

Hidrometalurgia do Tungsténio*

R.A. Guedes de Carvalho^a

POSIÇÃO ACTUAL EM PORTUGAL

Embora com algumas alterações relativas pode afirmar-se que, praticamente desde 1977, 60% do valor total da indústria extractiva portuguesa provém de quatro substâncias: mármore, calcário, tungsténio e granito (1) (2).

Os valores da produção e exportação das 15 mais importantes substâncias provenientes da indústria extractiva encontram-se no Quadro I (2).

Quadro I

Valores (em milhões de contos) referentes a 1982 das produções e exportações das 15 mais importantes indústrias extractivas

Posição	Produção (valor)	Exportação (valor)
1 Mármore	(2,6)	Mármore em obra (1,4)
2 Calcário	(2,0)	Urânio (1,3)
3 Volfrâmio	(1,5)	Volfrâmio (1,1)
4 Águas minerais	(1,12)	Pedra Trab. calcet. (0,70)
5 Granito	(1,05)	Mármore em blocos (0,58)
6 Antracite	(0,64)	Mármore serrado (0,33)
7 Urânio	(0,62)	Granito (0,29)
8 Calcário p/ cimento	(0,55)	Ardósia em obra (0,21)
9 Pirites	(0,404)	Outras rochas em obra (0,078)
10 Estanho	(0,403)	Ardósia bloco e serrada (0,038)
11 Areia	(0,39)	Chumbo (0,021)
12 Águas de mesa	(0,33)	Feldspatos (0,016)
13 Ouro e prata	(0,27)	Cascalho e brita (0,009)
14 Granito ornamental	(0,23)	Cinzas pirite (0,007)
15 Argila bruta verm.	(0,216)	Manganês (0,007)

A importância da indústria extractiva do tungsténio em Portugal considerada no contexto europeu, pode observar-se no Quadro II (3).

Quadro II

Importância relativa da indústria extractiva portuguesa no contexto europeu

Substâncias	Número de ordem	%
W	1.º	34,0
Mármore	2.º	n.d.
Sn	3.º	8,0
U	3.º	3,5
Au	5.º	3,9
Cu	5.º	1,3
Sal	7.º	1,6
Caulino	7.º	1,0

A situação de Portugal entre os produtores mundiais encontra-se no Quadro III.

A posição de grande destaque do nosso país na indústria extractiva do tungsténio (primeiro produtor europeu com 34,0% e 10.º mundial com 3,05%) é de molde a suscitar grande interesse por esta indústria.

Quadro III

Produção mundial de concentrados de tungsténio em 1980 (4)

País	N.º de ordem	Produção em 1980 (milhares de kg de tungsténio)	%
China	1.º	14 949	29,36
URSS	2.º	8 698	17,09
Austrália	3.º	3 299	6,48
Canadá	4.º	3 175	6,24
USA	5.º	2 750	5,40
Bolívia	6.º	2 660	5,23
Coreia do Sul	7.º	2 603	5,11
Coreia do Norte	8.º	2 197	4,32
Tailândia	9.º	1 614	3,17
Portugal	10.º	1 555	3,05
Áustria	11.º	1 493	2,93
Brasil	12.º	1 390	2,73
Japão	13.º	667	1,31
França	14.º	576	1,13
Peru	15.º	548	1,07
Burma	16.º	475	0,93
Outros		2 265	4,45
TOTAL		50 914	100,00

Assim o entende a Direcção Geral de Geologia e Minas (DGGM) que, numa reunião recente (5), apontava as substâncias que, segundo aquela Direcção, parecem merecer acção prioritária — Quadro IV.

^a Departamento de Engenharia Química, Faculdade de Engenharia, 4099 Porto Codex.

* Palestra realizada no 7.º Encontro Anual da Sociedade Portuguesa de Química (Bloco Investigação e Indústria), Julho de 1984.

Quadro IV

Substâncias e linhas prioritárias de actuação segundo a DGGM

1. Matérias-primas energéticas
2. Matérias-primas metálicas
 - 2.1 — Estanho
 - 2.2 — Tungsténio
 - 2.3 — Cobre, chumbo e zinco
 - 2.4 — Ouro e prata
3. Matérias-primas não metálicas
 - 3.1 — Fosforites
 - 3.2 — Bentonite
 - 3.3 — Talco e amianto
 - 3.4 — Areias e argilas
 - 3.5 — Rochas ornamentais
4. Recursos hidrominerais

Nessa mesma reunião (5) se afirmavam como prioritárias, entre outras, as seguintes orientações quanto a recursos em substâncias metálicas:

- «... — Estudo para valorização de antigas minas e resíduos de tratamento de minérios.
— Colaboração nos trabalhos de estabelecimento das metalurgias dos metais básicos, do tungsténio e do ouro e prata.»

Do texto proposto para a discussão da «Lei do Desenvolvimento Industrial», divulgado em Novembro de 1983 pelo Gabinete do Ministro da Indústria e Energia, constam (2):

...«Art.º 7.º (Áreas Prioritárias)

São áreas prioritárias de actuação estratégica as seguintes:

- a) Aproveitamento com valor acrescentado optimizado dos recursos naturais do País.

Art.º 8 (Recursos Naturais)

1. Na área dos recursos naturais e no sentido de valorizar o seu aproveitamento, actuar-se-á nos seguintes domínios:

- b) Promoção da reciclagem de matérias-primas, da recuperação de materiais designadamente dos de maior valor acrescentado e de utilização adequada de sub-produtos e resíduos.
c) Desenvolvimento de novos produtos e de novas aplicações dos recursos naturais disponíveis no País.

2. As orientações básicas relativas ao aproveitamento dos recursos referidos no número anterior e à maximização do seu valor acrescentado serão objecto de um Plano Nacional de Recursos Naturais.

3. O aproveitamento das ocorrências minerais são objecto de lei específica, Lei de Minas e Águas Mineiras e do correspondente «Programa de Desenvolvimento Mineiro».

Quanto à indústria transformadora do tungsténio em Portugal a situação, segundo Rui Reynaud (6), apresentava-se em 1980 com a seguinte estrutura:

— Minas da Borralha, que consome concentrados volframíticos e scheelíticos para o fabrico de ferroligas destinadas à exportação;

— Metalurgia do Palhal, que consome concentrados scheelíticos para o fabrico de carboneto de tungsténio

aplicado em ferramentas de corte, peças de desgaste e de perfuração (mercados interno e externo).

Segundo aquele autor, no período de 1977/80 o mercado interno absorveu cerca de 20% dos concentrados globais produzidos.

Há cerca de dois anos iniciou a sua actividade a firma Durite que, presentemente, importa o carboneto de tungsténio e faz somente o processamento pulvero-metalúrgico.

Os elementos estatísticos acabados de apresentar, bem como as afirmações de prioridades feitas pelo Ministério da Indústria e Energia e D.G.G.M. acerca das indústrias do tungsténio, parecem ser de molde a justificar a presente comunicação.

Acresce ainda que sendo este 7.º Encontro Anual da SPQ subordinado ao tema Investigação e Indústria, parece desejável que sejam dados a conhecer alguns temas e resultados da investigação desenvolvida numa das linhas do Centro de Engenharia Química do Porto orientada pelo autor e que, desde há alguns anos, se vem dedicando à química aplicada, à metalurgia extractiva do tungsténio.

