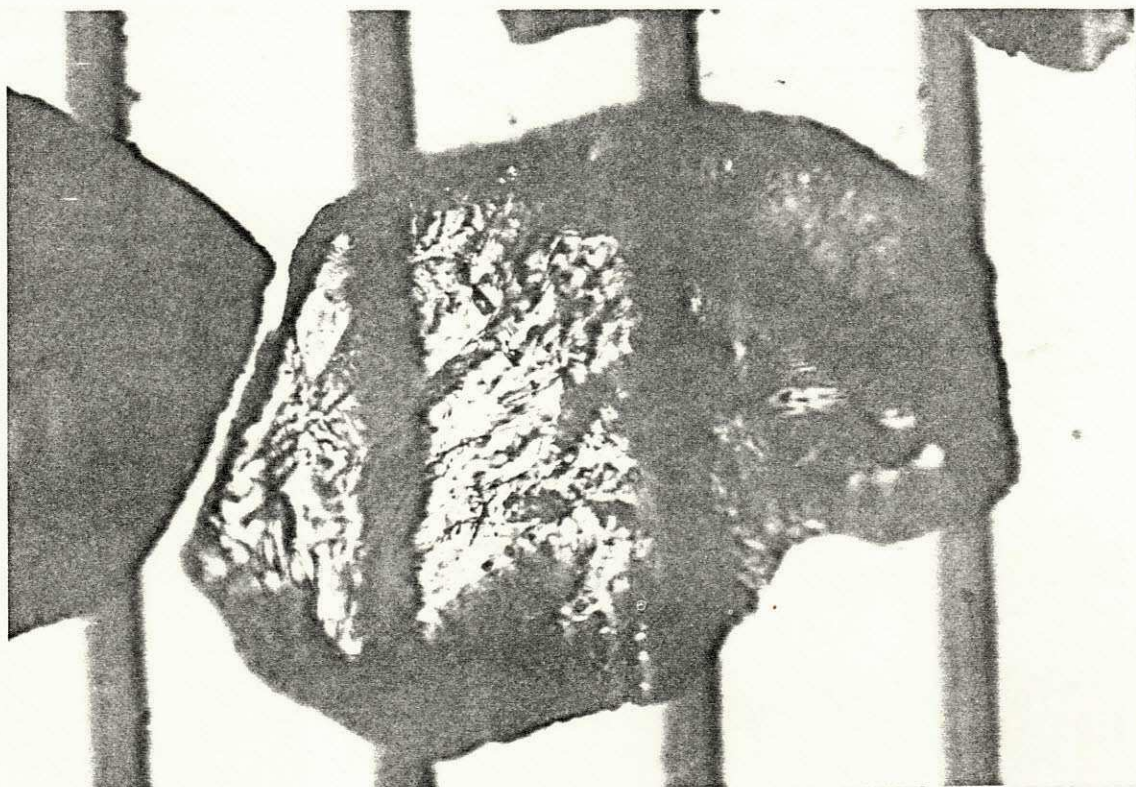


FIG. 5 - MICROFOTOGRAFIAS DE PARTICULAS DE SCHEELITA DE DIAMETRO MEDIO $163\mu\text{m}$ NAO LIXIVIADA (EM CIMA) E COM 50% LIXIVIADA (EM BAIXO)

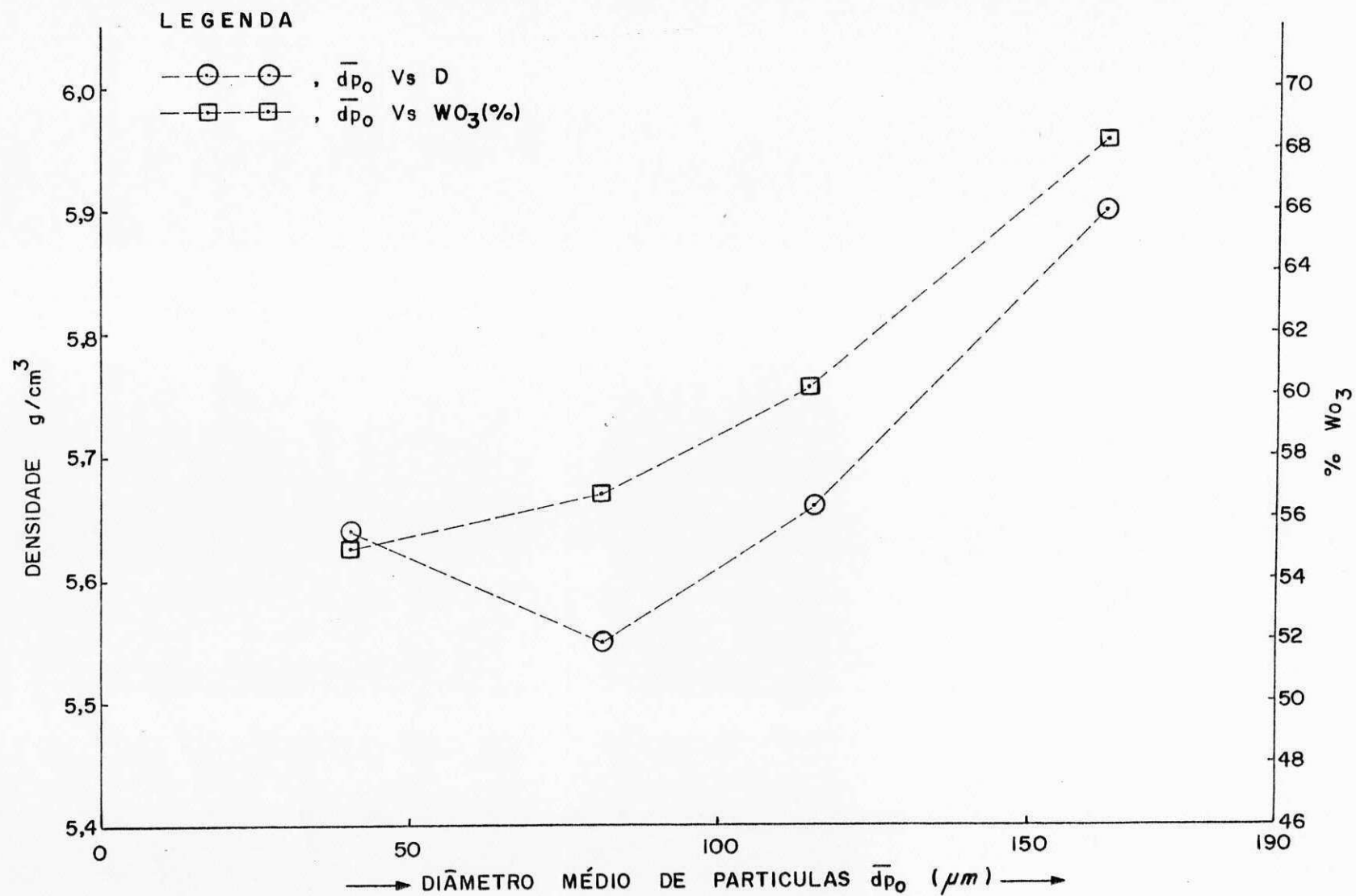


Fig. 6 - VARIACÃO DE DENSIDADE E % WO_3 COM DIÂMETER MÉDIO DE PARTÍCULAS DE SCHEELITA.

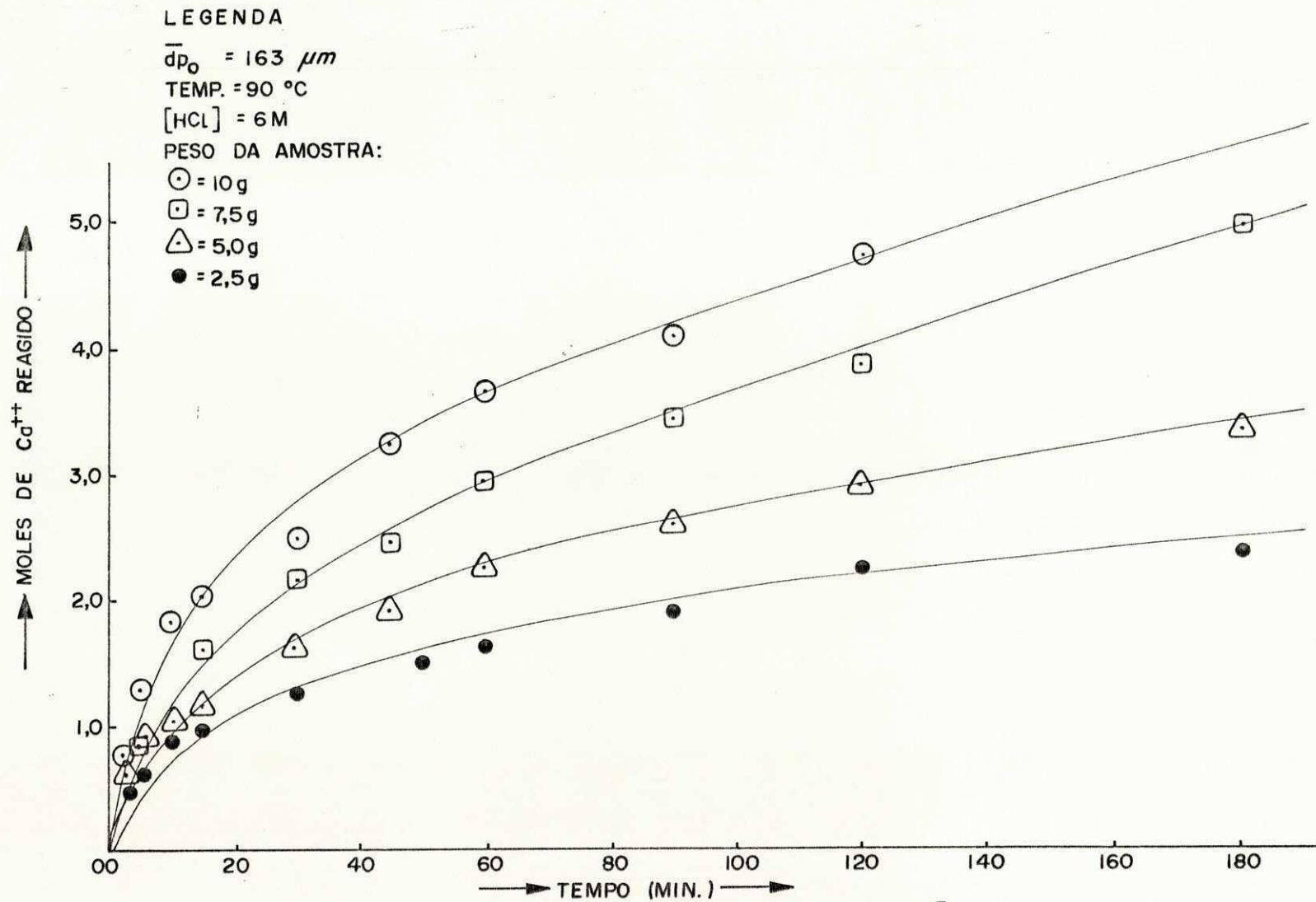


Fig. 7 - EFEITO DA VARIAÇÃO DE MASSA DE SCHEELITA SOBRE A RELAÇÃO: MOLES DE CALCIO REAGIDO Vs TEMPO.

