

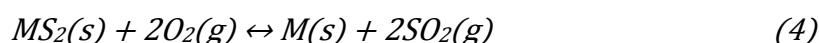
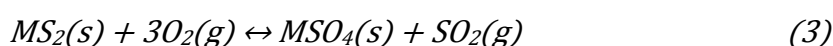
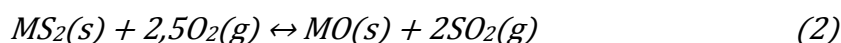
## 2

### Fundamentação teórica

Industrialmente, os sulfetos minerais se apresentam como as principais fontes de matéria-prima empregada nos processos de obtenção de metais não-ferrosos, conforme descrito por Gill (1988)<sup>[10]</sup>. Todavia, por não serem facilmente submetidos às técnicas de redução mais comuns, é necessária a implementação de uma etapa de conversão desses minerais em produtos intermediários cujo tratamento químico seja economicamente mais viável.

Nesse sentido, os sulfetos são, normalmente, reagidos em uma atmosfera oxidante a fim de obter um produto na sua forma oxidada, uma vez que esses compostos tendem a ser mais sensíveis aos processos de redução na presença de carbono. Entretanto, segundo descrito na literatura<sup>[5]</sup>, é possível favorecer a formação de outras espécies a partir da mudança de determinadas condições operacionais implementadas nos fornos de ustulação.

Desta forma, partindo-se de um mesmo sulfeto, pode se viabilizar a formação de óxidos, sulfatos, sulfetos menores e até mesmo metais, variando-se apenas condições como temperatura e composição química da atmosfera reinante. Tal característica desses sistemas reacionais pode ser observada nas reações a seguir:



Dentro desse contexto, a fim de se identificar com maior precisão as condições operacionais necessárias para a obtenção de um ou mais produtos específicos, podem ser realizadas previsões teóricas do comportamento reacional desse sistema por meio de algumas ferramentas termodinâmicas, tais como:

avaliações de energia livre, diagramas de predominância e de distribuição de espécies no equilíbrio. De forma complementar, também podem ser feitos estudos do efeito de certas características marcantes dos sistemas envolvendo sulfetos metálicos reagidos na presença de  $O_2(g)$ , particularmente a exotermicidade das reações de oxidação e a identificação da temperatura de ignição desses compostos.

Por conseguinte, o presente capítulo tem o seu propósito relacionado com a condução do estudo acerca do comportamento termoquímico dos sulfetos metálicos em reações de ustulação na presença de oxigênio, incluindo avaliações específicas relacionadas com os sulfetos de cobre e ferro, a fim de se identificar as condições que viabilizem a obtenção seletiva de  $CuSO_4$  e  $Fe_2O_3$ .

## 2.1. Exotermicidade das reações de ustulação

Uma importante característica dos sistemas reacionais envolvendo sulfetos metálicos em processos conduzidos em atmosferas oxidantes está relacionada com a exotermicidade dessas reações. Brocchi *et al.* (2011)<sup>[11]</sup> apresentaram o histograma ilustrado na Figura 1 onde o calor liberado por distintas reações de oxidação de sulfetos metálicos é exposto de forma comparativa.

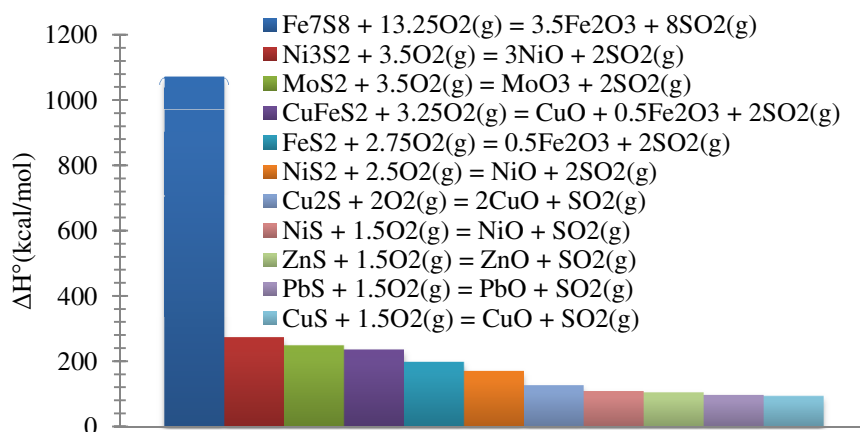


Figura 1 – Histograma da exotermicidade das reações de ustulação de alguns sulfetos metálicos<sup>[11]</sup>