TÉCNICAS HIDROMETALÚRGICAS

1. Ocorrência

Unicamente dois minérios de tungsténio têm importância industrial: a scheelite (CaWO_4) e a volframite ($(\text{Fe}, \text{Mn})\text{WO}_4$).

Rui Reynaud num trabalho apresentado ao Seminário Europeu de Tungsténio (6), refere que os concentrados volframíticos produzidos em Portugal constituem 94,3% dos concentrados globais, sendo os restantes 5,7% concentrados scheelíticos.

2. Beneficiação

O apuramento físico dos minérios de tungsténio em Portugal é descrito pelo mesmo autor numa outra comunicação (7).

Consiste em operações de trituração, crivagem, hidroclassificações, lavagem em mesas, separações electrostáticas e, ou, electromagnéticas, flutuação.

Os concentrados finais contêm pelo menos 60% de WO_3 .

Uma primeira purificação pode ocasionalmente ser feita por ustulação a 600-800°C a qual remove arsénio, enxofre e matérias orgânicas (no caso de minérios flutuados).

A beneficiação química (hidrometalúrgica) será abordada mais tarde.

Neste mesmo trabalho o autor cita os dois únicos casos conhecidos em Portugal de processos de apuramento químico de minérios tungstíferos: fusão com Na_2CO_3 de «mistos» de apuramento físico e precipitação com CaCl_2 da scheelite sintética, nas Minas de Miranda, e lixiviação com HCl de concentrados scheelíticos e volframíticos para redução do teor de fósforo (apatite), nas Minas de Valdearcas.

Um trabalho recente de Kiseleva *et al.* (8) estuda com detalhe a remoção de impurezas (P, As e S) de concentrados de scheelite por ustulação oxidante e lixiviação com HCl .

Como as técnicas de flutuação são hoje extensivamente usadas para a concentração dos minérios, particularmente da scheelite, tem de considerar-se a operação de *calcinação oxidante* dos minérios que foram flutuados, para destruir os produtos orgânicos que são

usados naquela operação. A presença destes produtos provocaria espuma durante as operações hidrometalúrgicas seguintes, diminuição da capacidade dos filtros, formação de emulsões durante a extracção por solventes, etc.

Usam-se fornos rotativos a 600-700°C e, concorrentemente, um pequeno excesso de ar (9).

3. Extracção

Dado o elevado ponto de fusão do tungsténio (3 410°C) este é extraído dos seus minérios por processos hidrometalúrgicos e não pirometalúrgicos.

As técnicas seguidas encontram-se com apreciável detalhe no clássico livro de Yih e Wang (10) cuja bibliografia vai só até 1973, bem como nos bons trabalhos de revisão de Shamsuddin e Sohn (11) e de Zelikman (12), publicados em 1981 e 1983, respectivamente.

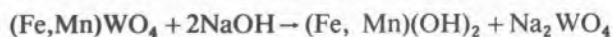
Fundamentalmente existem dois grupos de processos para solubilizar quimicamente os minérios: lixiviação e volatilização.

3.1 — Técnicas por lixiviação

3.1.1 — Lixiviação cáustica

Usa-se com concentrados de volframate mas não com scheelite, dado que o CaWO_4 apresenta um largo campo de estabilidade (de pH 5 a 14) no diagrama $\log \{\text{Ca}^{2+}\}$ —pH, conforme Osseo-Asare (13).

Consiste na decomposição do minério pelo aquecimento com solução de hidróxido de sódio:



seguida de diluição, filtração e lavagem. Algumas patentes americanas de 1982 (14) descrevem esta técnica com pormenor.

Os concentrados pobres ou com elevados teores de impurezas não devem ser utilizados porque produzem soluções muito contaminadas e de difícil purificação.

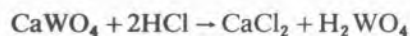
A sílica que for atacada pelo hidróxido produz silicato de sódio que, por ser solúvel em água, contamina o tungstato.

Observa-se contudo forte retenção de tungstato pelos hidróxidos (15) (16).

3.1.2 — Lixiviação ácida

É usada principalmente para a scheelite concentrada e com baixos teores de contaminantes.

Usa-se ácido clorídrico concentrado que solubiliza o cálcio sob a forma de cloreto e transforma o tungsténio em ácido tungstico, amarelo e muito pouco solúvel:



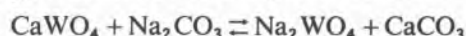
que é em seguida separado por filtração e lavagem.

A sílica não é removida e o fósforo e arsénio são transformados nos correspondentes ácidos que ficam parcialmente retidos pelo ácido tungstico.

A utilização do ácido nítrico tem também sido sugerida para concentrados de scheelite (12), com a alegada vantagem de as águas residuais nítricas podem, por neutralização, produzir adubos, enquanto que as provenientes da lixiviação clorídrica não fornecem qualquer produto de interesse comercial que possa diminuir o custo do seu tratamento.

3.1.3 — Lixiviação com soda em autoclave

Consiste em aquecer a temperatura elevada o minério (em geral a scheelite) com uma solução de soda (Na_2CO_3), verificando-se a seguinte reacção:



Por filtração e lavagem obtém-se uma solução de tungstato de sódio.

O processo pode usar-se para concentrados altos ou baixos de scheelite, ou para volframites com baixo teor de manganês.

Esta técnica apresentada primeiramente por Maslennitskii (17) em 1939, foi depois sucessivamente tratada com muito pormenor por Maslennitskii e Perlov (18) em 1960, por Zelikman e Rakova (19) em 1966, por Queneau e Cooke (20) em 1969, terminando com os bons trabalhos de resumo de Queneau (21) em 1981 e de Zelikman (12) em 1983, bem como as patentes americanas de Queneau *et al.* (22) de 1982 e 1983.

Nestes trabalhos são exaustivamente estudados muitos dos mais importantes parâmetros do processo: granulometria do minério, tempos e temperaturas de extracção, tipo de agitação, concentrações do lixiviante, relações sólido-líquido, influência de outros íons, etc.

Os diagramas de estabilidade Eh-pH, $\log \{\text{metal}\}$ —pH, recentemente apresentados por Osseo-Asare (13) para os vários sistemas de lixiviação do tungsténio, vêm justificar algumas das técnicas clássicas já usadas e, por vezes, sugerir algumas alterações.

Esta técnica de extracção é, sem dúvida, a mais utilizada hoje em todo o mundo, pois pode ser aplicada não só aos concentrados altos de scheelite e alguns de volframate, mas também a concentrados scheeliticos de baixo teor ou mesmo resíduos de tratamento.

Deste modo os concentrados intermédios obtidos na flutuação das scheelites, não necessitam ser posteriormente concentrados, podendo seguir para um processo hidrometalúrgico.

Na prática industrial usam-se autoclaves horizontais ou verticais, com minério moído a -150 + 325 mesh, lixiviado com soluções de Na_2CO_3 de 10 a 18%, a temperaturas de 190°C a 325°C durante 1,5 a 4 horas. Em geral são usados dois estágios em contra-corrente para economizar a soda. Efectivamente o grande excesso de soda (250 a 300% em relação à estequiometria) que tem que se empregar, constitui um dos principais inconvenientes.