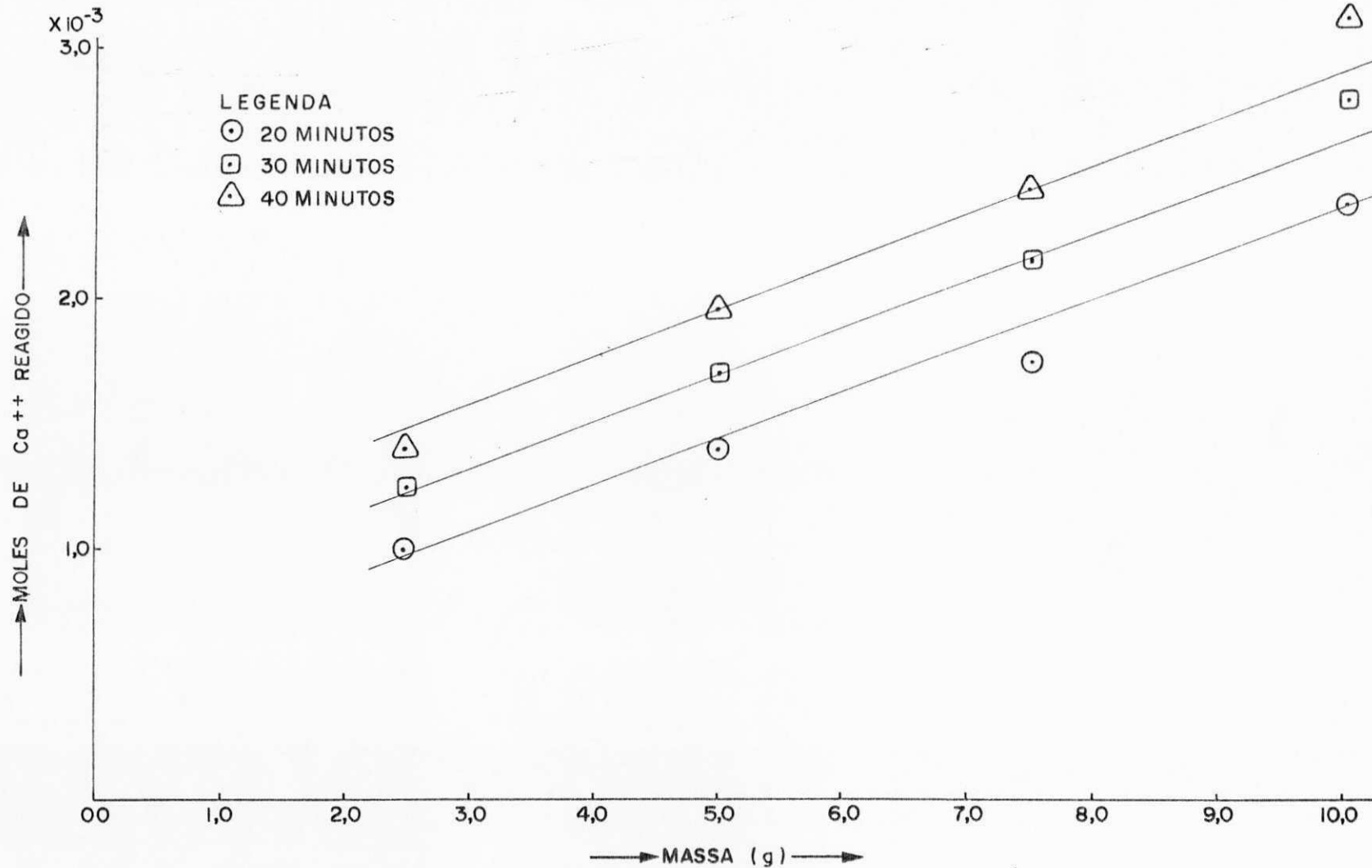


Fig. 8 - EFEITO DE TEMPO DE REAÇÃO SOBRE A RELAÇÃO: MOLES DE CÁLCIO REAGIDO Vs MASSA INICIAL DE SCHEELITA.

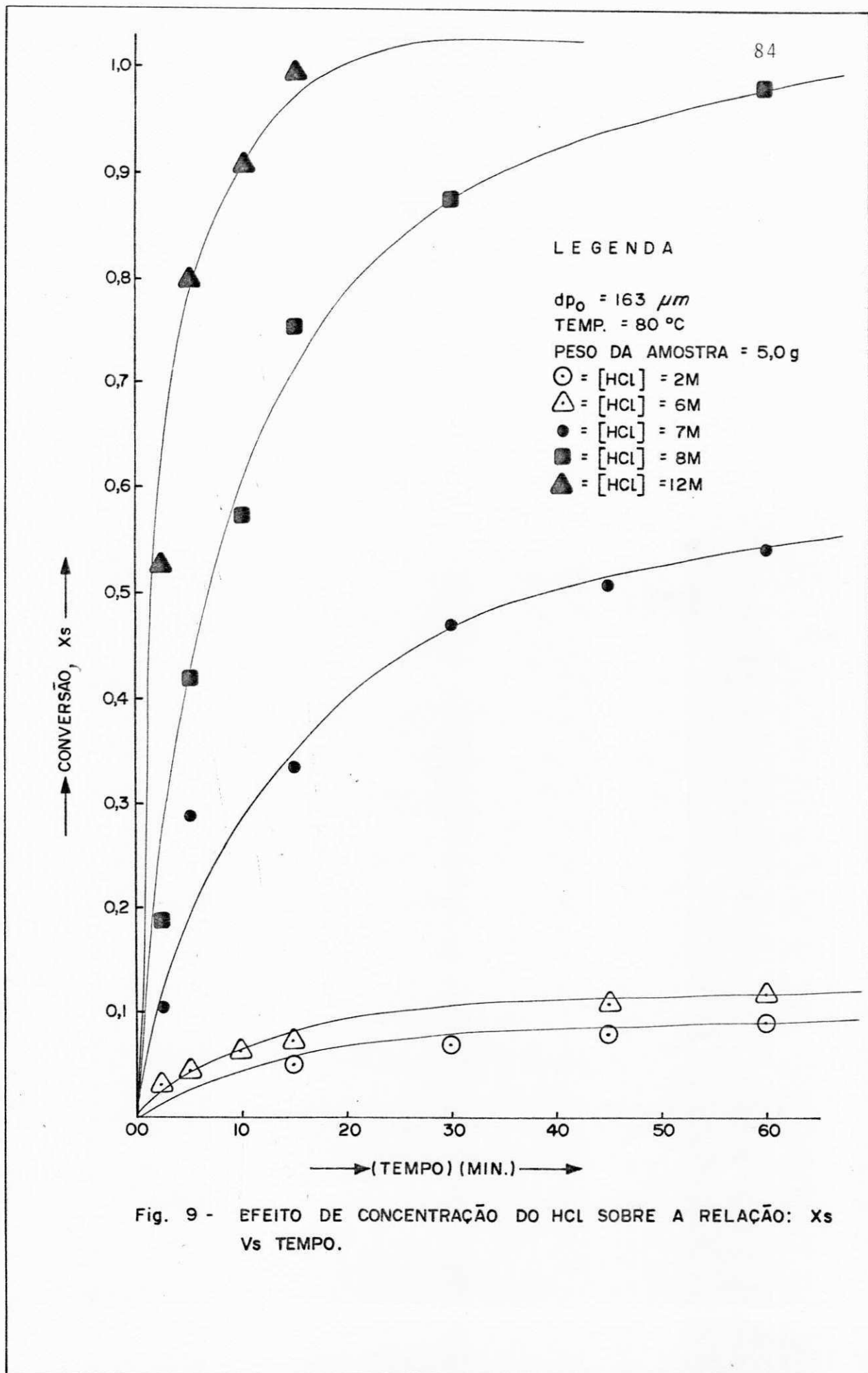


Fig. 9 - EFEITO DE CONCENTRAÇÃO DO HCL SOBRE A RELAÇÃO: X_s Vs TEMPO.