Dentre os sulfetos apresentados, verifica-se que a pirrotita ( $Fe_7S_8$ ) se apresenta como aquele que libera mais calor quando ustulado na presença de oxigênio. Tal fato pode ser explicado pela maior quantidade de átomos de enxofre

contidos na sua estrutura cristalina que, por conseguinte, está relacionado com uma maior liberação de  $\text{SO}_2(\text{g})$  ao final da reação. No que diz respeito aos demais sulfetos, observa-se que da menor liberação de energia ( $\text{CuS}$ ) para a segunda maior ( $\text{Ni}_3\text{S}_2$ ), pode-se ter um acréscimo de até 150% no calor liberado. A título de ilustração, estes valores podem ser comparados, em termos de  $\Delta H^\circ$ , com a energia oriunda de reações reconhecidas por uma marcante exotermicidade, tais como as de combustão do  $\text{CH}_4(\text{g})$ , 191 kcal/mol, e de aluminotermia do  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 203 kcal/mol.

No contexto da ustulação da calcopirita, verifica-se que os sulfetos de cobre se encontram entre os minerais que liberam uma menor quantidade de energia ( $\Delta H^\circ < 150$  kcal/mol) ao passo que os sulfetos de ferro se encontram na parcela que viabiliza a maior quantidade de calor nesses processos ( $\Delta H^\circ \geq 200$  kcal/mol). É possível notar no histograma que a calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ) se encontra na faixa de  $\Delta H^\circ$  correspondente aos sulfetos que despreendem uma grande quantidade de energia quando ustulados na presença de oxigênio.

Verifica-se, portanto, que tal característica justifica a utilização de sulfetos, como  $\text{Fe}_7\text{S}_8$  e  $\text{FeS}_2$ , a fim de gerar uma fonte de calor interna em alguns processos industriais (ex: conversão do mate). Por outro lado, essa particularidade também explica a necessidade de cuidados especiais durante a ustulação, a fim de evitar fusões indesejadas das cargas sólidas assim como danos físicos aos refratários e até mesmo aos próprios reatores onde são conduzidas essas reações.

### **2.1.1. Balanço térmico da ustulação da calcopirita**

Nesse sentido, foi elaborado um balanço de massa e energia a fim de estudar o efeito de um conjunto de variáveis operacionais sobre a temperatura interna de um forno ustulando um concentrado de calcopirita<sup>[12]</sup>. Esse estudo foi conduzido a partir de cálculos envolvendo o somatório das variações de entalpia presentes nesse processo, tais como: o calor liberado pela reação a 25°C, o resfriamento do concentrado ou dos reagentes gasosos da temperatura inicial até a de referência assim como o respectivo aquecimento dos produtos gerados, e reagentes em excesso, até a temperatura final do sistema.

A primeira avaliação, ilustrada na Figura 2, estudou essencialmente o efeito da quantidade de ar supostamente disponibilizada sobre a temperatura interna do forno, segundo as condições iniciais apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 – Condições operacionais empregadas na avaliação do excesso de ar

<b>Base de cálculo</b>	<b>500 kg</b>
<b>Perda Térmica</b>	<b>25 %</b>
Sem pré-aquecimento dos sólidos (Temperatura Ambiente; T = 25°C)	
Sem pré-aquecimento dos gases (Temperatura Ambiente; T = 25°C)	
Sem enriquecimento com O <sub>2</sub> (g) (21% de O <sub>2</sub> (g) no Ar)	