Propõem-se técnicas de electrólise para recuperação de soda excedentária (23).

Um processo contínuo de lixiviação de scheelite em autoclave foi estudado tomando como parâmetro de optimização o teor de WO_3 na fase sólida (24). Na Austrália, em King Island, entrou em funcionamento uma instalação contínua que, partindo de um concentrado de flutuação de scheelite com cerca de 20% de WO_3 , obtém uma scheelite sintética com 78% de WO_3 e uma recuperação global de 96% (25).

Embora com algumas discordâncias entre os autores, reconhece-se que a formação de compostos insolúveis do tipo $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$ e $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{CaCO}_3$, além de baixar o teor de soda livre, vai revestir os grãos de scheelite de uma fina película insolúvel que dificulta a continuação da extracção. Por isso alguns autores sugerem técnicas físicas adjuvantes da destruição dessas películas, tais como: autoclave tipo moinho de bolas (18), uso de ultra-sons (26) ou de moinhos centrífugos planetários (12) (27).

Estas técnicas adjuvantes chamadas de activação mecânica, fazem melhorar grandemente o rendimento qualquer que seja o processo, de extracção usado, depositando os autores russos grandes esperanças nos moinhos planetários.

Uma técnica curiosa é proposta (29) para um minério hidrotermicamente alterado, em que o tungstênio ocorria disseminado em óxidos coloidais e não se podia recuperar por meios convencionais de concentração. O minério (0,5 a 7,0% de WO_3) era calcinado em forno rotativo a 800°C , depois lançado quente numa solução de $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$ e lixiviado em autoclave a 200°C durante 3 horas.

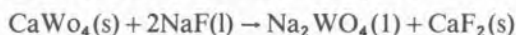
Quanto às impurezas é a sílica que pode ser relativamente solubilizada (dependendo das condições do processo e do tipo de minério) aparecendo como silicato de sódio na solução alcalina de tungstato.

Um trabalho muito recente japonês (28) sugere que uma lixiviação de scheelite de média ou baixa concentração com uma mistura de NaOH , Na_2CO_3 e $\text{Ca}(\text{OH})_2$, permite reduzir grandemente a solubilização da sílica, devido à formação de um silicato de cálcio insolúvel (tobermorite). O fósforo e o arsénio podem também passar em parte, como fosfatos e arseniatos, ou, fosfotungstatos e arsenotungstatos.

3.1.4 — Lixiviação com fluoretos

Autores russos sugerem o uso do fluoreto de sódio (30) ou do fluoreto de amónio (31) como agentes lixiviantes da scheelite, em autoclave, processo este que já tinha sido estudado por Queneau *et al.* (20).

Com o fluoreto de sódio a reacção é:

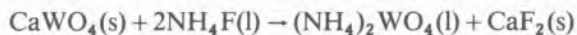


seguida de dissolução, filtração e lavagem.

À temperatura de 225°C e usando só 180% da quantidade estequiométrica de NaF , consegue-se numa extracção >99% do tungstênio presente.

O método é assim atractivo pelo menor consumo de reagente de extracção, menor teor de impurezas de silício na solução, menor consumo de ácidos na decomposição posterior do tungstato, possibilidade de utilizar scheelites pobres e que contenham elevados teores de fluorite (<20% CaF).

Com o fluoreto de amónio e amónia em autoclave, obtém-se:



Por evaporação da solução amoniacal obtém-se cristais de paratungstato de amónio (APT).

3.1.5 — Lixiviação ajudada por complexantes

Alguns autores têm proposto a adição aos agentes de lixiviação de substâncias susceptíveis de complexar ou o tungstênio ou o cálcio (no caso das scheelites).

A adição de fosfato de sódio à soda da lixiviação (32) e a adição de fosfato ao ácido clorídrico usado na lixiviação de scheelites (33) (34), facilita a extracção devido à formação do fosfotungstato.

Lixiviação cáustica com adição de EDTA que complexa o cálcio e outras espécies catiónicas foi experimentada a nível laboratorial (35) e recentemente retomada (36). O processo será caro mesmo com a recuperação prevista da EDTA.

Recentemente Sedova *et al.* (37) apresentam resultados de lixiviação de scheelite com ácido sulfúrico na presença de alguns complexantes, tais como: piroga-

lhol, ácido oxálico, fosfatos, ou redutores tais como: pó de zinco, limalha de alumínio, ferrosilício e anidrido sulfuroso, com resultados animadores.

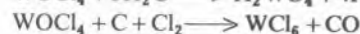
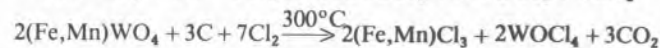
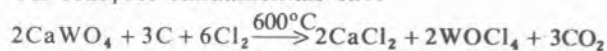
Uma patente canadiana (38) refere a lixiviação de scheelite com uma solução de carbonato ou bicarbonato de sódio e uma amina, o que constitui a condensação numa só operação das operações de lixiviação e extracção com solventes.

3.2 — Técnicas por volatilização

3.2.1 — Cloração

O tratamento da scheelite ou da wolframite com cloro na presença de carbono produz vapores de oxiclureto de tungstênio e de outros cluretos voláteis (39). O oxiclureto pode ser dissolvido em água para obter ácido tungstico ou sujeito a uma segunda cloração para obter hexaclureto de tungstênio (40).

As reacções fundamentais são:



3.2.2 — Fluoração

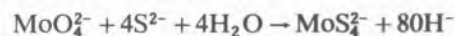
Numa recente patente russa (41) propõe-se que após desidratação da scheelite por aquecimento, o material seja tratado a $300\text{--}400^\circ\text{C}$ com uma mistura de NH_4F , HF e HF que volatiliza o tungstênio sob a forma de fluoretos (WF_6 , WF_5 , WF_4) ou oxifluoretos (WOF_4 , WO_2F_2). Estes compostos são condensados em água e, por aquecimento com vapor, obtém-se ácido tungstico.

4. Purificação

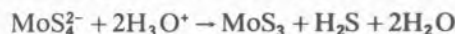
As impurezas mais nocivas que aparecem nas soluções alcalinas resultantes da extracção são silício, fósforo, arsénio e molibdénio, para os quais são estabelecidos teores máximos limite antes de prosseguir para a obtenção dos compostos finais de tungstênio.

A adição de sulfatos de alumínio e de magnésio à solução alcalina ($\text{pH} = 9,0\text{--}9,5$) aquecendo a $70^\circ\text{--}80^\circ\text{C}$, com agitação, seguida de filtração, permite baixar o teor de sílica a valores aceitáveis, eliminando *P* e *As* sob a forma de fosfatos e arseniatos de magnésio insolúveis.

O molibdénio é geralmente eliminado como sulfureto insolúvel. Para isso a solução é tratada, a quente (80°C), com hidrogeno sulfureto de sódio, formando-se o complexo tiomolibdato:



o qual, por acidificação a $\text{pH} = 2,5\text{--}3,0$, precipita o MoS_3 insolúvel que é removido por filtração:



Recentemente (42) foi proposta uma técnica de extracção por solventes, pois a técnica da precipitação com o sulfureto não é aconselhável para materiais com teor elevado de molibdénio, devido às perdas grandes de tungstênio que então se verificam. O método baseia-se na extracção a $\text{pH} = 2,0$ do molibdénio que aí se encontra sob a forma catiónica MoO_3^{2+} , por um extraente ácido (2-DEHPA-ácido 2-dietilfosfórico), usando como modificador o ácido dinonilsulfónico (DNNSA) e um solvente alifático. A este pH o tungstênio continua a ser aniónico.