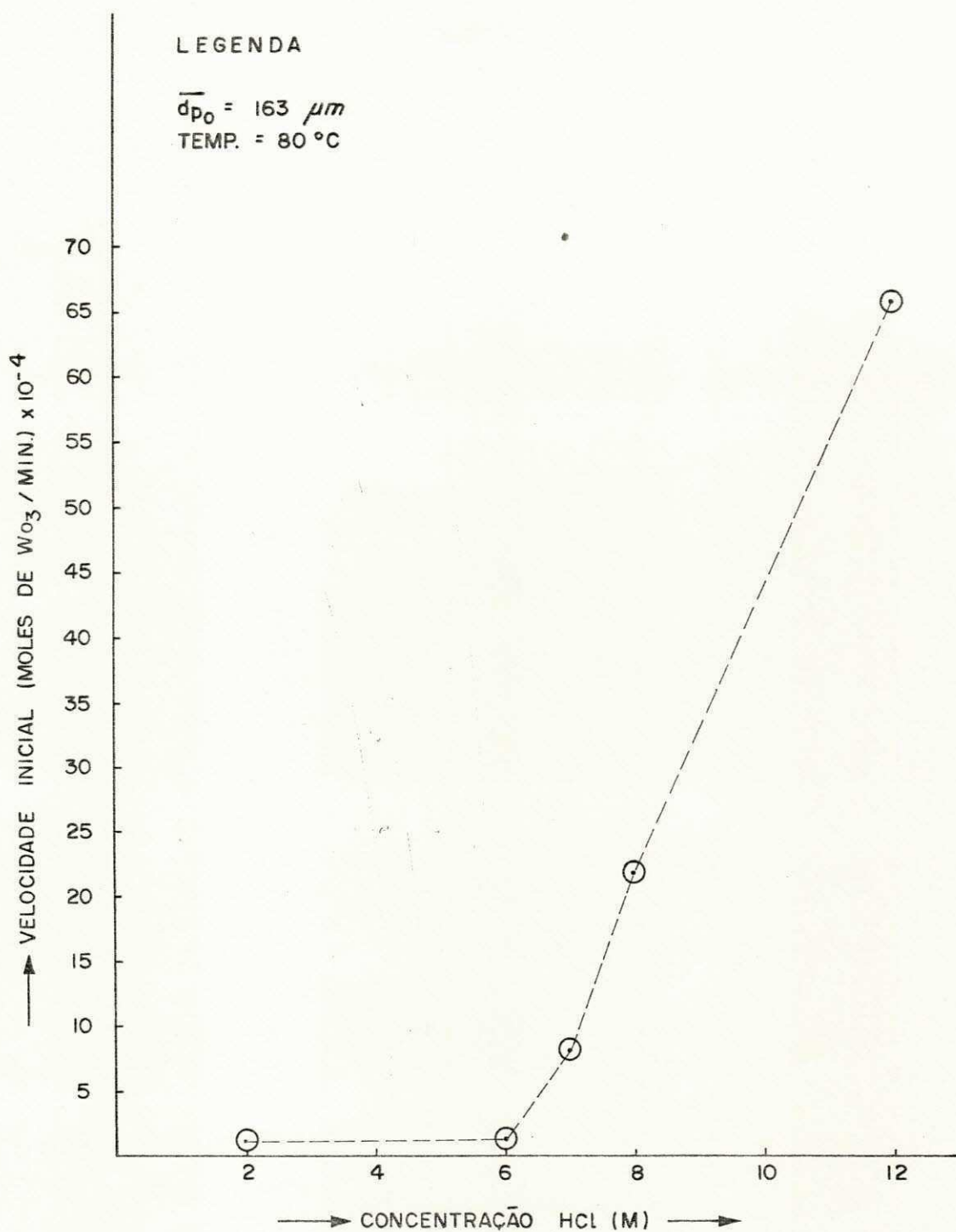
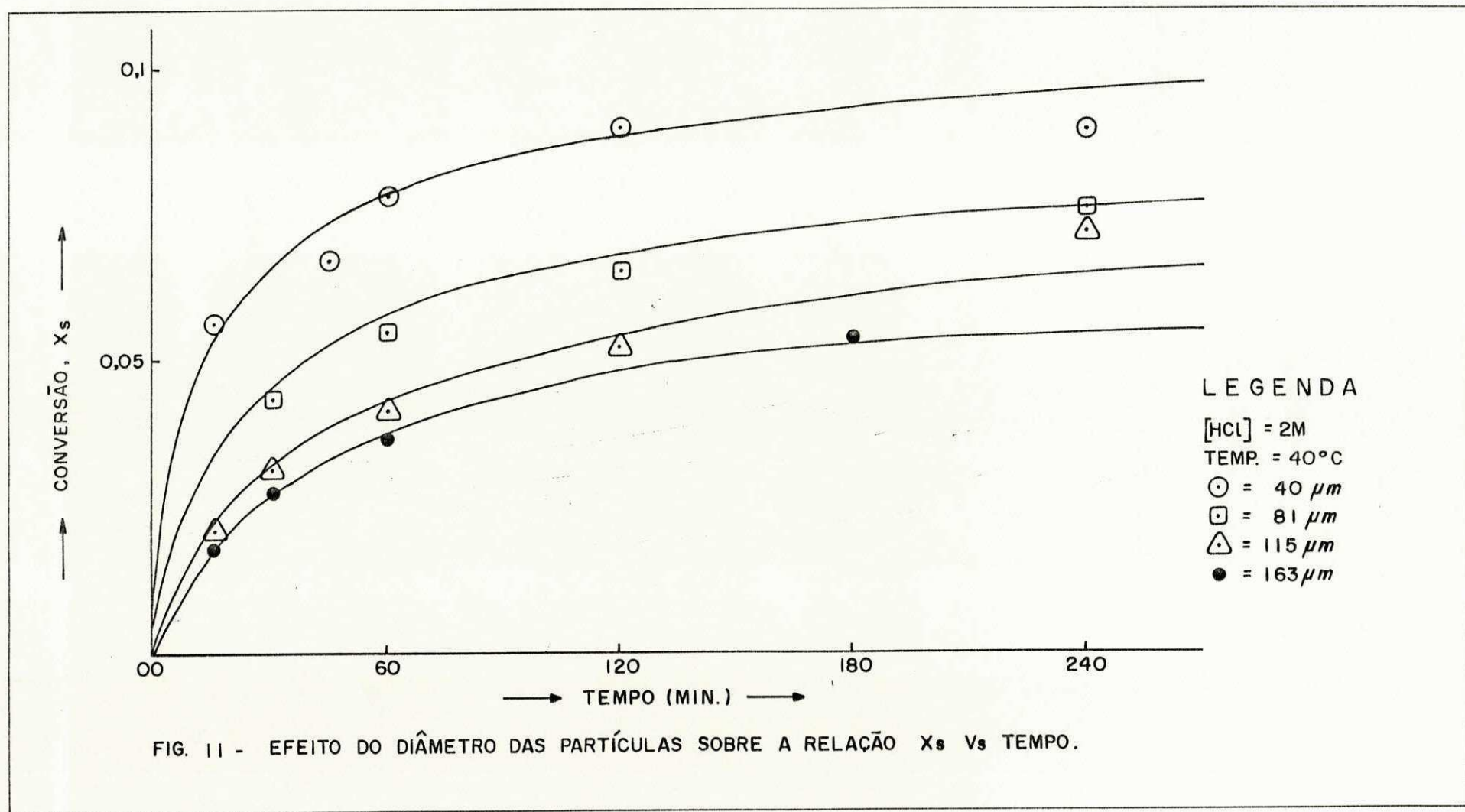
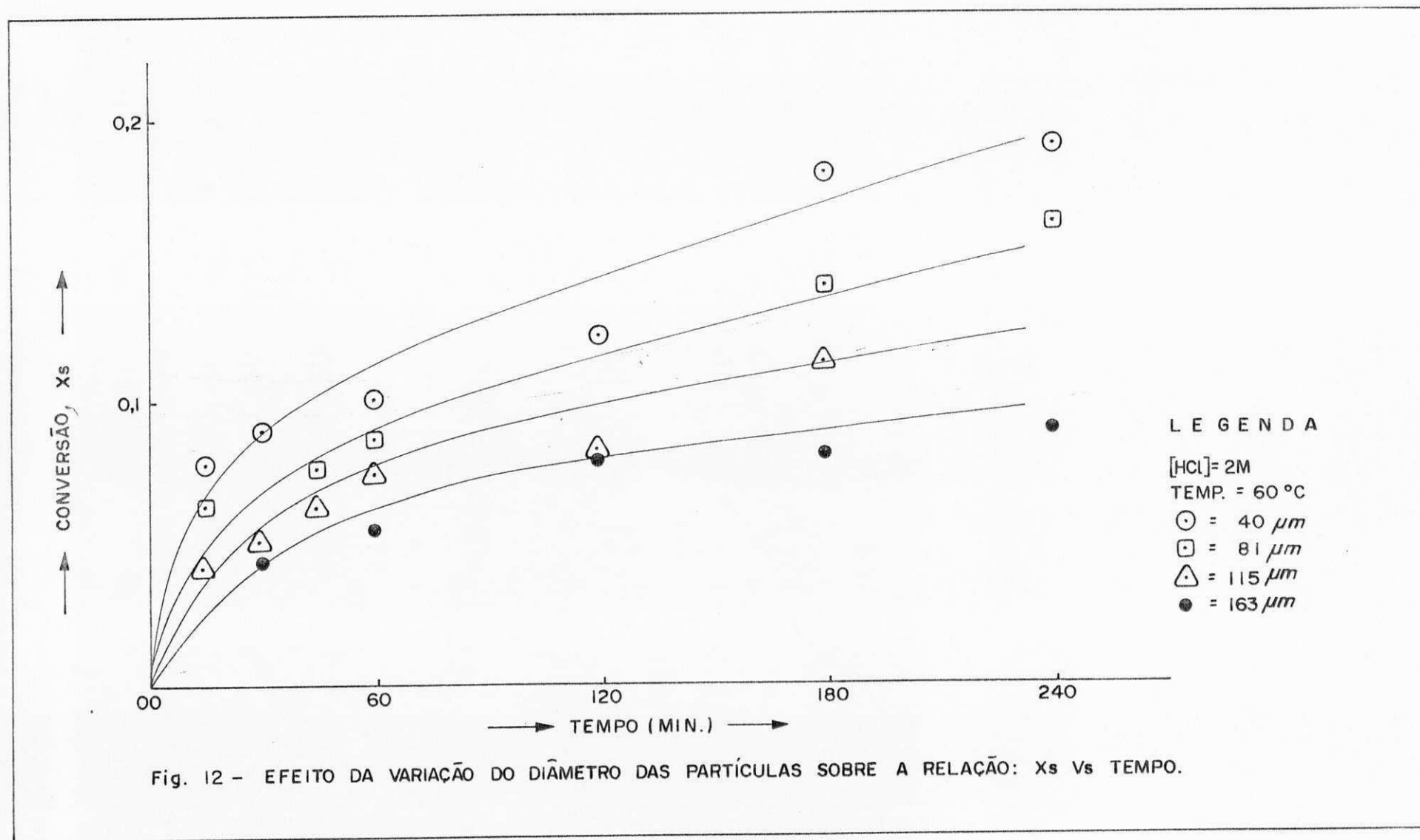
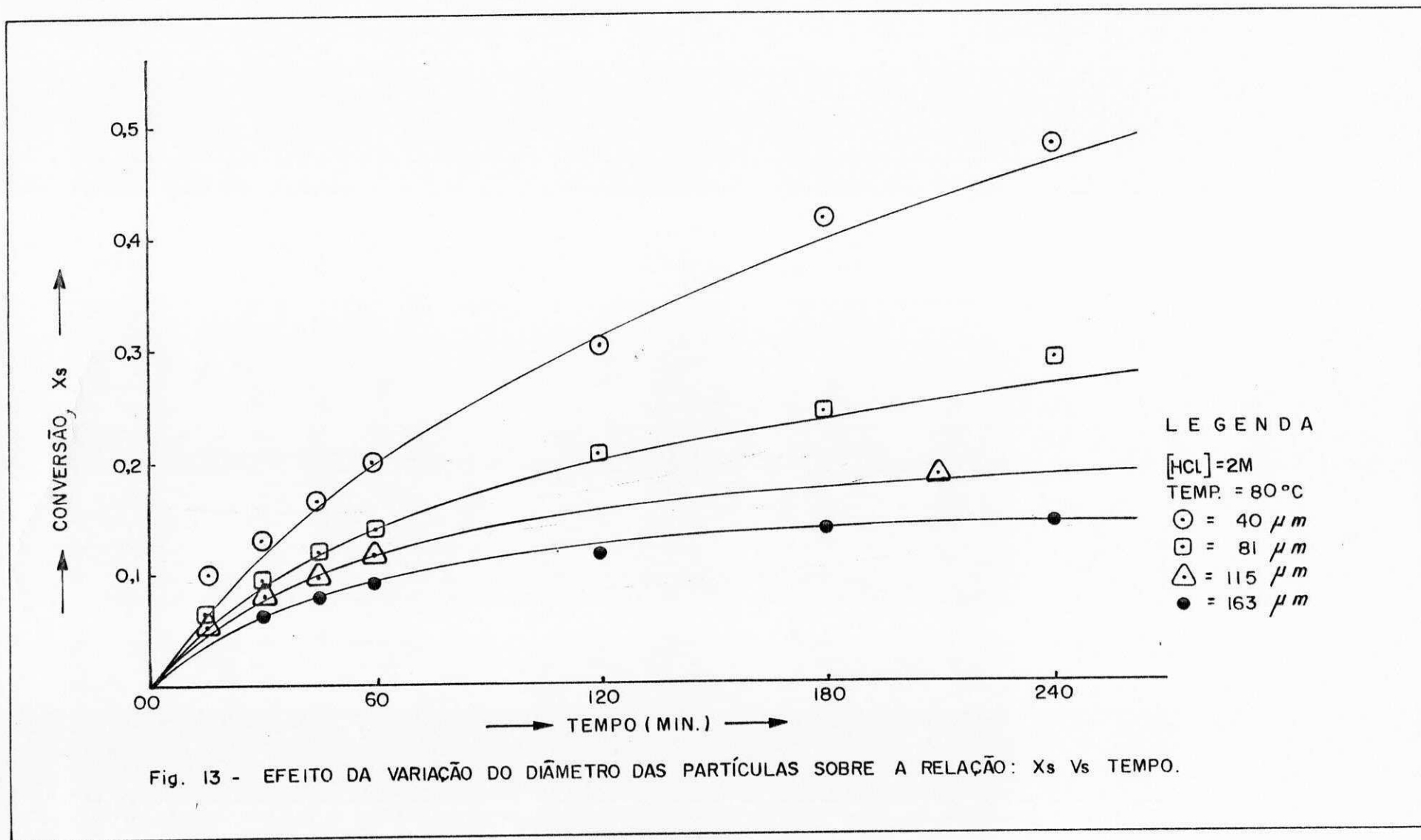


Fig. 10 - EFEITO DE HCl SOBRE A VELOCIDADE INICIAL LIXIVIAÇÃO DA SCHEELITA.







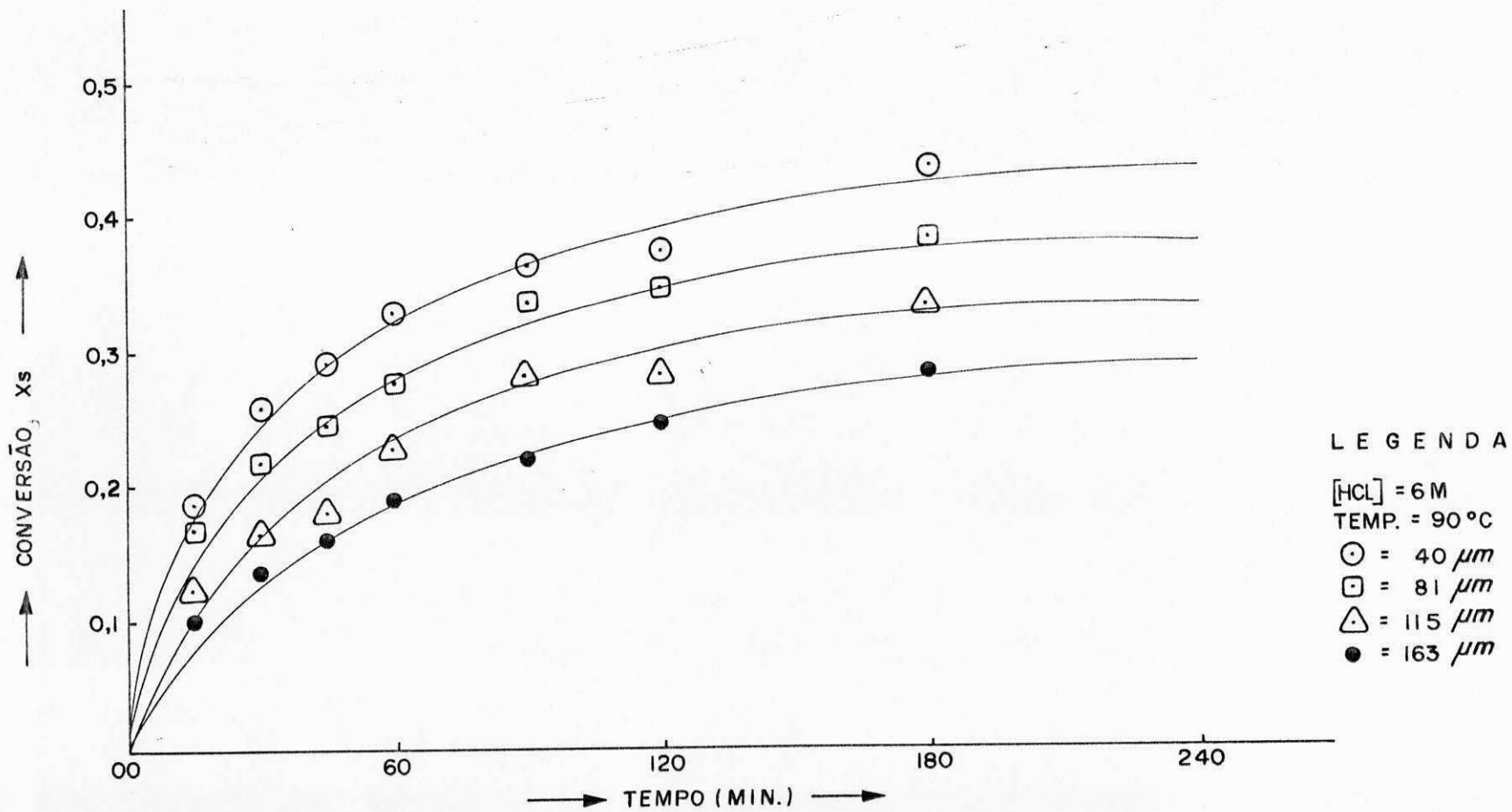


Fig. 14 - EFEITO DA VARIAÇÃO DO DIÂMETRO DAS PARTÍCULAS SOBRE A RELAÇÃO: Xs Vs TEMPO.