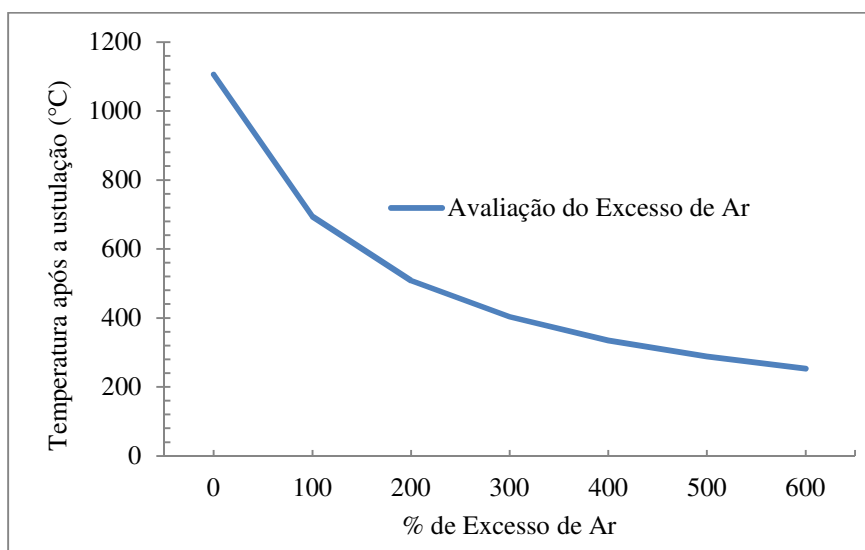


Figura 2 – Avaliação do excesso de ar disponibilizado sobre a temperatura

Observa-se que um aumento da oferta de ar proporciona uma importante diminuição na temperatura após a ustulação da calcopirita. É possível notar que na proporção estequiométrica o sistema pode alcançar temperaturas superiores a de fusão desse mineral (950°C) podendo assim gerar fusões na carga sólida.

Tal característica energética pode ser associada ao balanço de massa, visto que um maior número de moles de N<sub>2</sub>(g) e O<sub>2</sub>(g) deverão ser levados da temperatura de referência até a temperatura final do sistema. É possível notar

ainda que o  $N_2(g)$ , em especial, sequestra uma maior quantidade de calor gerado pela reação de ustulação ( $\Delta H^\circ_{N_2(g)} \approx 7 \cdot \Delta H^\circ_{O_2(g)}$ , para um excesso de 100% de ar).

Outra avaliação realizada diz respeito ao efeito do enriquecimento da mistura gasosa com oxigênio alterando a proporção entre  $N_2(g)$  e  $O_2(g)$  presentes no interior do forno no momento da reação. A Figura 3 apresenta os resultados obtidos quando consideradas as condições operacionais iniciais disponibilizadas na Tabela 2.

Tabela 2 – Condições operacionais empregadas na avaliação efeito do enriquecimento da mistura gasosa com  $O_2(g)$

<b>Base de cálculo</b>	<b>500 kg</b>
<b>Perda Térmica</b>	<b>25%</b>
<b>Excesso de Ar</b>	<b>100%</b>
Sem pré-aquecimento dos sólidos (Temperatura Ambiente; $T = 25^\circ C$ )	
Sem pré-aquecimento dos gases (Temperatura Ambiente; $T = 25^\circ C$ )	

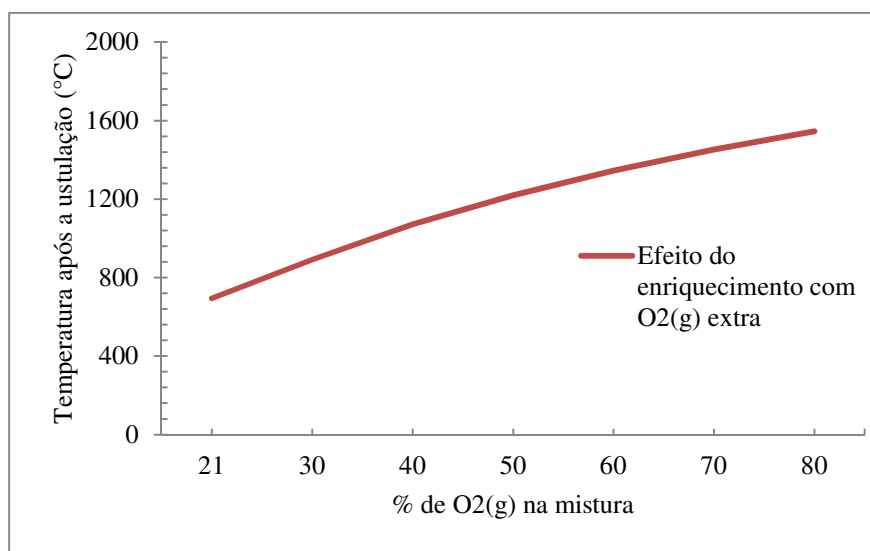


Figura 3 – Avaliação do efeito do enriquecimento da mistura gasosa com  $O_2(g)$  sobre a temperatura

Verifica-se que o enriquecimento da mistura causa um respectivo aumento de temperatura no interior do forno. Tendo em vista que a base de cálculo é mantida fixa, conclui-se que não há mudança na quantidade de  $O_2(g)$  necessária

para conduzir a ustulação. Assim sendo, esse efeito pode ser explicado pela mudança na proporção entre o número moles de  $N_2(g)$  e  $O_2(g)$ . Desta forma, misturas mais ricas em  $O_2(g)$  sequestram uma menor quantidade de calor, visto que uma menor quantidade de  $N_2(g)$  está disponível no sistema para roubar parte da energia gerada pela reação.