5. Separação do tungstênio

Se a extracção foi efectuada por lixiviação ácida, o ácido tungstico obtido é calcinado a WO_3 , cuja pureza depende fundamentalmente das impurezas contidas no concentrado de scheelite de onde se parte.

Se a extracção é efectuada por via alcalina três técnicas podem ser seguidas para separar o tungstênio:

- 1 — precipitação de $CaWO_4$ (scheelite sintética)
- 2 — extracção por solventes
- 3 — extracção por resinas permutadoras sólidas

5.1 — Precipitação de $CaWO_4$

Por adição de cloreto de cálcio à solução de tungstato devidamente ajustada em concentração e pH, obtém-se um precipitado de $CaWO_4$ que, após filtração, lavagem e secagem, constitui a chamada «scheelite sintética».

Por lixiviação ácida desta obtém-se WO_3 tal como atrás se disse.

Estes óxidos tungsticos, se tiverem pureza suficiente, podem ser usados para a obtenção de tungstênio metálico como adiante se verá.

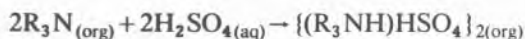
Se forem ainda impuros são lixiviados com amónia, seguindo-se uma filtração que separa restos de ganga, sílica, fosfatos e arseniatos insolúveis, da solução de tungstato de amónio. Por evaporação à ebulição desta solução obtém-se o paratungstato de amónio (APT) $\{NH_4\}_{10}H_{10}W_{12}O_{46}\}$ sob a forma de cristais pouco solúveis em água, produto este que é hoje o mais usado precursor do tungstênio metal.

5.2 — Extracção por solventes

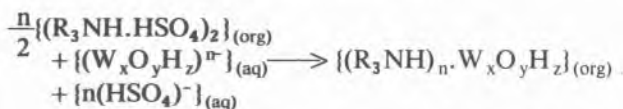
O processo LIX (liquid ion exchange) foi iniciado pela Union Carbide há mais de 20 anos e é hoje o mais usado em todo o mundo.

Consiste em extrair uma solução de tungstato acidificada a $pH = 1-7$, com uma solução de uma amina primária, secundária, terciária ou quaternária (5 a 10%) em kerosene, contendo também 5 a 10% de decanol que serve como condicionador de fase.

O mecanismo da extracção admite-se ser uma permuta aniónica. A amina é convertida num sal que depende da concentração do ácido usado. Se for H_2SO_4 em concentração elevada obtém-se, com uma amina terciária:



A extracção das espécies aniónicas de tungstênio em meio ácido pode ser representada por:



A extracção é fortemente dependente do pH e bastante alta na zona de 1 a 3. De acordo com Kim *et al.* (43) os politungstatos que podem existir numa solução dependem do pH e da relação (H_3O^+/WO_4^{2-}) , pelo que o predomínio de espécies possíveis nessa zona, tais como $HW_6O_{21}^{2-}$ (paratungstato A), $W_{12}O_{40}^{8-}$ ou $H_2W_{12}O_{40}^{6-}$ (metatungstato), vai depender das condições experimentais usadas.

Após a extracção a fase orgânica é lavada com água para eliminar os iões de sódio. Em seguida faz-se uma re-extracção do tungstênio para a fase aquosa com um «stripping» com amónia em excesso para im-

pedir a precipitação de APT no circuito. A solução de tungstato de amónio é enviada para o evaporador para cristalização do APT.

Esta técnica de LIX embora conseguindo uma boa separação de sódio, cálcio, cloretos e sulfatos do produto final, não consegue eliminar completamente impurezas como Si, P ou As, os quais, formando heteropolitungstatos aniónicos, são também parcialmente extraídos.

A técnica de extracção por solventes está a conseguir nestes últimos anos um enorme impacto porque permite uma grande flexibilidade no processo, podendo utilizar concentrados pobres ou resíduos e é ecologicamente mais aceitável do que outros métodos clássicos.

Uma instalação industrial da Lurgi foi descrita por Pietsch (44) em 1982 no Simpósio de Extracção por Solventes de Oslo.

Natansohn *et al.* (45) (46) descrevem a recuperação de tungstênio de salmouras a $pH \leq 6$, por extracção com uma amina quaternária na presença de um agente quelante solúvel no meio orgânico. Como agentes quelantes aconselham-se substâncias com um núcleo benzénico di-substituído com hidroxilos, carboxilos ou aminas. A presença destes quelantes confere uma muito maior selectividade à extracção do tungstênio.

Seguem-se várias patentes (47) (48) (49) (50) (51) que referem condições de pH mais baixo, o uso de aminas secundárias e terciárias, dispositivos de «descoagulação» de fases, terminando todas por um «stripping» com amónia.

Convém assinalar que resultam destes processos de extracção por solventes, águas residuais que são tratadas ou por adsorção com carvão activado ou por flutuação de espumas (52). A possibilidade de recuperação de aminas e de tungstênio destas águas residuais tem já sido tratada (53) (54).

5.3 — Extracção por resinas permutadoras sólidas

Após 9 anos de pesquisa laboratorial os técnicos dos U.S. Bureau of Mines construíram uma instalação piloto para extrair o tungstênio contido nas salmouras do lago Searles, na Califórnia, utilizando para isso uma resina permutadora sólida especialmente tratada para ser específica para o tungstênio (55) (56). Essa resina, designada por QRF (8-hidroquinolina-resorcinol-formaldeído), permitiu extrair 92% do tungstênio existente na salmoura alcalina daquele lago, que contém cerca de 50% das reservas de tungstênio conhecidas dos U.S.A.

A operação efectua-se em dois estágios: no primeiro a salmoura a $pH = 8,2$ é passada na coluna primária, de onde se obtém o tungstênio por eluição com solução de Na_2CO_3 a 0,5%. Como este eluído contém só 1 a 2 gramas de WO_3 por litro, acidifica-se a solução a $pH = 2,8$ e passa-se numa coluna secundária de onde se retira o tungstênio por eluição com $NH_4OH, 2N$ ou $Na_2CO_3, 2N$, conseguindo-se assim uma solução com 80 a 100 g/l de WO_3 .

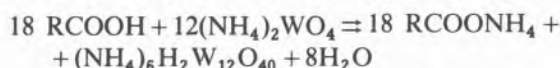
Coulson (57) propõe um primeiro estágio por fixação em resina permutadora sólida, seguido de uma concentração do eluído por extracção com solventes (aminas).

As resinas QRF as HPRF (8-hidroquinolina, poliamina, resorcinol e formaldeído) encontram-se cobertas por patentes americanas (58) (59) (60).

Conforme a literatura indica (43) durante a formação dos isopolitungstatos, a espécie $(H_2W_{12}O_{40}^{6-})$ chamada metatungstato forma-se quando a relação

$\text{H}_3\text{O}^+/\text{WO}_4^{2-}$ é de 1,50. Assim se uma solução de ortotungstato for acidificada até obter aquela relação, pode obter-se aquela espécie.