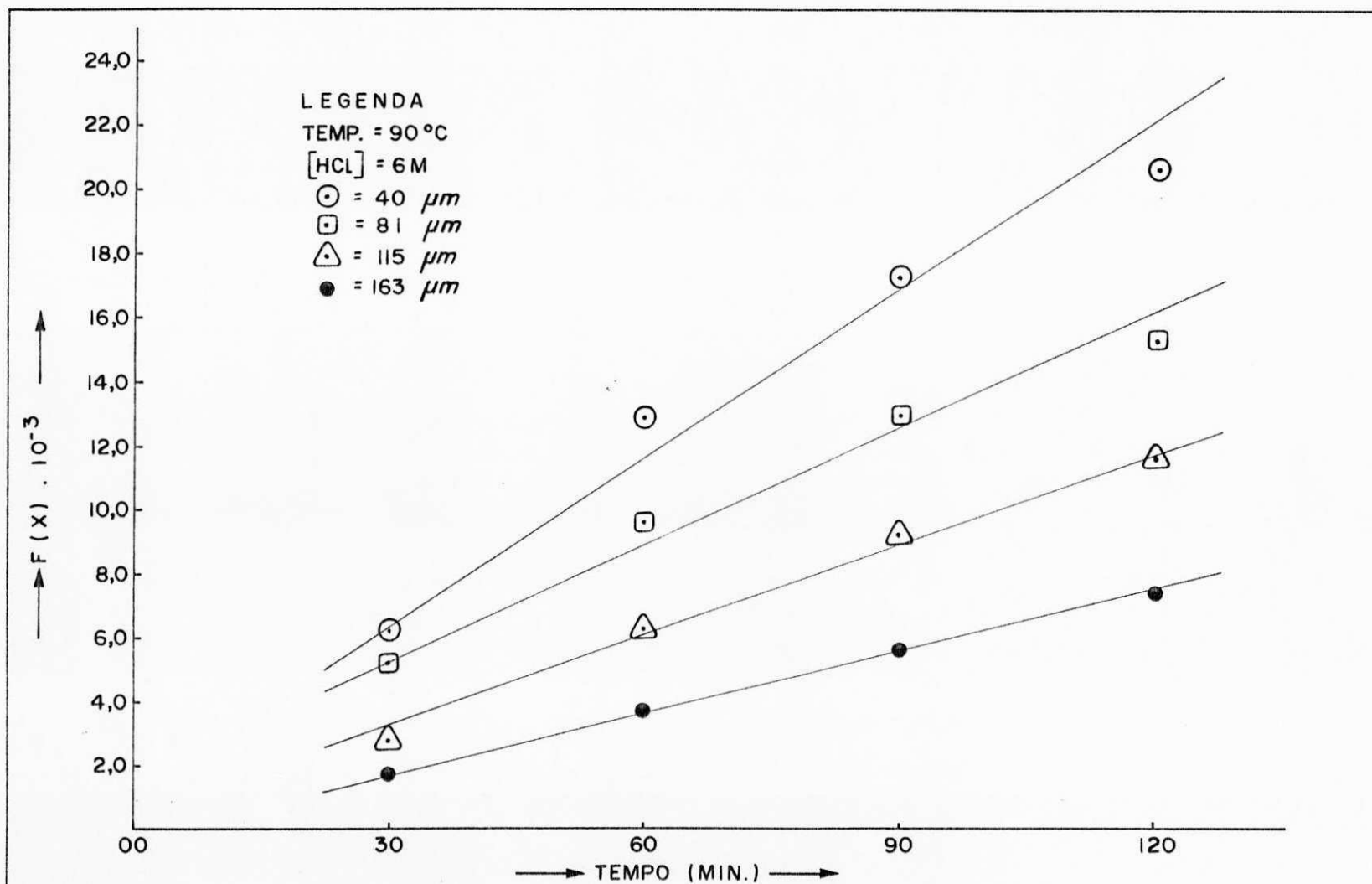


Fig. 15 - O MODELO DE "SHRINKING CORE" / EFEITO DE VARIAÇÃO DO DIÂMETRO SOBRE A RELAÇÃO $F(X)$ Vs TEMPO.

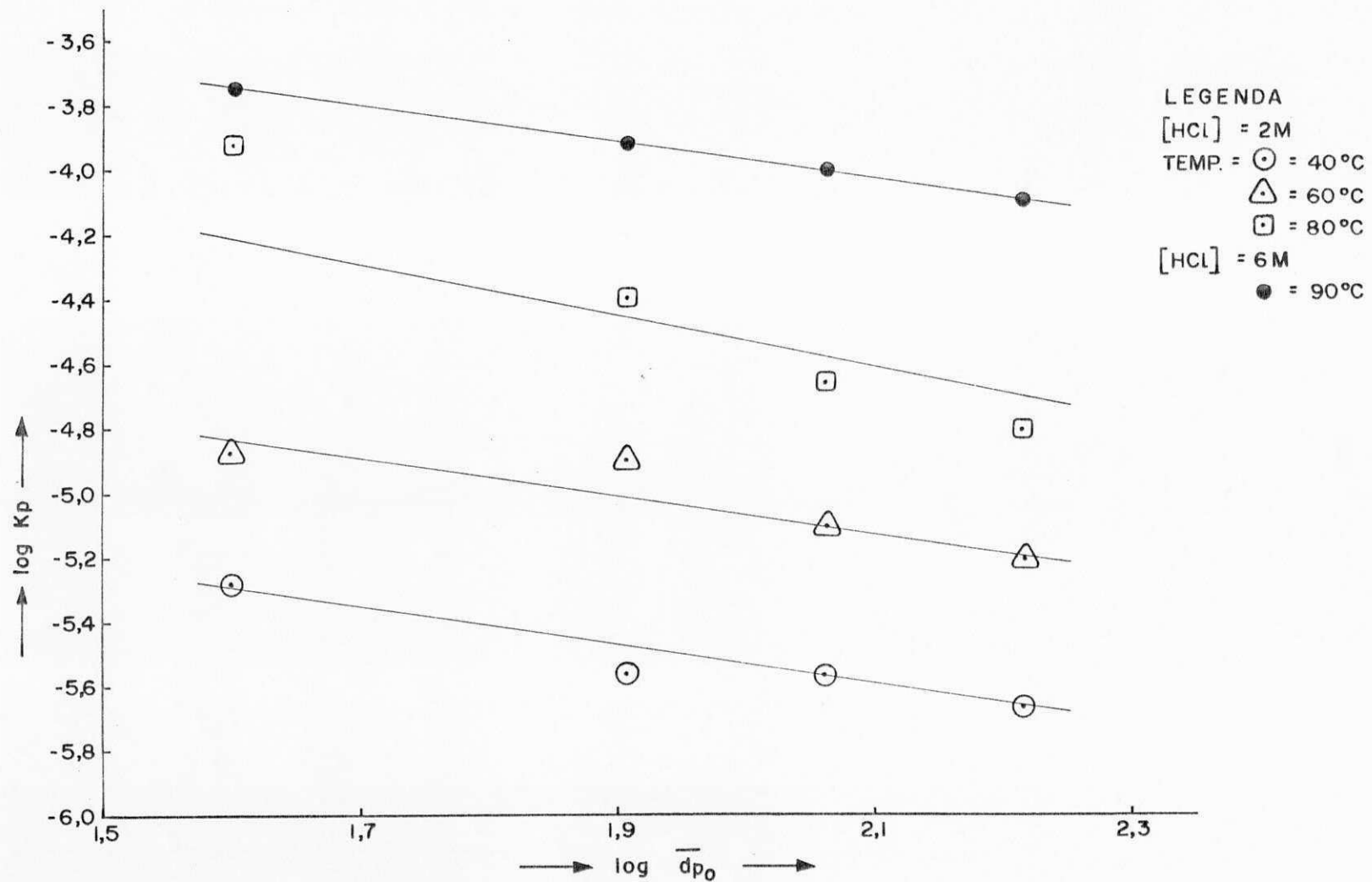
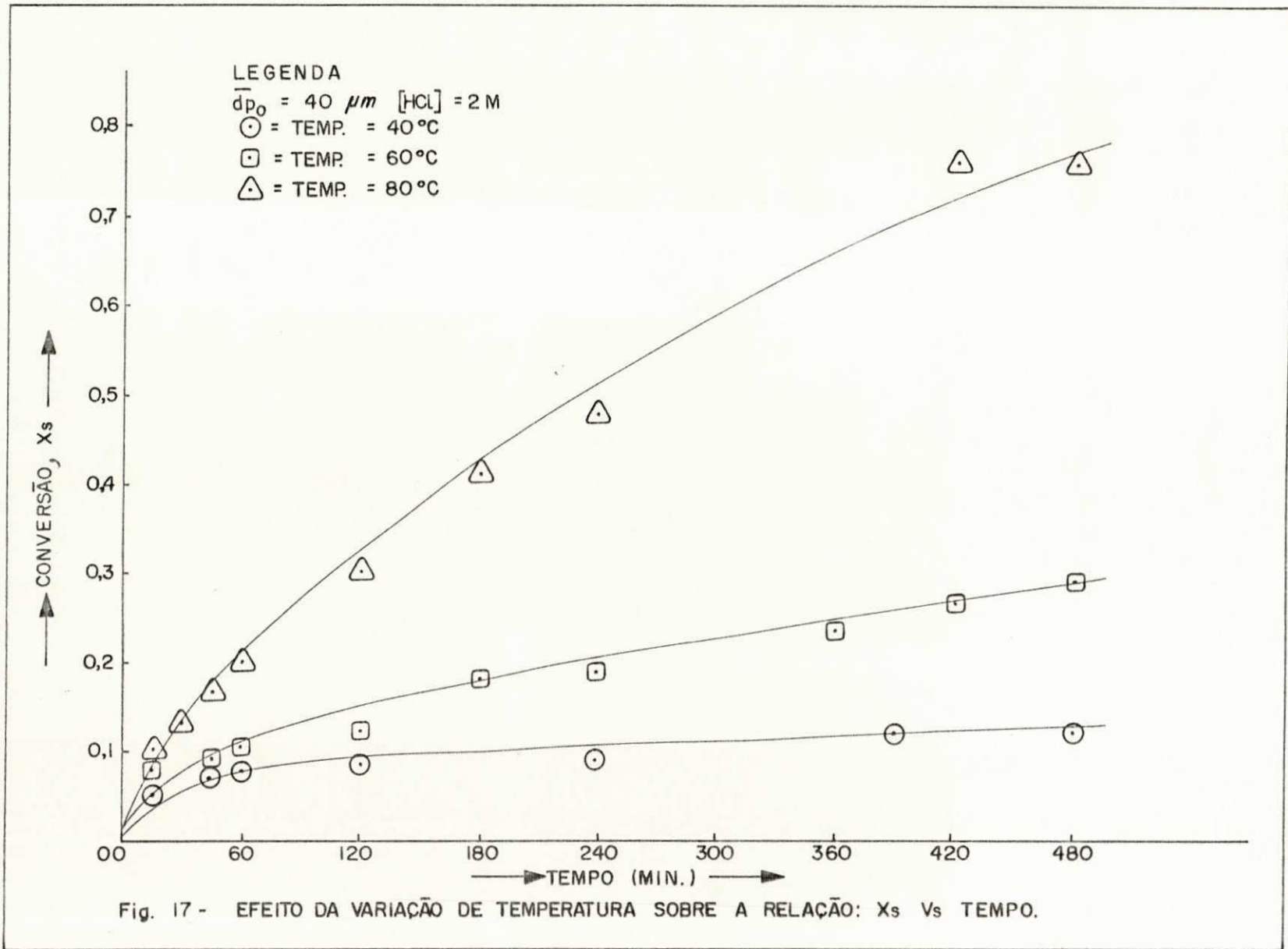


Fig. 16 - A RELAÇÃO ENTRE log DE CONSTANTE PARABOLICA (K_p) Vs log DO DIÂMETRO MÉDIO INICIAL DAS PARTÍCULAS (\bar{d}_{p0})