A etapa subsequente do estudo do balanço de massa e energia investigou o efeito de um possível pré-aquecimento do concentrado. As consequências oriundas das condições apresentadas na Tabela 3 sobre a temperatura podem ser observadas na Figura 4.

Tabela 3 – Condições operacionais empregadas na avaliação das implicações do pré-aquecimento do concentrado alimentado no forno

<b>Base de cálculo</b>	<b>500 kg</b>
<b>Perda Térmica</b>	<b>25%</b>
<b>Excesso de Ar</b>	<b>100%</b>
Sem pré-aquecimento dos gases (Temperatura Ambiente; $T = 25^\circ\text{C}$ )	
Sem enriquecimento com $O_2(g)$ (21% de $O_2(g)$ no Ar)	

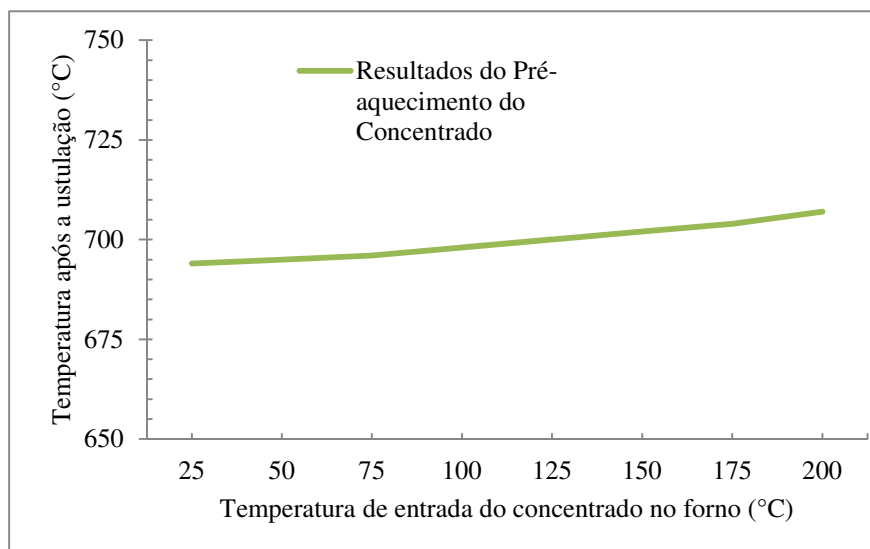


Figura 4 – Avaliação das implicações do pré-aquecimento do concentrado alimentado no forno sobre a temperatura

Verifica-se que o pré-aquecimento do concentrado proporciona um aumento suave de temperatura no interior do forno após a ustulação. Esse ligeiro aumento pode estar relacionado com a baixa entalpia resultante desse pré-aquecimento frente à quantidade de energia liberada ao longo da reação de oxidação da calcopirita, pelo menos 170 vezes maior do que a de um concentrado previamente aquecido até 100°C. Desse modo, é possível afirmar que o pré-aquecimento dos sólidos alimentados nos fornos de ustulação possui pouca influência sobre a temperatura final do processo.

Da mesma forma, foi avaliado na Figura 5 o efeito de um aquecimento prévio da mistura gasosa [ $N_2(g)$ ,  $O_2(g)$  ou  $O_2(g)$  de enriquecimento], antes do sopro no forno, sob as condições operacionais apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4 – Condições operacionais empregadas na avaliação das consequências do pré-aquecimento da mistura gasosa contida no sopro do forno de ustulação

<b>Base de cálculo</b>	<b>500 kg</b>
<b>Perda Térmica</b>	<b>25 %</b>
<b>Excesso de Ar</b>	<b>100 %</b>
Sem pré-aquecimento dos sólidos (Temperatura Ambiente; T = 25°C)	
Sem enriquecimento com $O_2(g)$	