Isto pode ser conseguido fazendo passar a solução de ortotungstato numa coluna de resina catiónica fracamente ácida, verificando-se a seguinte reacção:



O efluente da coluna sai a $\text{pH}=3,5$ e obtém-se uma solução de metatungstato de amónio (AMT) que, ao contrário do APT, é muito solúvel em água (61).

A obtenção do AMT por electrodialise foi recentemente descrita (62).

O AMT constitui uma outra via hidrometalúrgica recente, pois dada a sua elevada solubilidade em água e as características ácidas que possui, é um óptimo material para o fabrico de catalizadores e para preparação de produtos químicos à base de tungsténio (63).

Trabalhos recentes russos (64) (65) propõem a recuperação de tungsténio de soluções provenientes da lixiviação alcalina de scheelite por acidificação destas e retenção dos tungstatos por uma coluna de resina permutadora aniónica com uma estrutura macroporosa (resina AV-17-12P). A eluição do tungsténio é depois efectuada com amónia.

Uma hipótese curiosa que merece ser explorada para o caso do tungsténio é apresentada por Yan (66) para a recuperação de urânio de soluções diluídas alcalinas por uma resina aniónica, em que baixando o pH para 6,5, induz a uma determinada precipitação de urânio sobre a resina, facto que faz elevar duas a três vezes a capacidade dessa resina. A eluição é, no caso do urânio, feita por uma solução ácida ou alcalina.

As técnicas de permuta iónica têm tido, até agora, em relação às técnicas de extracção por solventes, as desvantagens de uma cinética desfavorável (8 a 12 horas de contacto na primeira contra 5 a 10 minutos na segunda) e a dificuldade de separação da resina de cristais de paratungstato de amónio que eventualmente se formam na coluna. Esta última desvantagem pode ser ultrapassada quando se usa a técnica do metatungstato (AMT) atrás citada.

A permuta iónica tem porém outras vantagens em relação à extracção com solventes: inexistência de águas residuais contendo solventes orgânicos, não existência de materiais inflamáveis e a não toxicidade das resinas permutadoras (12).

A técnica de permuta iónica em contracorrente contínua (CCIX) que tem sido aplicada para a recuperação hidrometalúrgica do urânio e do ouro (67) pode eventualmente aplicar-se ao tungsténio dado o valor elevado deste metal e por analogia com o que já é praticado na Climax (Colorado, USA) para o molibdénio.

6. Produtos finais de tungsténio

Tungsténio metálico

Obtém-se por redução do WO_3 ou do APT.

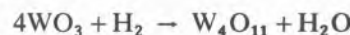
Se o material de partida for o WO_3 de acordo com a reacção:



se R for um metal trivalente. Se for usado cálcio, magnésio ou alumínio como metal redutor, a reacção é suficientemente exotérmica para prosseguir. Se se usar carbono, silício ou hidrogénio, é necessário o fornecimento de calor adicional.

Na prática o uso de hidrogénio é o preferido, dada a elevada pureza do tungsténio que assim se obtém.

A redução pelo hidrogénio efectua-se em três etapas (10):



A rápida remoção da água formada tem grande influência na finura do grão de metal que se obtém.

Se o material de partida for o APT ou se transforma este, por aquecimento na presença de ar, em WO_3 e se procede como anteriormente, ou se reduz com hidrogénio em fornos rotativos aquecidos $850^\circ\text{--}900^\circ\text{C}$ (11).

O tungsténio metálico é usado principalmente para o fabrico de fio para filamento de lâmpadas incandescentes e para o fabrico de carboneto de tungsténio, utilizado para pastilhas de corte em máquinas-ferramenta, peças de desgaste, etc.

Ferrotungsténio

A liga de ferro e tungsténio (Fe-W) chamada ferrotungsténio, é em geral obtida por uma redução metalotérmica do minério concentrado, em forno eléctrico de cadinho, usando o carbono, o silício ou o alumínio como redutores.



O ferrotungsténio é usado para o fabrico de aços ao tungsténio e de super-ligas.

Produtos químicos

Hexacloreto e hexafluoreto de tungsténio (WCl_6 , WF_6)

Pela sua volatilidade usam-se para fazer metalizações por deposição de vapor.

Como estes complexos formam duplas e triplas ligações com o carbono, estão a ser muito utilizados como catalisadores nas indústrias petroquímicas, para operações de hidrocracking, isomerização, reforming, etc.

Heteropoliácidos de tungsténio ($\text{H}_{8-n} \text{X} + n \text{W}_{12}\text{O}_{40}^{-(8-n)}$)

Usados para fabrico de pigmentos orgânicos e catalisadores.

Metatungstato de amónio (AMT)((NH_4)₆ $\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}$, $x\text{H}_2\text{O}$)

Pela sua elevada solubilidade em água e características ácidas é um excelente material de partida para a preparação de catalisadores de álcalis.

Tungstato de cálcio (CaWO_4)

Por se tornar fluorescente quando exposto à radiação ultra-violeta, é usado no fabrico dos fosfros dos tubos de televisão, assim como nos lasers e lâmpadas fluorescentes.

CONCLUSÕES

A **beneficiação** dos minérios até concentrações médias ou elevadas de WO_3 continua a ser feita pelas técnicas físicas clássicas de moagem e separações electro-magnéticas ou electrostáticas, meios densos, mesas e flutuação.

Ocasionais ustulações e lixiviações ligeiras podem usar-se para eliminação de algumas impurezas indesejáveis.

Assim, quase não há técnicas hidrometalúrgicas usadas nesta fase, a não ser nas tentativas que se encontram em cursos de recuperação por via hidrometalúrgica dos finos e resíduos resultantes da concentração dos minérios, com particular incidência no caso da scheelite.

A **extracção** do tungsténio dos seus minérios é feita, na grande maioria dos casos, por processos de lixiviação alcalina em autoclave. Aperfeiçoamentos mecânicos (moinhos de bolas, moinhos centrífugos planetários, ultra-sons, etc.) têm sido sugeridos para melhores rendimentos.

A adição de fluoretos alcalinos ao banho de lixiviação, bem como de outros agentes complexantes (fosfatos, EDTA, oxalatos, etc.), tem sido citada no caso da lixiviação alcalina da scheelite em autoclave.

As técnicas de extracção sob a forma de cloretos e oxicloretos, ou fluoretos e oxifluoretos de tungsténio, têm sido citadas, mas as aplicações são restritas.

Verificam-se cada vez mais aplicações de técnicas hidrometalúrgicas não só a concentrados baixos mas também a resíduos de tratamento ou mesmo directamente a minérios pobres.

A **purificação** das soluções alcalinas de tungsténio é executada por técnicas de precipitações selectivas ou por extracção com solventes.

A **separação** do tungsténio foi durante muito tempo efectuada por precipitação do CaWO_4 das soluções alcalinas, produto este chamado «scheelite sintética».

Contudo, hoje, assiste-se ao grande incremento que se verifica das técnicas de extracção por solventes (LIX) e do uso das resinas permutadoras sólidas.

Pela técnica LIX o tungsténio é extraído por aminas (primárias, secundárias, terciárias, ou quaternárias) e re-extraído para uma solução aquosa por amónia, de modo a obter o APT, produto intermédio hoje largamente usado para a produção do tungsténio metálico.