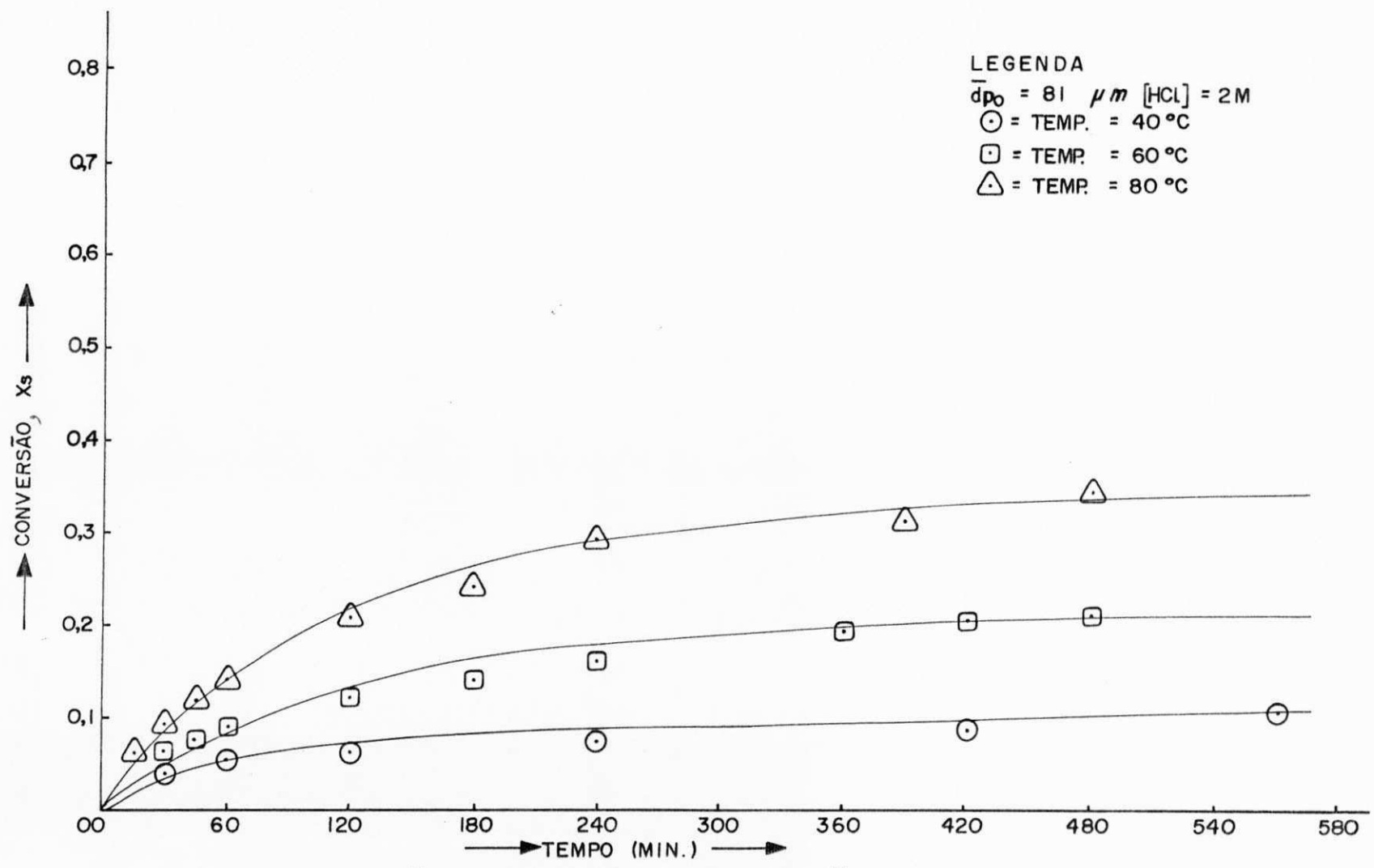


Fig. 18 - EFEITO DA VARIAÇÃO DE TEMPERATURA SOBRE A RELAÇÃO: X_s Vs TEMPO.

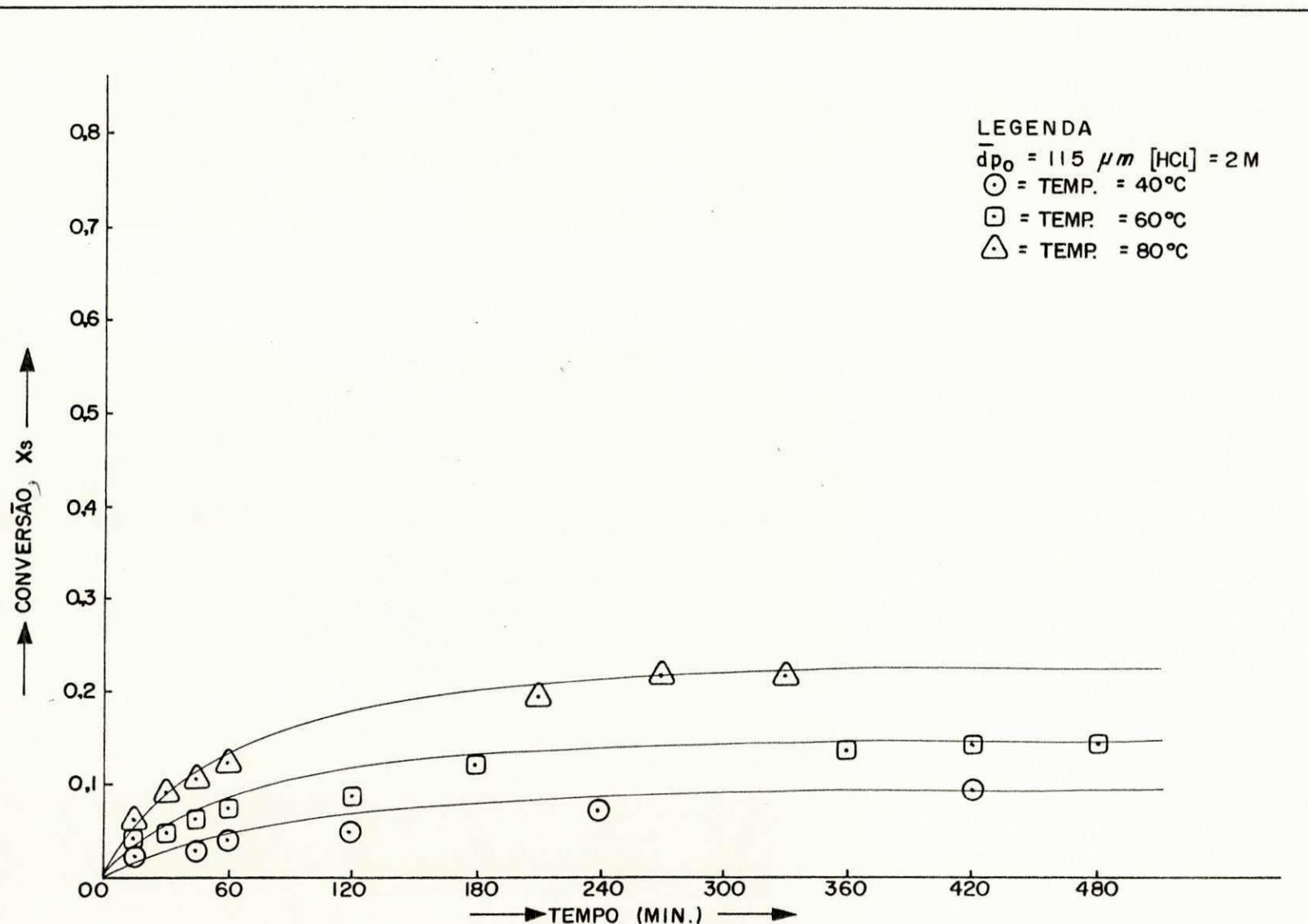


Fig. 19 - EFEITO DA VARIAÇÃO DE TEMPERATURA SOBRE A RELAÇÃO: Xs Vs TEMPO.