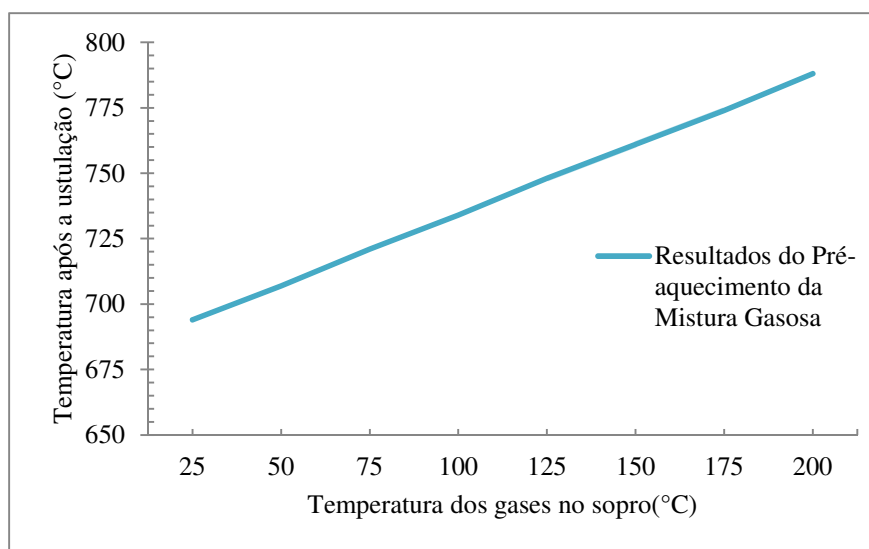


Figura 5 – Avaliação das consequências do pré-aquecimento da mistura gasosa contida no sopro do forno de ustulação sobre a temperatura

Nota-se, claramente, que o pré-aquecimento da mistura gasosa possui um efeito mais marcante do que o associado aos materiais sólidos, uma vez que são obtidos valores mais elevados de temperaturas. Tal fato pode ser explicado pelo menor número de moles de materiais sólidos em comparação com os gases contidos no sopro, pelo menos 12 vezes menor. Desta forma, a energia oriunda da entalpia relacionada com o pré-aquecimento dos gases não é tão menor do que àquela liberada pela ustulação, apenas 15 vezes menor.

## 2.2. Temperatura de ignição dos sulfetos em reações de ustulação

Outro aspecto relevante das reações de ustulação na presença do oxigênio está relacionado ao modo com que elas se iniciam, já que os sulfetos requerem uma temperatura de ignição específica. Essa, por sua vez, varia para cada composto segundo condições específicas, particularmente a granulometria e o teor de enxofre contido no mineral. A Tabela 5 apresenta, de forma concisa, algumas temperaturas de ignição associadas a certos sulfetos minerais.



Tabela 5 – Temperaturas de ignição de alguns sulfetos

Mineral	Fórmula	T <sub>ignição</sub> (°C) → f(Granulometria)	
		≈ 1mm	> 2mm
Pirita	FeS <sub>2</sub>	325	472
Calcocita	Cu <sub>2</sub> S	430	679
Galena	PbS	554	347
Esfarelita	ZnS	647	810

É possível identificar que, para tamanhos de partícula da ordem de 1 mm, o Cu<sub>2</sub>S entra em ignição a 430°C enquanto o FeS<sub>2</sub> tem o início da sua combustão a 325°C. Tal fato sugere uma expectativa de temperatura de ignição para o CuFeS<sub>2</sub> nessa faixa de temperaturas, para esse tamanho médio de partícula. Por outro lado, no que se refere ao efeito da granulometria, percebe-se que esta temperatura é sempre mais baixa para materiais mais finos, o que está diretamente associado com a maior área superficial em o contato com o O<sub>2</sub>(g). Tal característica pode ser observada com mais clareza na Figura 6, apresentada por Dunn (1997)<sup>[13]</sup>