As resinas permutadoras sólidas têm sido usadas para a recuperação de tungsténio existente em soluções de baixa concentração, ou seja, têm servido como «concentradores».

Uma outra aplicação muito curiosa destas resinas é a do fabrico de AMT, composto altamente solúvel em água, que vai permitir partir para o fabrico de produtos químicos à base de tungsténio.

Para obtenção de **produtos finais** há vias diferentes:

- tungsténio metálico obtém-se por redução pelo hidrogénio do WO_3 ou do APT;
- Produtos químicos, nomeadamente catalisadores, obtêm-se, em geral, a partir de soluções aquosas de AMT;
- ferrotungsténio é obtido por redução metalotérmica do minério concentrado;
- Tungstato de cálcio obtém-se por precipitação de soluções alcalinas (scheelite sintética).

PERSPECTIVAS

No campo da hidrometalurgia do tungsténio podem prever-se algumas tendências na sua evolução.

1. Aumento cada vez maior da via do APT e diminuição da importância dos minérios concentrados. Para isso contribui a possibilidade de lixiviação alcalina de concentrados baixos, seguida de extracção por

solventes, com produção subsequente de APT (68) (69).

2. Logicamente que esta tendência se verificará nas grandes instalações em que se evoluirá para um processo integrado de produção de minério e de produtos intermédios. Na verdade os maiores projectos modernos do mundo ocidental seguiram esse caminho: na Áustria, na Coreia (R.O.K.) e USA (69).

3. Tendência cada vez maior de o processo da extracção por solventes ultrapassar a técnica da decomposição ácida da scheelite concentrada em ácido tungstico e dissolução em amónia do mesmo.

O menor consumo de água e reagentes, a possibilidade de usar um processo contínuo o que permite uma melhor automatização, a constância de qualidade do produto final obtido, a menor poluição do meio ambiente, são alguns dos factores que favorecem a via de obtenção da APT por meio de extracção com solventes (68).

4. Procura na melhoria da economia do processo com a redução do número de operações e tendência para processos totalmente contínuos. O uso de colunas pulsantes proposto por Rumyantsev (24) e a hipótese de vir a aplicar ao tungsténio a técnica CCIX (permuta iónica em contracorrente contínua) (67) são exemplos de tentativas nesse sentido.

5. Embora até agora a técnica de LIX tenha um largo predomínio sobre a das resinas permutadoras sólidas, esta última tem mostrado alguns avanços e é possível que o desenvolvimento de catalisadores à base de tungsténio para a petroquímica, venha dar importância à via do AMT como produto intermédio, no fabrico do qual as resinas permutadoras sólidas têm grande importância.

6. As técnicas de extracção por volatilização sob a forma de hexacloretos ou hexafluoretos de tungsténio podem vir a ser empregadas, quer para revestimentos por deposição de vapor (CVD — Chemical Vapour Deposition) quer para obtenção de tungsténio metal por redução com o hidrogénio.

INVESTIGAÇÃO APLICADA EM CURSO EM PORTUGAL

Nas conclusões de um trabalho apresentado pelo eng. Diogo Costa da Direcção-Geral das Indústrias Química e Metalúrgica ao Seminário Europeu de Tungsténio, em Março de 1982 (70) diz-se:

«Sendo a maior parte da produção nacional de alta qualidade, concentrados de volframite e scheelite de alto teor, subsistiria no entanto a possibilidade de desenvolvimento de concentrados de baixo teor e baixo preço para a alimentação de uma indústria de APT em Portugal, com especial incidência na recuperação de estéreis com teor apreciável de tungsténio. Tal seria o caso do aproveitamento de finos de scheelite até agora desperdiçados, o qual poderia inclusivamente rendibilizar a exploração de numerosas pequenas minas enfrentando sérias dificuldades».

O conhecimento que já tínhamos da situação nacional neste domínio, levou-nos a incluir numa das linhas de investigação do Centro de Engenharia Química

(CEQ) do Porto, alguns temas de investigação relacionados com a indústria do tungsténio.

Sendo o mote deste 7.º Encontro de Química «Investigação e Indústria», pareceu-nos pertinente comunicar quais os temas que o nosso Grupo mantém em estudo, indicando para cada um a razão que nos levou à sua selecção e a situação actual, reservando os pormenores para as publicações técnicas que de cada um resultarão.

1. Lixiviação alcalina ou ácida de resíduos de scheelite com a ajuda de complexantes, para tentar técnicas de «heap-leaching».

A técnica mais usada actualmente na extracção de tungsténio dos seus minérios é, como já foi visto, a de lixiviação com soda em autoclave. Esta técnica exige, por um lado agitação mecânica (agitadores, torres pulsantes, moinhos de bolas ou planetários, ultra-sons, etc.) com a finalidade de destruir a camada de carbonatos de cálcio e sódio que recobrem as partículas no caso da scheelite, e por outro exige aquecimento para melhorar a cinética da reacção.

Esta operação é cara pois para além da grande quantidade de energia necessária, tem sido até hoje impossível (salvo raras tentativas já referidas (24) (67)) conseguir um processo contínuo que pudesse ser automatizado.

Para poder vir a ser economicamente viável uma técnica de extracção, seria interessante que se conseguisse trabalhar à temperatura e pressão ambientes, com pouca ou nenhuma agitação mecânica.

As técnicas de «heap-leaching» recomendadas até hoje para materiais caros (ouro, prata, urânio, etc.) parecem satisfazer aquelas condições.

Para compensar o efeito mecânico da agitação e a ausência de aquecimento pensou-se adicionar aos banhos de lixiviação agentes complexantes quer do tungsténio quer do cálcio, de modo a favorecer uma mais rápida dissolução do tungstato de cálcio.

Iniciaram-se os ensaios com lixivantes alcalinos (Na_2CO_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, etc.) uma vez que o meio alcalino é bastante mais selectivo do que o ácido e menos corrosivo.

Até ao momento foram ensaiados como agentes complexantes, as seguintes substâncias: ácidos tartárico, cítrico, oxálico, gálico, rhaico, malónico, glucónico, EDTA, pirocatecol, sorbitol.

Com alguns deles (ácidos tartárico, cítrico e oxálico) foram feitos ensaios em meio ácido (clorídrico).

Têm-se conseguido com alguns deles, nomeadamente com os ácidos tartárico, cítrico e oxálico em meio ácido, resultados interessantes pois, mesmo sem qualquer agitação, em poucos dias se atingem valores de 50 a 90% de extracção.

2. Primeiras tentativas de lixiviação microbiológica de minérios de scheelite

Uma outra via para tentar conseguir uma lixiviação pouco dispendiosa do tungsténio seria a técnica microbiológica.

Esta técnica tem sido largamente citada e utilizada para minérios de urânio, cobre, níquel, molibdénio, etc.

Os microorganismos frequentemente utilizados são o *Thiobacillus ferrooxidans* e o *Thiobacillus thiooxi-*

dans, particularmente indicados para minérios sulfurados ou com um substracto de enxofre (71).

No caso das scheelites tem sido nossa intenção dedicar mais atenção a microorganismos heterotróficos, que têm sido citados como decompositores de alumínio-silicatos, como, por exemplo, o *Penicillium simplicissimum* e o *Aspergillus niger* (72). Estas espécies desenvolvem-se num substracto de açúcar e libertam ácidos orgânicos como cítrico e oxálico, os quais contribuem para a decomposição das rochas silicatadas por formação de complexos solúveis.