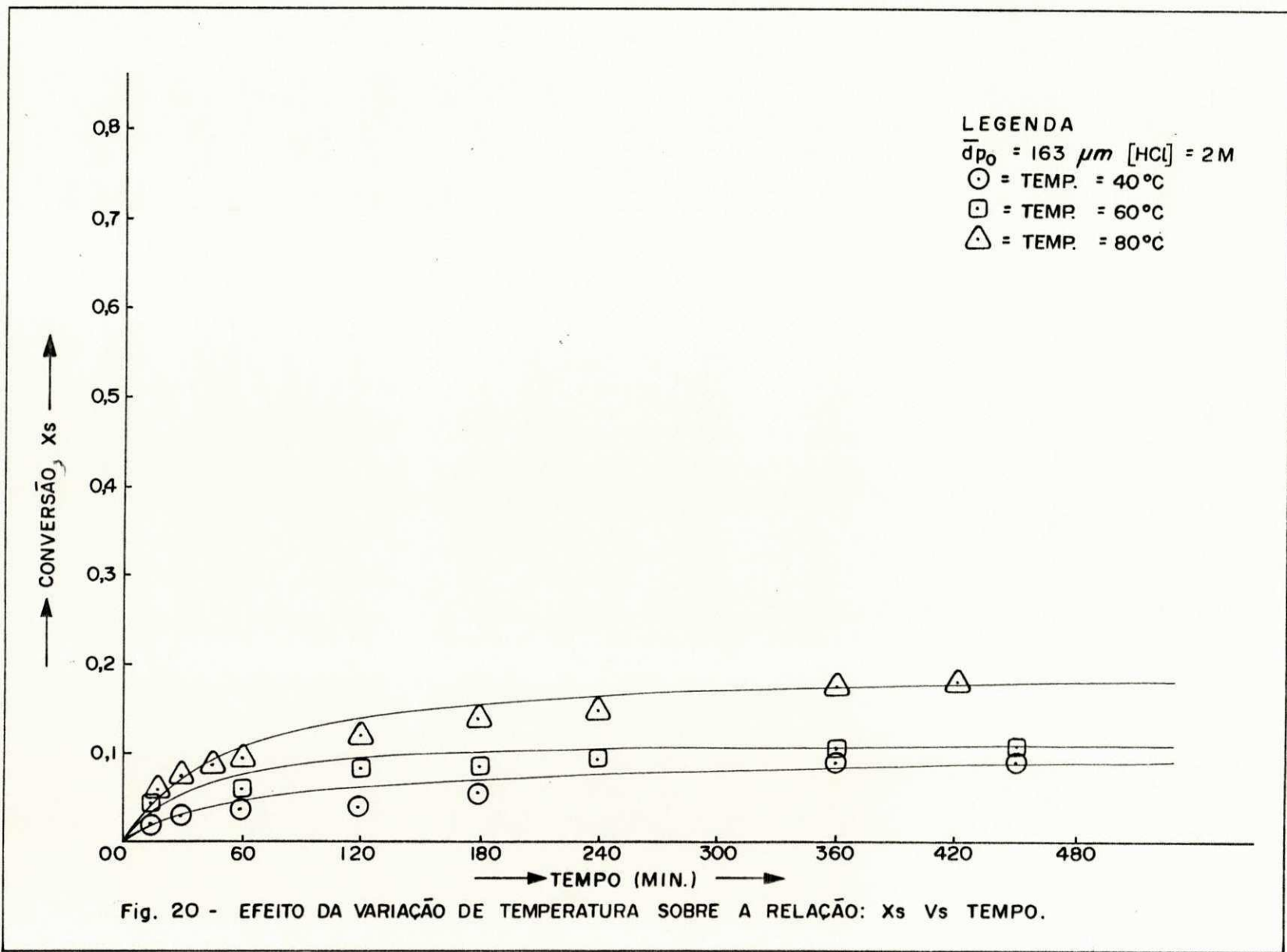
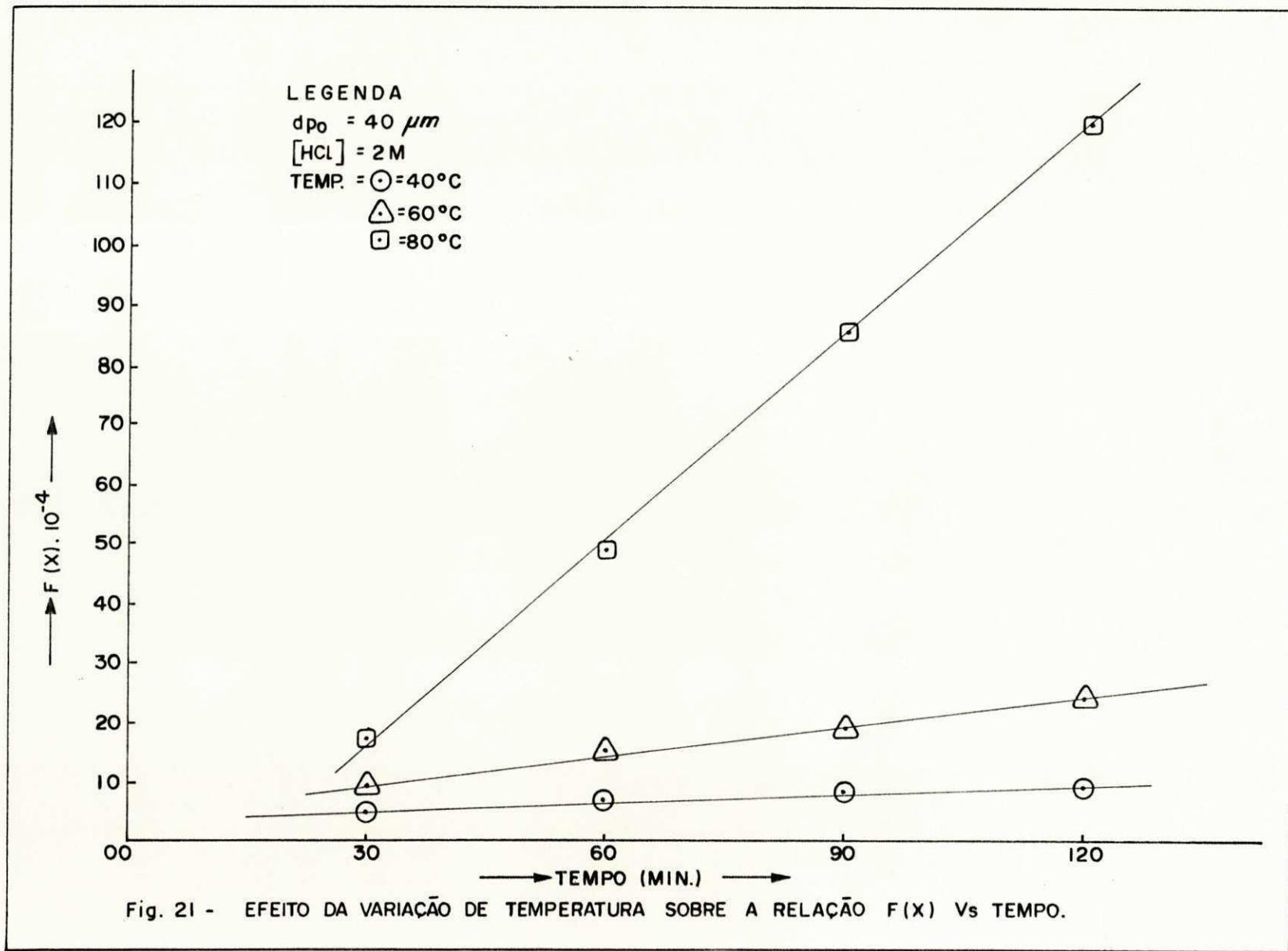
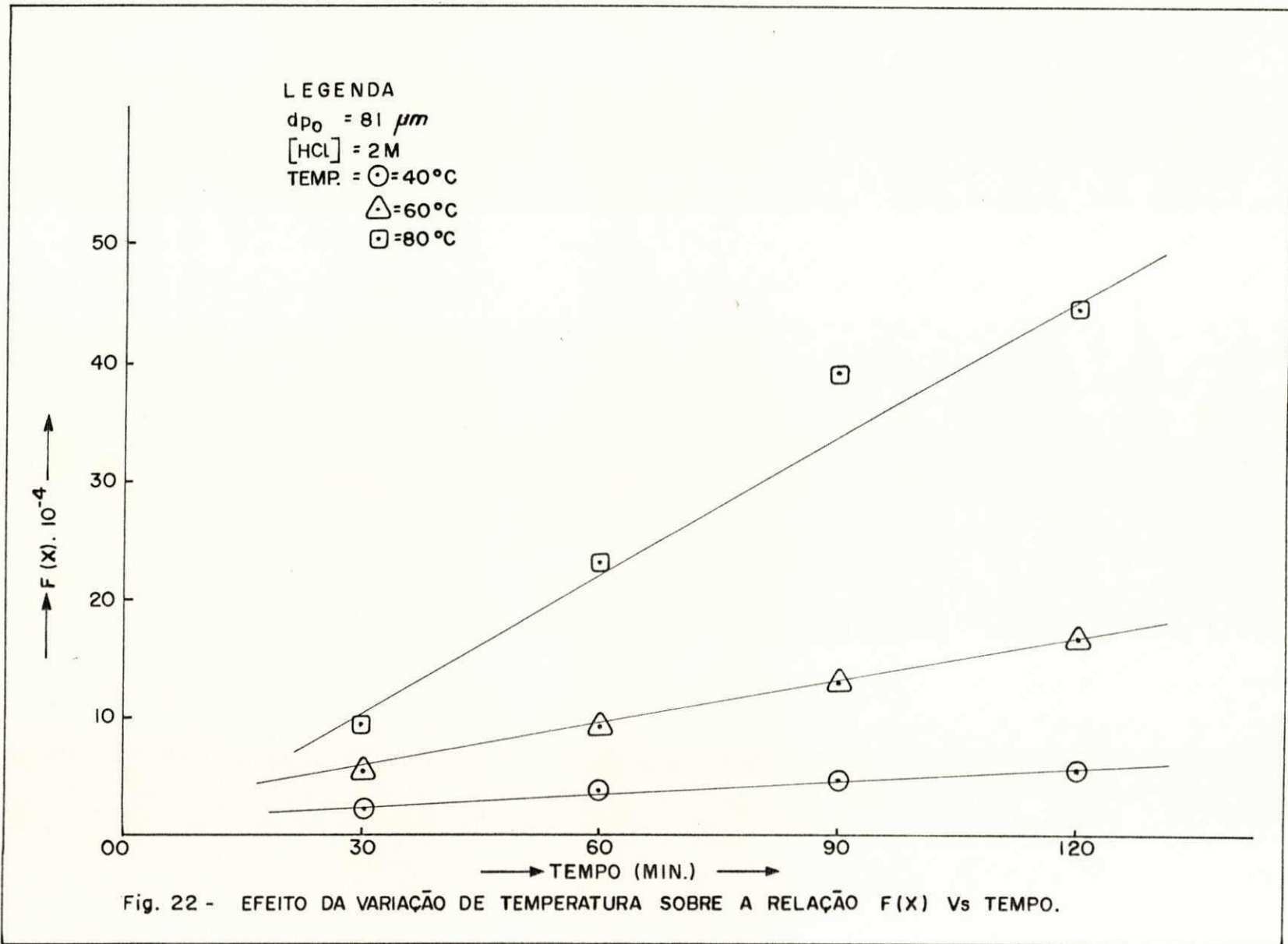
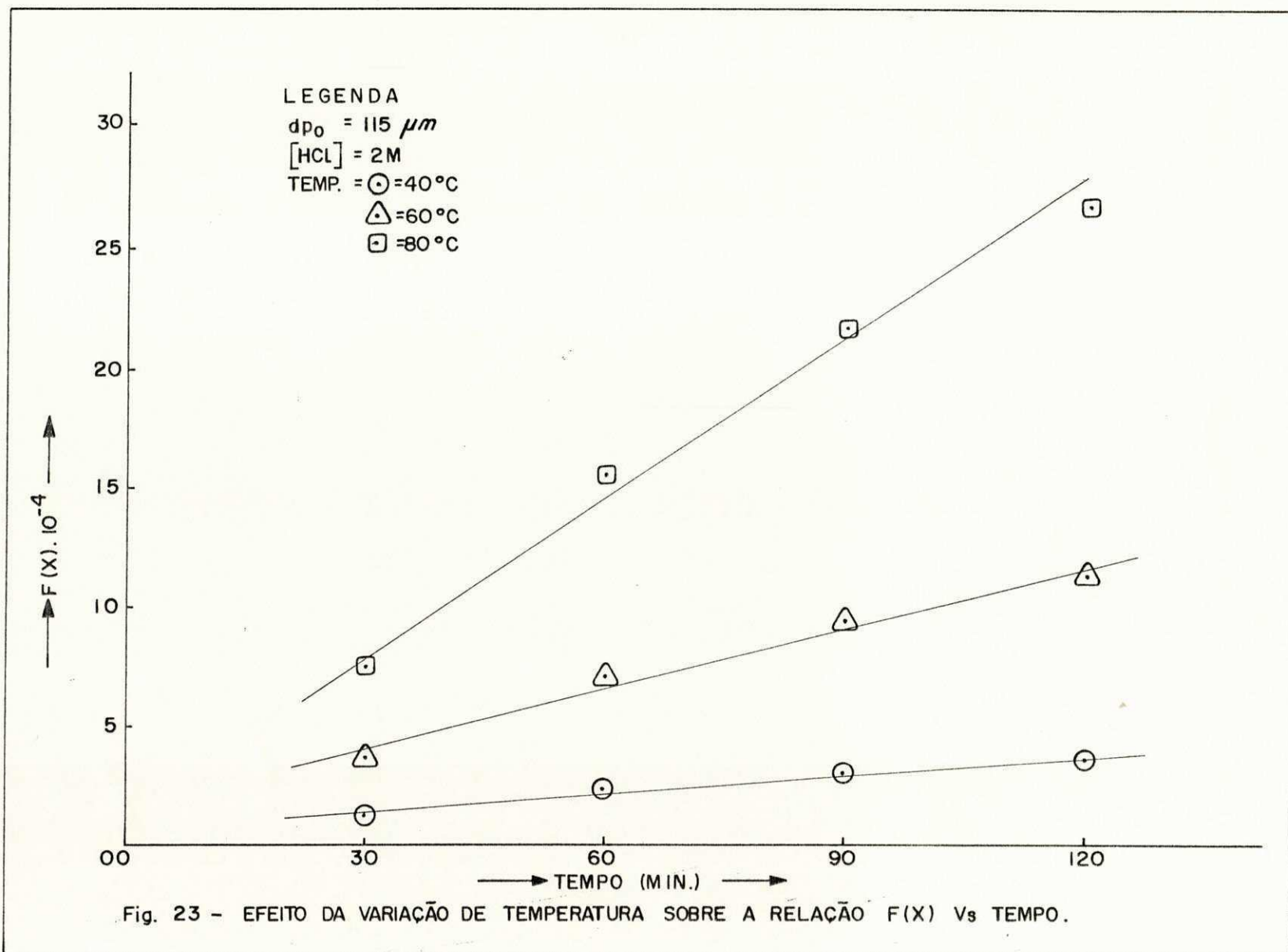
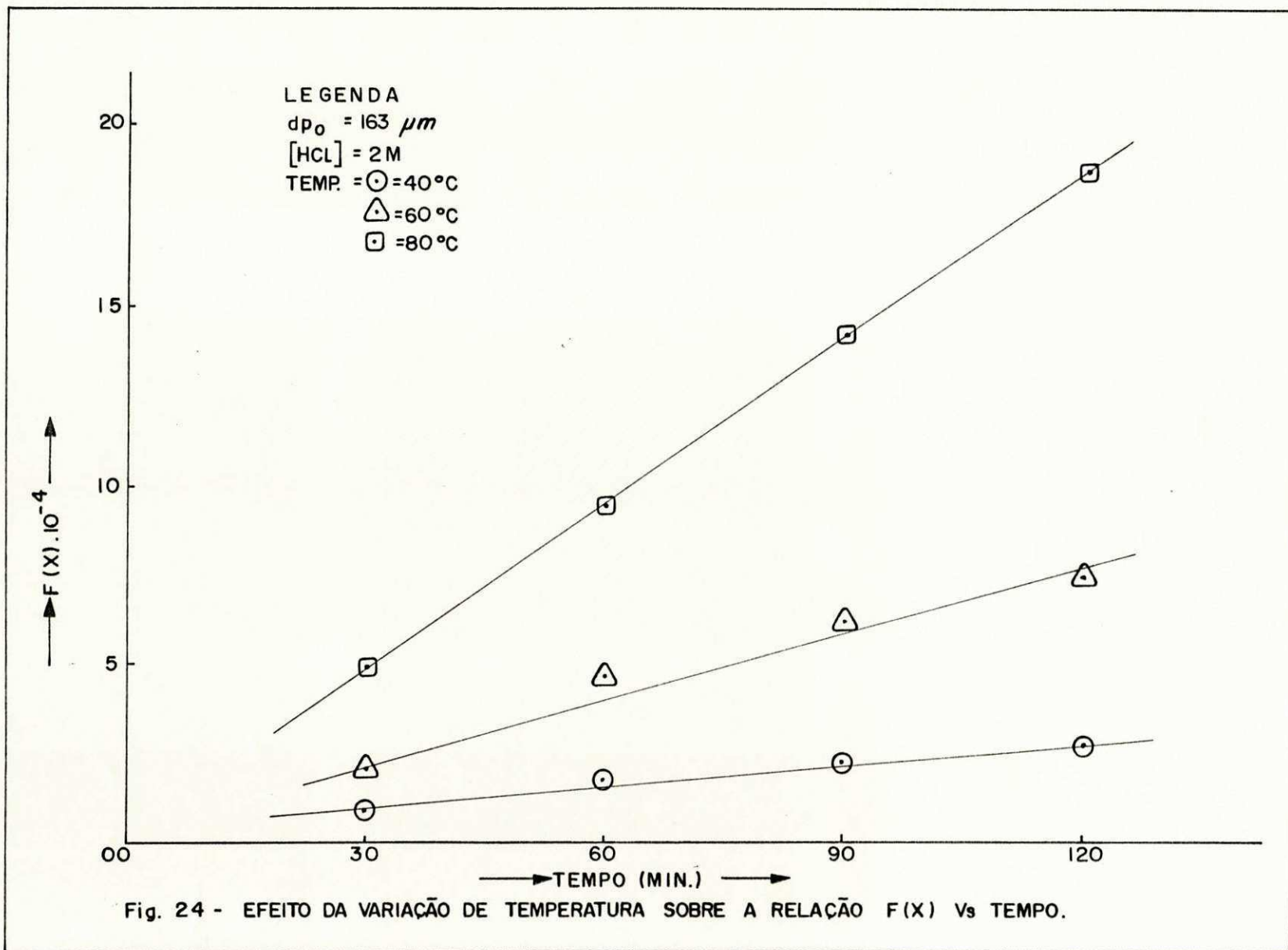


Fig. 20 - EFEITO DA VARIAÇÃO DE TEMPERATURA SOBRE A RELAÇÃO: Xs Vs TEMPO.