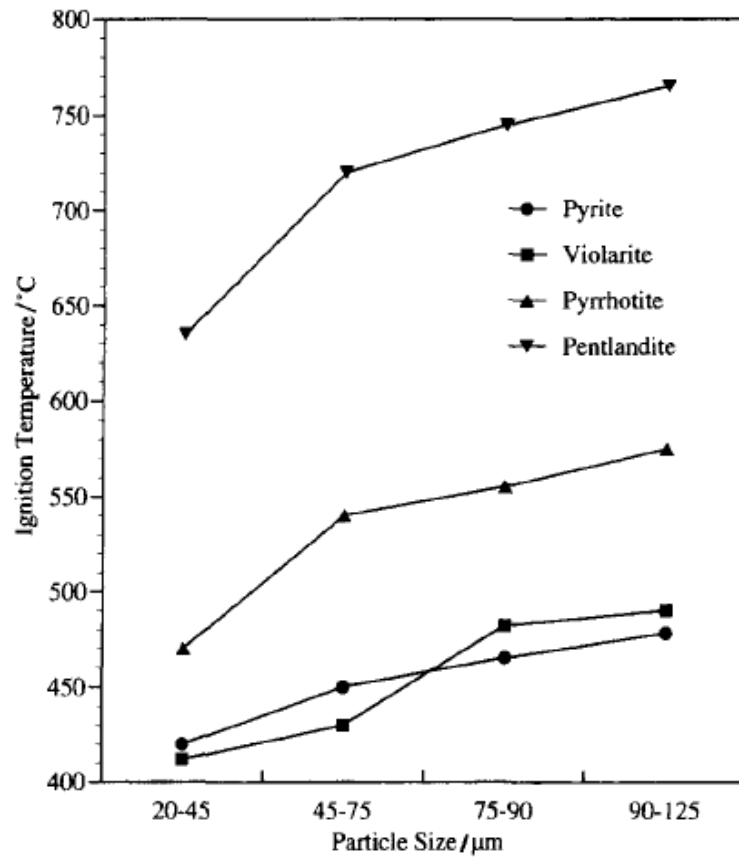


Figura 6 – Efeito da granulometria na temperatura de ignição<sup>[13]</sup>

Outro aspecto relevante, associado com a temperatura de ignição dos sulfetos, é a composição química, visto que existe uma relação inversa entre a quantidade de átomos de enxofre presente na estrutura cristalina do mineral e o início da ignição, conforme pode ser observado na Figura 7 oriunda do trabalho de Dunn (1992)<sup>[14]</sup> avaliando diferentes estequiometrias da pirrotita ( $\text{Fe}_{(1-x)}\text{S}$ ).

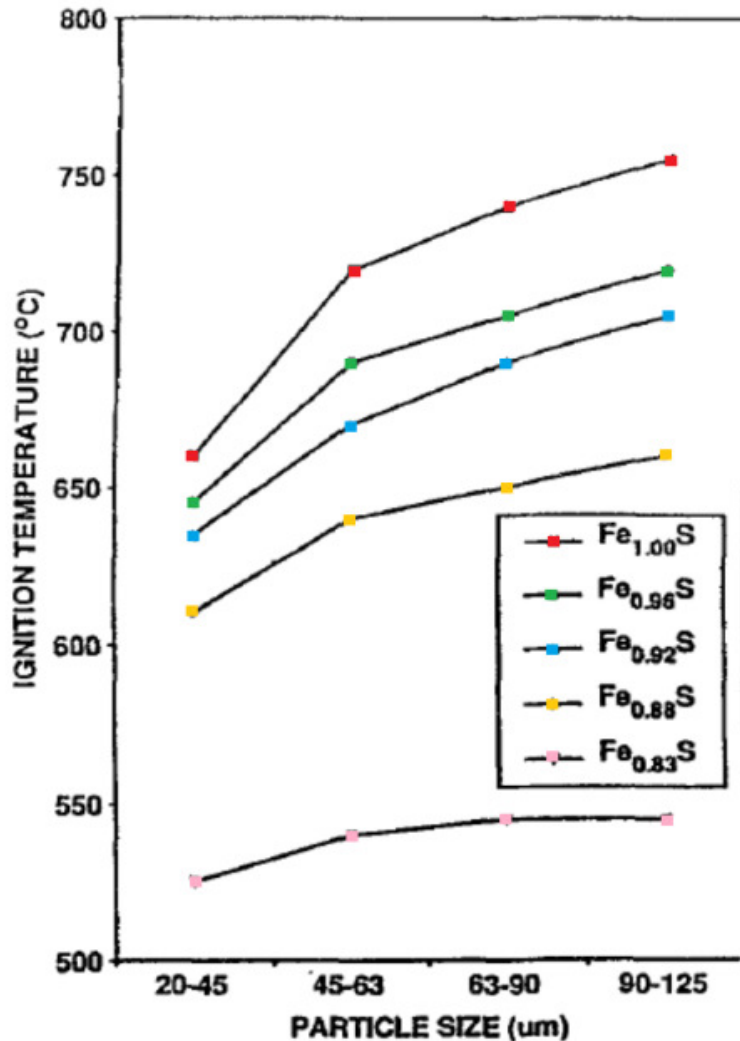


Figura 7 – Efeito da estequiometria na temperatura de ignição<sup>[14]</sup>

Verifica-se que existe um aumento de reatividade para as estequiometrias mais ricas em enxofre, uma vez que estas apresentam uma menor temperatura de ignição. É válido mencionar que esse comportamento sobrepõe, de certa forma, o efeito da granulometria, nas diferentes estequiometrias apresentadas.