Atendendo a que muitos dos complexos formados pelo tungsténio são com substâncias contendo grupos carboxilo e hidroxilo, será de esperar que estas espécies venham a resultar nesta técnica de lixiviação.

Somente alguns ensaios prévios foram efectuados, não sendo contudo utilizadas espécies bem definidas, mas sim executando, em paralelo, ensaios em que um exemplar era esterilizado e o outro não. Os resultados obtidos são animadores verificando-se substanciais diferenças de lixiviação entre amostras esterilizadas e não esterilizadas.

3. Estudo detalhado de vários parâmetros na extracção do tungsténio por meio de aminas primárias, secundárias, terciárias e quaternárias

Como havia interesse em utilizar a via de extracção por solventes para recuperar o tungsténio lixiviado pelas técnicas descritas nas alíneas anteriores, foi decidido determinar a influência de alguns parâmetros na operação de extracção do tungsténio usando aminas.

Foram usadas aminas primária (Primenol JM-T), secundária (Amberlite LA-2), terciária (Alamina 336) e quaternária (Aliquat 336).

Para cada uma determinou-se a influência do pH da solução aquosa (entre 2 e 12), da concentração dos iões cloreto, sulfato e carbonato, bem como se estabeleceram condições de «stripping» para cada caso.

Está em curso a preparação de um trabalho relatando os resultados obtidos.

4. Técnicas de lixiviação por membrana líquida aplicadas à extracção do tungsténio

A técnica de membrana líquida consiste na dispersão de pequenos glóbulos de óleo e emulsão de água numa terceira fase que contém o material a recuperar. Assim este material a recuperar passa através da película oleosa concentrando-se nas gotículas de água que se encontram no interior dos glóbulos, sendo aí concentrado.

Esta técnica, descrita pela primeira vez por N.N. Li (73), tem sido extensivamente utilizada para a recuperação de urânio, cobre, níquel, crómio, etc., quer de solutos hidrometalúrgicos quer de águas residuais.

Um trabalho recente de Li *et al.* (74) faz uma comparação económica das técnicas de extracção do urânio durante o processo de fabrico de ácido fosfórico, concluindo que a técnica de membrana líquida (LM) é mais económica do que a até agora usada de extracção por solventes (SX).

É nossa intenção iniciar, imediatamente após a conclusão do trabalho sobre as aminas, a aplicação da técnica de LM à extracção do tungsténio existente nas soluções resultantes da lixiviação de resíduos ou concentrados de scheelite de baixo teor.