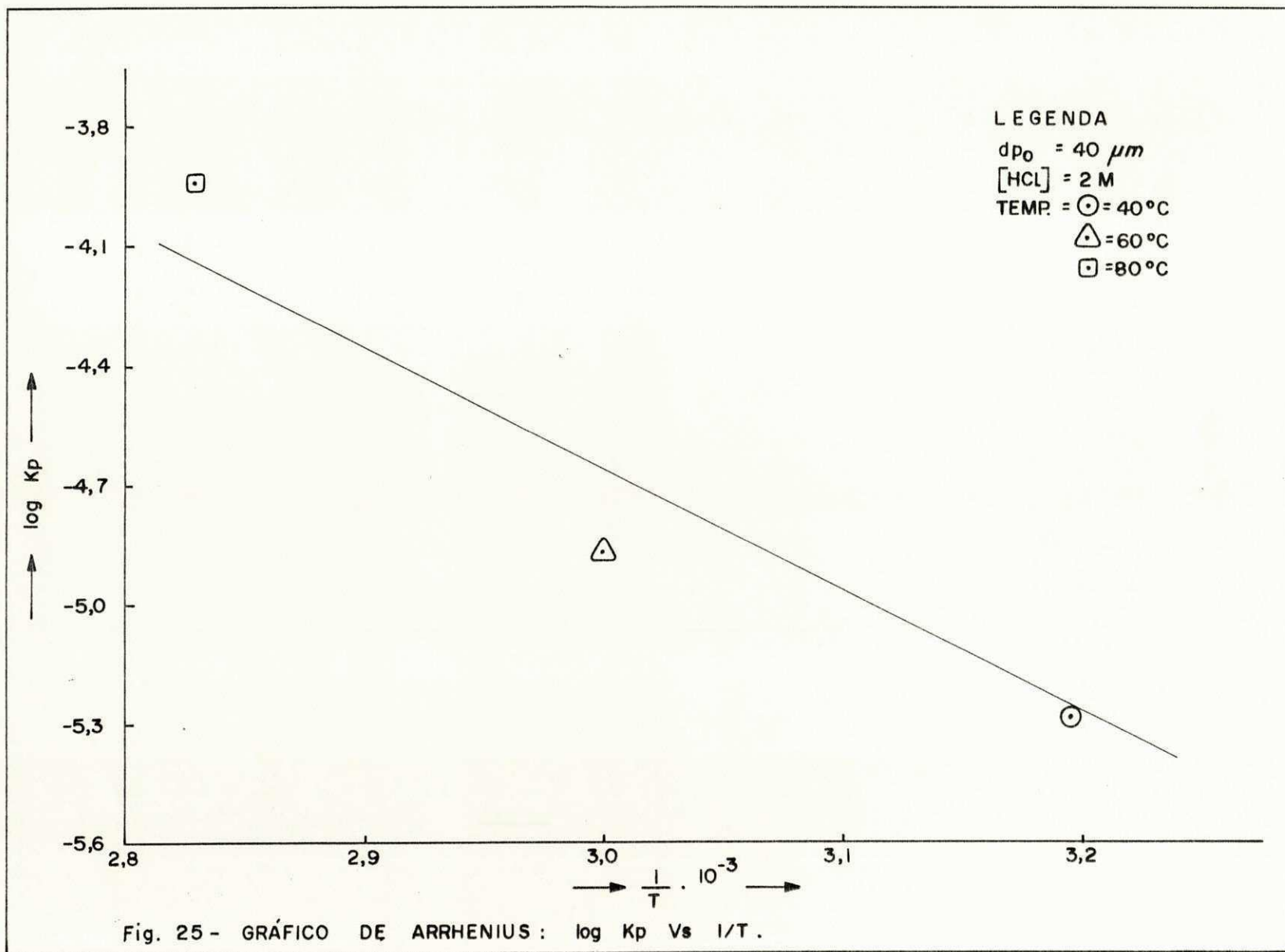


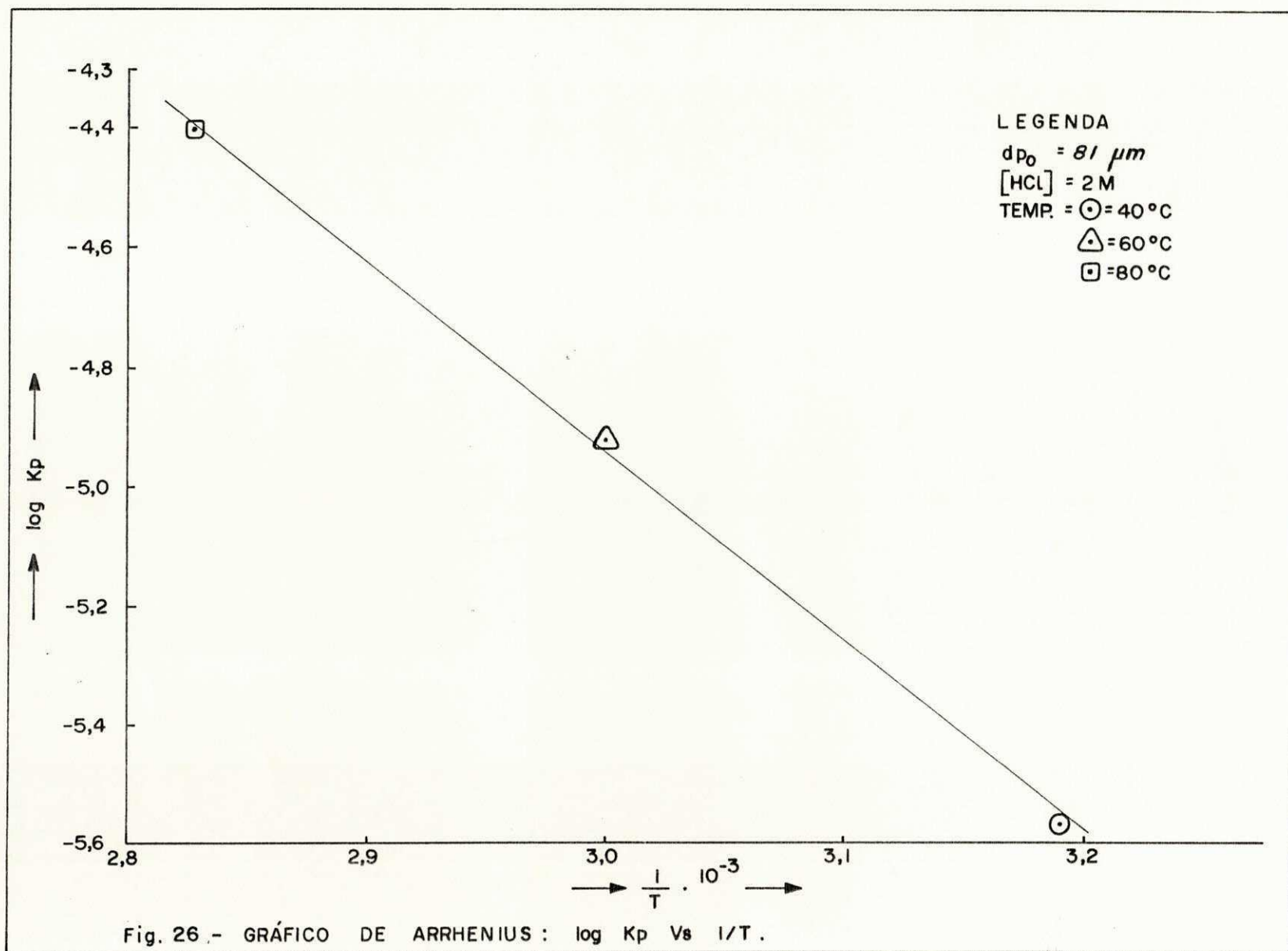


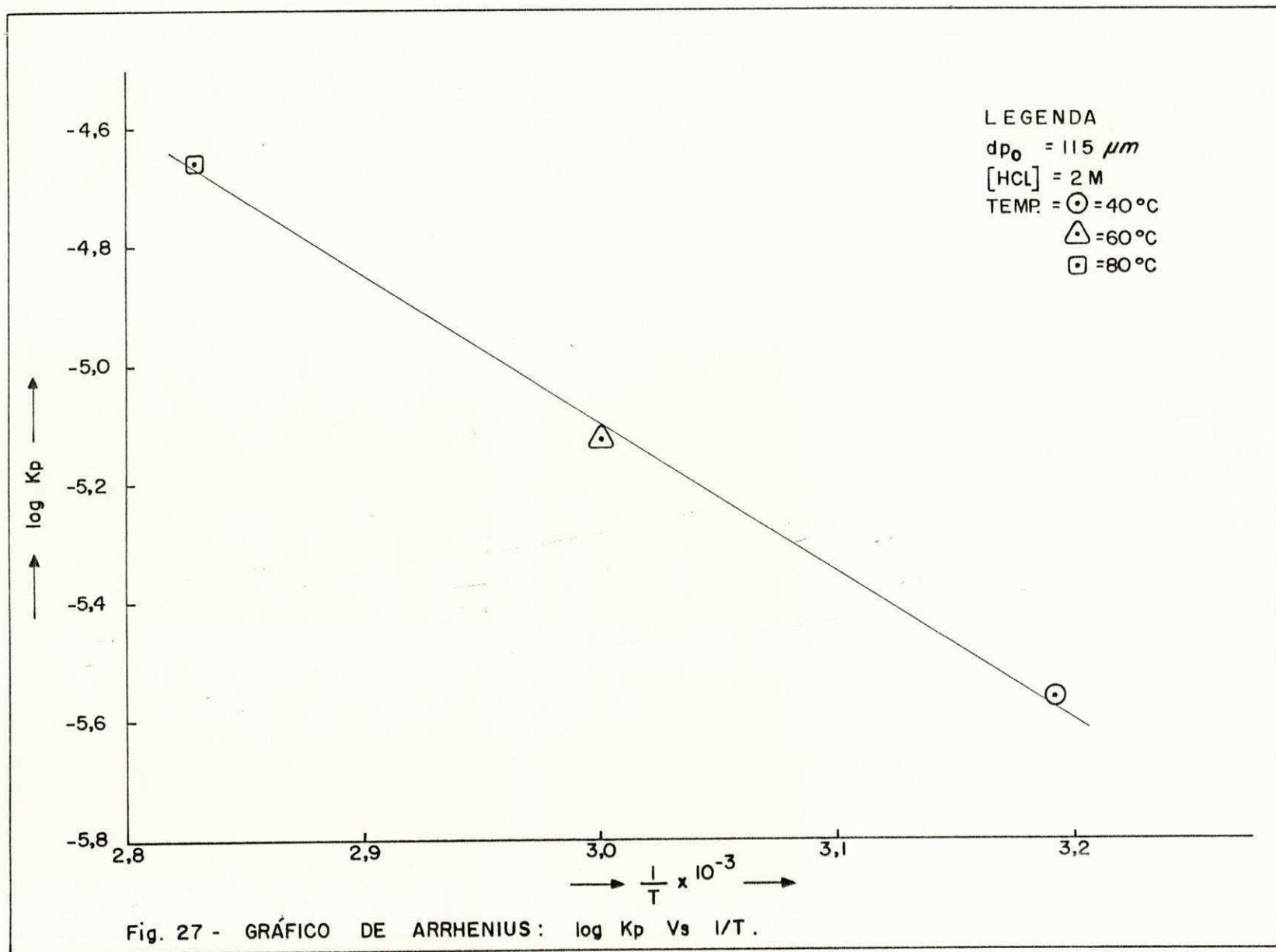


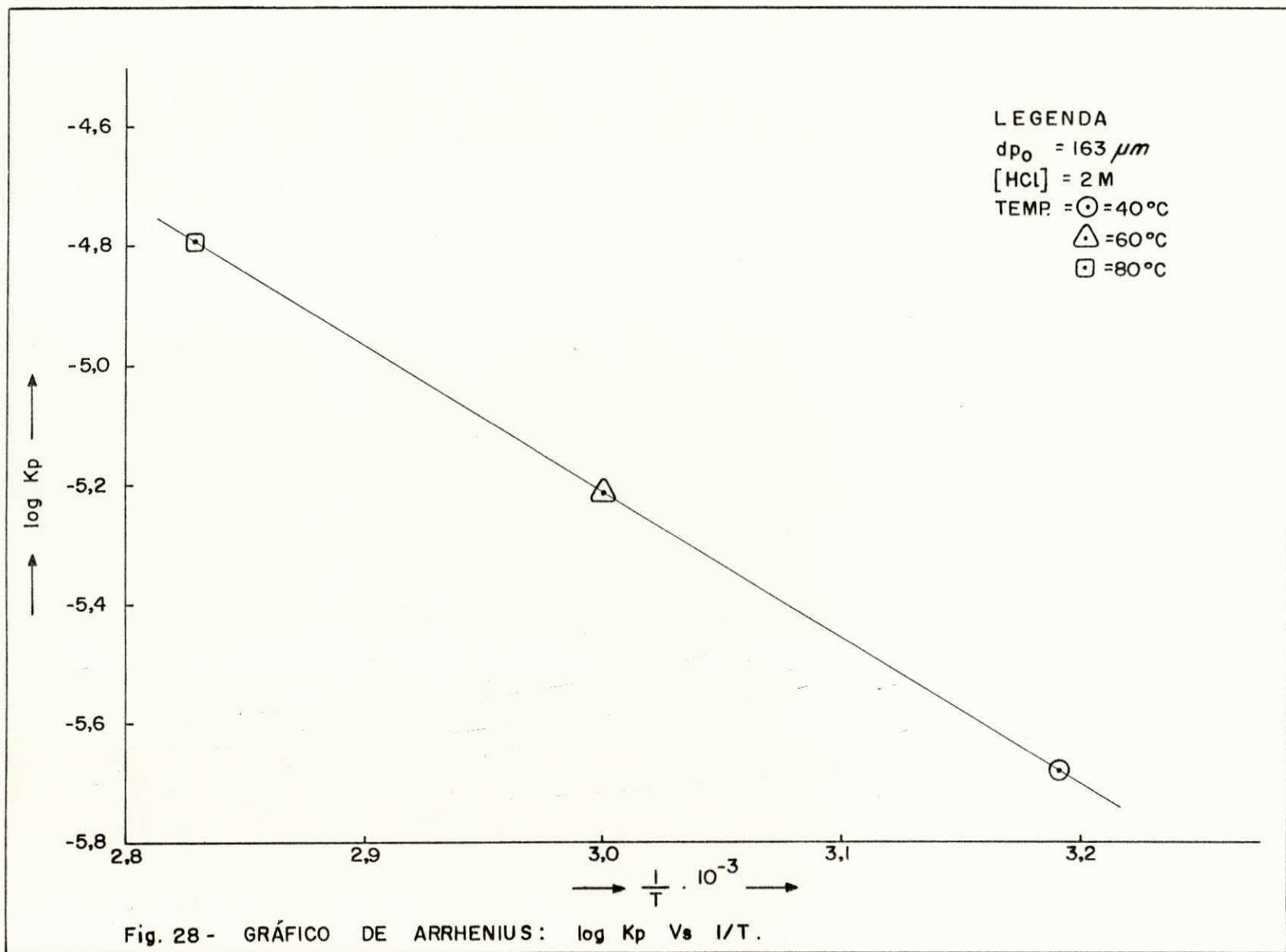


DTFp/BIBLIOTECA/PRAI









A P Ê N D I C E 1**TABELA 10**

Análise Química do Concentrado
e as Amostras de Scheelita de Santa Luzia-Pb

Tabela 10.1 - Composição Química da Amostra Geral do Concentrado de Scheelita

C O N S T I T U I N T E S	%
WO ₃ (Óxido Tungstíco)	64,64
M _o (Molibdênio)	1,05
S (Enxôfre)	Traços
Fe (Ferro)	3,50
Cu (Cobre)	Traços
CaO (Óxido de Cálcio)	16,80
P (Fósforo)	0,02%
SiO ₂ (Óxido de Silício)	0,2%

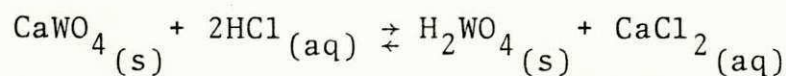
Tabela 10.2 - Composição Química (WO₃, CuO e Fe) das Amostras de Diâmetro Médios Diferentes da Scheelita

DIÂMETRO (μm)	WO ₃ (%)	CaO (%)	Fe (%)
40	55,19	13,30	4,25
81	56,74	13,67	7,00
115	60,28	14,83	4,65
163	68,28	16,45	3,60

A P Ê N D I C E 2
Cálculo da Conversão

CÁLCULO DA CONVERSÃO

A conversão da scheelita foi calculada com base na equação estequiométrica:

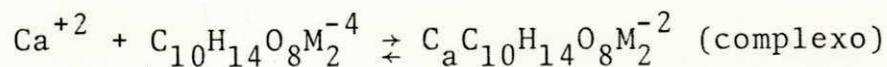


Cálculo do número de Moles do Ca^{+2} em Scheelita que reagiu em função do volume de EDTA 0.025N.

Da equação estequiométrica temos:

1 Mol de CaWO_4 equivale a 2 Moles de HCl

1 Mol de Ca^{+2} reage com 1 Mol de EDTA, complexométricamente pela reação:



1000ml de EDTA 0.025N equivalem 0.025 equivalentes de Ca^{+2}

80.000ml de EDTA equivalem 1 Mol de Ca^{+2}

1ml de EDTA gasto na titulação para dosar íons Ca^{+2} correspondem a 1.25×10^{-5} Moles de Ca^{+2}

O volume da mistura contido no reator foi de 350ml e após a filtração de alíquotas para fazer amostragem, titulou-se exatamente 4ml da fase líquida.

O número real de Moles de Ca^{+2} que reage com 1ml de EDTA 0.025 N é $1,25 \times 10^{-5} \times 87,5$ ou seja, 1 ml de EDTA 0.025 = 1.093×10^{-3} moles de cálcio que reagiu ou 1.093×10^{-3} moles de CaWO_4 que foi convertido em ácido tungstico.

Cálculo do número inicial de moles do Ca^{+2} em Scheelita (n°_s).

$$n^\circ_s = \frac{m_s \times P/P(s)}{M_s}$$

Foram utilizados concentrados de scheelita com as seguintes

$$P/P(s_1) = 55,19\% ; \bar{d}p_o = 40 \mu\text{m}$$

$$P/P(s_2) = 56,74\% ; \bar{d}p_o = 81 \mu\text{m}$$

$$P/P(s_3) = 60,28\% ; \bar{d}p_o = 115 \mu\text{m}$$

$$P/P(s_4) = 68,28\% ; \bar{d}p_o = 163 \mu\text{m}$$

$$n^\circ_{s_1} = \frac{5.000 \times 0.5519}{287.88} = 0.00958 \text{ Moles}$$

$$n^\circ_{s_2} = \frac{5.000 \times 0,5674}{287.88} = 0.00985 \text{ Moles}$$

$$n^\circ_{s_3} = \frac{5.000 \times 0.6028}{287.88} = 0.01046 \text{ Moles}$$

$$n^\circ_{s_4} = \frac{5.000 \times 0,6828}{287.88} = 0.01185 \text{ Moles}$$

Cálculos do fator de conversão, $f(s)$

$$\text{Conversão (\%)} = n_s (\%) = \frac{n_s}{n^{\circ}_s} \cdot 100 = f(s) \cdot n_s$$

$$\text{onde } f(s) = \frac{100}{n^{\circ}_s}$$

Para os concentrados utilizados neste trabalho obteve-se os seguintes fatores de conversão, $f(s)$