### 2.3. Apreciação termodinâmica do sistema reacional

Essa seção da fundamentação teórica se dedica à apresentação e utilização das ferramentas termodinâmicas, normalmente, empregadas para a avaliação das tendências dos diferentes sistemas reacionais. Seu objetivo, por sua vez, está relacionado com a determinação das condições operacionais em que a seletividade

desejada,  $\text{CuSO}_4$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , é viável. Assim sendo, foi dado prosseguimento à pesquisa incorporando a esta os resultados oriundos de um software de cálculos termodinâmicos específicos<sup>[15]</sup>.

### 2.3.1. Avaliação da energia livre

Uma abordagem bastante utilizada no processo de identificação das condições termodinâmicas mais favoráveis se dá através de uma avaliação da Variação da Energia Livre de Gibbs ( $\Delta G$ ) a partir das equações abaixo, conforme descrito por Adamian e Almendra (2002)<sup>[16]</sup>:

$$\Delta G = -RT \ln K_{eq} + RT \ln Q \quad (5)$$

A primeira parcela dessa reação é responsável pela variação dessa energia quando os reagentes e produtos se encontram em seus estados padrão e, por isso, é denominada Variação da Energia Livre Padrão de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ). Por outro lado, o segundo termo está relacionado com a existência de uma condição imposta, em termos de composição química, no interior dos reatores. Desta forma, dependendo dos valores da Constante de Equilíbrio ( $K_{eq}$ ) e do Quociente Reacional ( $Q$ ) é possível deslocar o equilíbrio final de uma determinada reação em direção ao lado termodinamicamente menos favorável. Por conseguinte, existem três condições termodinâmicas possíveis no processamento de uma determinada reação, conforme pode ser observado a seguir.

- $\Delta G = 0$ : Sistema em equilíbrio;

$$\Delta G^\circ = RT \ln Q \rightarrow Q = K_{eq} \quad (6)$$

- $\Delta G < 0$ : Reação termodinamicamente possível no sentido direto;

$$\Delta G^\circ + RT \ln Q < 0 \rightarrow Q < K_{eq} \quad (7)$$

- $\Delta G > 0$ : Reação termodinamicamente impossível no sentido direto.

$$\Delta G^\circ + RT \ln Q > 0 \rightarrow Q > K_{eq} \quad (8)$$

Todavia, tal mecanismo de manipulação da condição final do equilíbrio só é operacionalmente viável para valores de Constante de Equilíbrio entre  $10^{-3}$  e  $10^{+3}$ . Essa restrição está relacionada com a impossibilidade de implementação de

concentrações e/ou pressões parciais inviáveis, do ponto de vista operacional, uma vez que não é possível disponibilizar a presença de um único constituinte reacional em detrimento de outro.

### 2.3.1.1. Formação e estabilidade de sulfetos metálicos

Dentro desse contexto, Ellingham e Dannat (1948)<sup>[17]</sup> apresentaram uma importante ferramenta para investigação acerca da formação e estabilidade de compostos a partir de uma construção gráfica. Essa ferramenta, conhecida como Diagrama de Ellingham, relaciona a Variação da Energia Livre Padrão de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ) com a temperatura e pode ser usado em distintos sistemas reacionais. A Figura 8, apresentada por Evans (1991)<sup>[18]</sup>, ilustra esse instrumento no que diz respeito à formação de sulfetos na presença de  $S_2(g)$ .