BIBLIOGRAFIA

- (1) Alcides Pereira, «A Indústria Extractiva em Portugal», Boletim de Minas, Lisboa, Vol. 19, n.º 4, 1983.
- (2) J.M. Leal da Silva, «Perspectivas de Desenvolvimento (em Portugal) das Indústrias Químicas Ligadas aos Recursos Minerais», Comunicação ao Colóquio «Perspectivas de Desenvolvimento da Indústria Química em Portugal», LNETI, Lisboa, Março, 1984.
- (3) Alcides Pereira, elementos projectados quando da «Reunião na DGGM entre as entidades ligadas ao Sector Extractivo e os Órgãos de Tutela», S. Mamede de Infesta, 16 de Dezembro 1983 (citados em (2)).
- (4) P.T. Stafford, «Developments in tungsten supply and demand», Proceedings of the Second International Tungsten Symposium, San Francisco, June 1982, 115.
- (5) Direcção-Geral de Geologia e Minas, «Reunião na DGGM entre as entidades ligadas ao Sector Extractivo e os Órgãos de Tutela», S. Mamede de Infesta, 16 de Dezembro de 1983 (documentação distribuída).
- (6) Rui Reynaud, «Produção e mercado dos minérios de tungsténio portugueses. Principais centros produtores do País», European Tungsten Seminar, Lisboa, 22-24 March 1982.
- (7) Rui Reynaud, «Processamento de minérios tungstíferos. Vias tecnológicas utilizadas», European Tungsten Seminar, Lisboa, 22-24 March 1982.
- (8) S.P. Kiseleva, V.I. Krotova, L.V. Boyakova, A.L. Vyaznikova e L.G. Sadilova, Tsvetn. Met. (1) (1982) 92.
- (9) E. Lassner, «Effect of Flotation Reagents on Autoclave Soda Ammonium Paratungstate Process», Proceedings of Extractive Metallurgy of Refractory Metals Symposium, 110th AIME Annual Meeting, Chicago, February 22-26, 1981.
- (10) Stephen W.H. Yih e Chun T. Wang, «Tungsten. Sources, Metallurgy, Properties, and Applications», Plenum Press, New York, 1979.
- (11) M. Shamsuddin e H.Y. Sohn, «Extractive Metallurgy of Tungsten», Proceedings of Extractive Metallurgy of Refractory Metals Symposium, 110th AIME Annual Meeting, Chicago, Illinois, February 22-26, 1981.
- (12) A.N. Zelikman, «Trends of hydrometallurgical processing of tungsten concentrates», Tsvetn. Met., Part 3 (1983) 51.
- (13) K. Osseo-Asare, Met. Trans. B — Process Met. 13B (1982) 555.
- (14) L.R. Quatrini et al., U.S. Patents 4353878, 4353879, 4353880 e 4353881 (1982).
- (15) A.L. Shul'ts e E.L. Glekel', «Hydrometallurgy of Non-Ferrous and Rare Metals», Academy of Sciences of Uzbek, SSR Institute of Chemistry, Freund Publishing House, Tel-Aviv, 1980 (pg. 71).
- (16) E.L. Glekel', idem, pg. 84; A.A. Shul'ts e A.L. Karimova, idem, pg. 87.
- (17) I.N. Maslennitskii, Tsvetn. Met. n.º (4-5) (1939) 140.
- (18) I.N. Maslennitskii e P.M. Perlov, Proceedings 5th International Mineral Processing Congress, Group VII, p. 839, Pergamon Press, New York, 1960.
- (19) A.N. Zelikman e N.N. Rakova, Tsvetn. Met., 7(3) (1966) 64.
- (20) P.B. Queneau e S.R.B. Cooke, TMS-AIME 245 (1969) 2451.
- (21) P.B. Queneau, D.K. Huggins e L.W. Beckstead, «Soda Ash Digestion of Scheelite Concentrates», Proceedings of Extractive Metallurgy of Refractory Metals Symposium, 110th AIME Annual Meeting, Chicago, February 22-26, 1981.
- (22) P.B. Queneau et al., U.S. Patents 4311679, 4313914, 4320095, 4320096, 4325919, 4351808 (1982) e 4397821 (1983).
- (23) A.D. Pogorely, G.M. Tych, V.B. Levich, V. Kh. Kumakhov e T. Sh. Agnokov, Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Tsvet. Metal. (1) (1982) 16.
- (24) V.K. Rumyantsev, Nauchn. Tr., Vses. Nauchno-Issled. Proekt. Inst. Tugoplavkikn Met. Tverd. Splavov, 23, (1981) 10.
- (25) A.I. Bellingham, R.J. Murray e D.E. Collier, «The Application of Continuous Processing to the Manufacture of Artificial Scheelite at King Island», Proceedings 3rd International Symposium on Hydrometallurgy at the 112th AIME Annual Meeting, Atlanta, Georgia, March 6-10, 1983.
- (26) A.N. Zelikman e G.A. Meerson, Metallurgiya Redkikh Metallov, Cap. I, Metallurgiya, Moscow (1973).
- (27) E.G. Avvakymov, «Métodos Mecânicos de Activação dos Processos Químicos», Novosibirsk: Ciencia (Nauka) (1979) 250.
- (28) N. Yamasaki, S. Kanahara, K. Yanagisawa e K. Matsuoka, Nippon Kagaku Kaishi, (4) (1982) 595.
- (29) A.E. Raddatz, J.M. Gomes, J.J. Sjöberg e M.M. Wong, Rep. Invest. — U.S. Bur. Mines, RI-8720 (1982).
- (30) A.N. Zelikman, T. Ch. Agonov e N.N. Rakova, «Processos Hidrometalúrgicos e com Cloro na Produção de Metais Raros», Metalurgia (1972) 8 (citado na Ref. 12).
- (31) A.N. Zelikman, N.N. Rakova e Fam Kim Diri, Metais Não Ferrosos, 3 (1982) 53 (citado em Ref. 12).
- (32) J.S. Fox, Canad. Patent 993660 (1976).
- (33) A.E. Newkirk, Canad. Patent 978369 (1975).
- (34) J.L. Detienne, R. Houot, E. Larribau e D. Vestier, Dev. Miner. Process. 1979 (Publ. 1981).
- (35) C.M. Payne, New Zealand J. Sci., 12 (1969) 13.
- (36) R.E. Marshall, Proc. Australas. Inst. Min. Metall., 287 (1983) 47.
- (37) N.A. Sedova e G.A. Lukomskaya, Nauch. Tr. Sredneaz. N.-i.i Proekt. In-t Tsvet. Metallurgii, (24) (1980) 143.
- (38) H.P. Kasserra, Canad. Pat. 1093828, 1981.
- (39) A.W. Henderson, S.C. Rhoads e R.R. Brown, U.S. Bureau of Mines, RI-6612 (1965).
- (40) A.W. Henderson, D.H. Yee e F.E. Block, U.S. Bureau of Mines, RI-7152 (1968).
- (41) M.A. Mikhailov, G.A. Yagodin, D.G. Epov, E.G. Rakov, E.I. Mel'nichenko, N.A. Veleshko, E.G. Yppolitov, USSR SU 1036683 (1983).
- (42) T.K. Kim e M.B. Mac Innis, «Separation of Molybdenum from Tungsten by Solvent Extraction of Alkali Tungstate Solutions», Proceedings of Extractive Metallurgy of Refractory Metals Symposium, 110th AIME Annual Meeting, Chicago, Illinois, February 22-26, 1981.
- (43) T.K. Kim, R.W. Mooney e V. Chiola, Separation Sci., 3 (5) (1968) 467.
- (44) H.B. Pietsch, «The Application of Solvent Extraction for Tungsten, Molybdenum and Rhenium», Proceedings of Ion Exchange and Solvent Extraction Symposium, Oslo, 1982.
- (45) S. Natansohn e S.R. Su, US Patent 4279870, 1981.
- (46) S. Natansohn e S.R. Su, US Patent 4287159, 1981.
- (47) L.W. Beckstead e D.K. Huggins, US Patent 4328190, 1982.
- (48) C.W. Boyer, J.N. Christini e M.C. Vogt, US Patent 4360503, 1982.
- (49) M.B. Mac Innis, R.P. Mc Clintic e T.K. Kim, US Patent 4360502, 1982.
- (50) T.K. Kim, M.B. Mac Innis, M.C. Vogt e R.P. Mc Clintic, US Patent 4369165 e 4374099, 1983.
- (51) T.K. Kim, J.E. Ritsko, M.B. Mac Innis e M.C. Vogt, US Patent 4379126, 1983.
- (52) M.A. Petrov, N.N. Maslennitskii e A.D. Davydova, Enriquecimento de Minérios, (1) (1974) 13 (citado em Ref. 12).
- (53) L.D. Skrylev, I.I. Seufulina, A.N. Purich e S.K. Babinets, Ukrainskii Khimicheskii Zhurnal, 48 (9) (1982) 909.
- (54) V.A. Sidorov e A.M. Gol'damn, Soversh. Tekhn. i Tekhnol. Pererab. Mineral. Syr'ya, M. (1982) 195.
- (55) P.B. Altringer, P.T. Brooks e W.A. Mc Kinney, Sep. Sci. Technol., 16 (9) (1981) 1053.
- (56) P.B. Altringer, W.N. Marchant, R.O. Dannenberg e P.T. Brooks, Bu Mines RI-8315 (1978) 15 pp.
- (57) N.W. Coulson, US Patent 4279869, 1981.
- (58) W.N. Marchant e P.T. Brooks, US Patent 4180628, 1979.
- (59) S.R. Borrowman e P.B. Altringer, US Patent 4241028, 1980.
- (60) S. Natansohn e S.R. Su, US Patent 4278643, 1981.
- (61) M.B. Mac Innis e T.K. Kim, J. Chem. Tech. Biotechnol., 29 (1979) 225.
- (62) D.E. Collier, C.J. Couch e D.N. Hingle, Hydrometallurgy 81, Proc. Soc. Chem. Ind. Symposium, Univ. Manchester, June/July 1981.
- (63) M.B. Mac Innis, Proceedings of the Second International Tungsten Symposium, San Francisco, June 1-5, 1982.
- (64) A. Yu. Dadabaev, M.A. Milusheva, E.G. Tarasova, D.I. Zacharchevnyi e N.N. Zebold'd, Kompleksn. Ispol'z. Miner. Syr'ya, (8) (1983) 30.
- (65) A. Yu. Dadabaev, M.A. Milusheva, D.I. Zacharchevnyi e M.P. Kovaleva, Kompleksn. Ispol'z. Miner. Syr'ya, (9) (1983) 30.
- (66) T.Y. Yan, AIChE Symposium Series, vol. 19, n.º 230 (1983) 36.
- (67) I.R. Higgins, AIChE Symposium Series, vol. 78 n.º 216 (1982) 143.
- (68) H.L. Schmidt, European Tungsten Seminar, Lisboa, 22-24 March 1982.
- (69) W.T. Belous, Proceedings of the Second International Tungsten Symposium, San Francisco, June 1982, pg. 164.
- (70) D. Costa, «Alguns aspectos da problemática do desenvolvimento da metalurgia do tungsténio em Portugal», European Tungsten Seminar, Lisboa, 22-24 March 1982.
- (71) A.E. Torma e K. Bosecker, «Bacterial Leaching», Progress in Industrial Microbiology, vol. 16 (1982) 77. Ed. M.I. Bull, Elsevier, Amsterdam.
- (72) A.P. Mehta, A.E. Torma e L.E. Murr, Biotechnology and Bioengineering, vol. XXI (1979) 875. John Wiley & Sons Inc.
- (73) N.N. Li, US Patent 3410794 (1968).
- (74) H.C. Hayworth, W.S. Ho, W.A. Burns, Jr. e N.N. Li, Sep. Science and Technol., 18 (6) (1983) 493.