$$f(s_1) = \frac{100}{0.00958} = 10,4384 \times 10^3$$

$$f(s_2) = \frac{100}{0.00985} = 10,1522 \times 10^3$$

$$f(s_3) = \frac{100}{0.01046} = 9.5602 \times 10^3$$

$$f(s_4) = \frac{100}{0.01185} = 8,4388 \times 10^3$$

Cálculo de Conversão

Sendo $V_{(ml)}$, o volume de EDTA 0.025N gasto em cada titulação, o número de moles Ca^{+2} em scheelita convertida é obtido pela expressão:

$$n_s = V_{(ml)} \times 1.093 \times 10^{-3}$$

A conversão (%) é calculada pela expressão:

$$X_s (\%) = f(s) \times V_{(ml)} \times 1,093 \times 10^{-3}$$

Portanto, para os concentrados com diâmetros iguais a $40\mu\text{m}$, $81\mu\text{m}$, $115\mu\text{m}$ e $163\mu\text{m}$

tem-se

$$X_{s_1} = 11,40 \text{ V}_{(\text{ml})}$$

$$X_{s_2} = 11,09 \text{ V}_{(\text{ml})}$$

$$X_{s_3} = 10,44 \text{ V}_{(\text{ml})}$$

$$X_{s_4} = 9,223 \text{ V}_{(\text{ml})}$$

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - SOUSA, Severino Emenegildo de. Estudo Cinético da Reação Scheelita-Ácido Clorídrico. Tese de Mestrado.UFPb. CCT. Campus II. Campina Grande jun.1983.
- 2 - OLIVEIRA, José Farias. Cinética de Lixiviação da Scheelita com Ácido Clorídrico. Tese de Mestrado. PUC. Rio de Janeiro. dez. 1972.
- 3 - SCORZA, Evaristo Penna. Mineração Piro-Metassomática de Calcários impuros, e sua importância economica no Brasil. DNPM. Rio de Janeiro. 1950.
- 4 - ANDRITZKI, G. Geologia e Ocorrências de Scheelita na área de Santa Luzia (Estado da Paraíba e Rio Grande do Norte-Brasil). D.M.P.M. Hammover. fev. 1972.
- 5 - DRUMOND, Luiz Gonzaga Franklin. Scheelita Estado da Paraíba. D.M.P.M. D.F.P.M. Boletim 118 Rio de Janeiro. p.31-33, 1963.
- 6 - JOST, T.P. & RODRIGUES, F.O.J. Projeto Lixivia.Processo de Lixiviação de Minérios. REVISTA DE QUÍMICA INDUSTRIAL. Porto Alegre. out. p.14, 1964.
- 7 - COULSON, J.M. & RICHARDSON, J.F. Tecnologia Química.Opeções Unitárias. Fundação Calouste Gulbenkian. Lisboa. v.2. cap.9. p.311-312.

- 8 - MUNOZ, P.B. et alii. Reaction Mechanism for the Acid Ferric Sulfate Leaching of Chalcopyrite. Metallurgical Transactions B. v.10B. jun. p.149-154, 1979.
- 9 - MILLER, J.D. et alii. Reaction Kinetics of Bismuth Dissolution from lead cake by Sulfuric Acid Leaching, Mining Engineering. v.30. n.4 abr. p.388-395, 1978.
- 10 - MENA, M. & OLSON F.A. Leaching of Chrysocola with Ammonia-Ammonium Carbonate Solutions. Metallurgical Transaction B. v.16B. sept. p.441-447, 1985.
- 11 - SLACZKA, ST.A. Effect of ultrasound on Ammonium Leaching of zinc from galmei ore, Ultrasonics. jan. 1986.
- 12 - LEVENSPIEL, Octave. Engenharia das Reações Químicas.v.2 Cálculo de Reatores. cap.12. Editora Edgard Blucher Ltda. São Paulo. 1974.
- 13 - VOGEL, A. Análise Inorgânica Quantitativa. 4^a ed. Guanabara Dois. p. 373, 1981.
- 14 - YAGI, S., & KUNII, D., 5 th Symposium (International) on Combustion. Reinhold, New York, 1955, P. 231; Chem. Eng. (Japão), 19, 500 (1955).