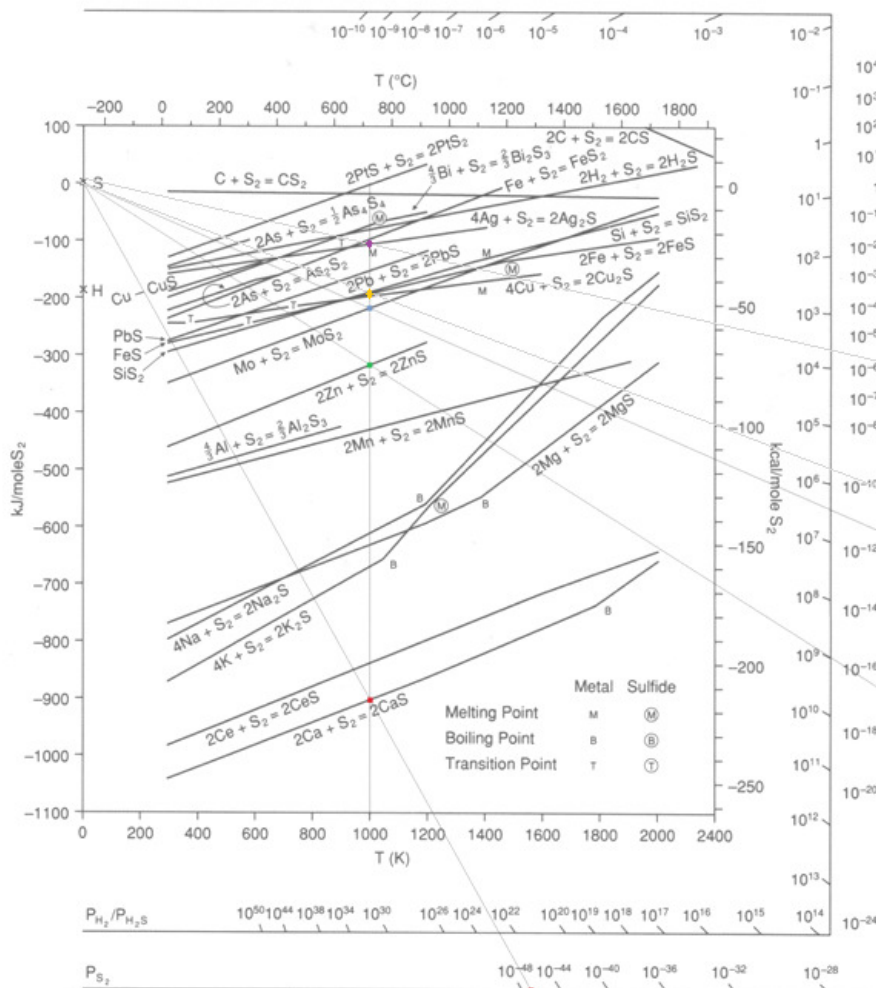


Figura 8 – Diagrama de Ellingham para a formação de sulfetos<sup>[18]</sup>

Pelo diagrama é possível observar quais os elementos mais sensíveis à presença do enxofre assim como os sulfetos mais estáveis. Assim sendo, verifica-se que metais como Pt e Bi se encontram entre os elementos menos reativos enquanto outros, como Ca e Ce, possuem uma nítida tendência a se manterem estáveis na forma de sulfetos.

A escala de  $S_2(g)$  incorporada ao diagrama também reforça essa afirmação, uma vez que os metais mais ávidos pelo enxofre necessitam de pressões parciais mais diminutas para formar sulfetos (ex:  $CaS$  a 1000K;  $pS_2(g) \approx 10^{-47}$ ) ao passo que os elementos menos reativos necessitam de valores maiores de pressão para reagir (ex:  $MoS_2$  a 1000K;  $pS_2(g) \approx 10^{-11}$ ).

No que diz respeito aos sulfetos de cobre ( $CuS$ ) e ferro ( $FeS$ ), constituintes básicos da calcopirita ( $CuFeS_2$ ), verifica-se que ambos os compostos se encontram na região superior do diagrama o que, por sua vez, caracteriza uma baixa estabilidade desses elementos na forma sulfetada (ex:  $CuS$  a 1000K;  $pS_2(g) \approx 10^{-6}$  e  $FeS$  a 1000K;  $pS_2(g) \approx 10^{-10}$ ).

Como consequência geral dessa maior afinidade de alguns elementos pelo enxofre, torna-se possível a implementação de reações seletivas, capazes de viabilizar separações de interesse, seja em etapas intermediárias (ex: formação do mate), como nos estágios finais (ex: refino), de uma rota de extração metálica.

### **2.3.1.2. Estudo da reação de ustulação da calcopirita**

A ustulação da calcopirita em atmosfera oxidantes pode ser avaliada por meio de uma avaliação da Variação da Energia Livre Padrão de Gibbs das possíveis reações envolvidas nos sistemas reacionais  $Cu-S-O$  e  $Fe-S-O$ .

#### **2.3.1.2.1. Ustulação do Sulfeto de Cobre (CuS)**

Nesse sentido, a Figura 9 apresenta a Variação da Energia Livre Padrão de Gibbs em função da temperatura para as seguintes reações envolvendo o sulfeto de cobre:

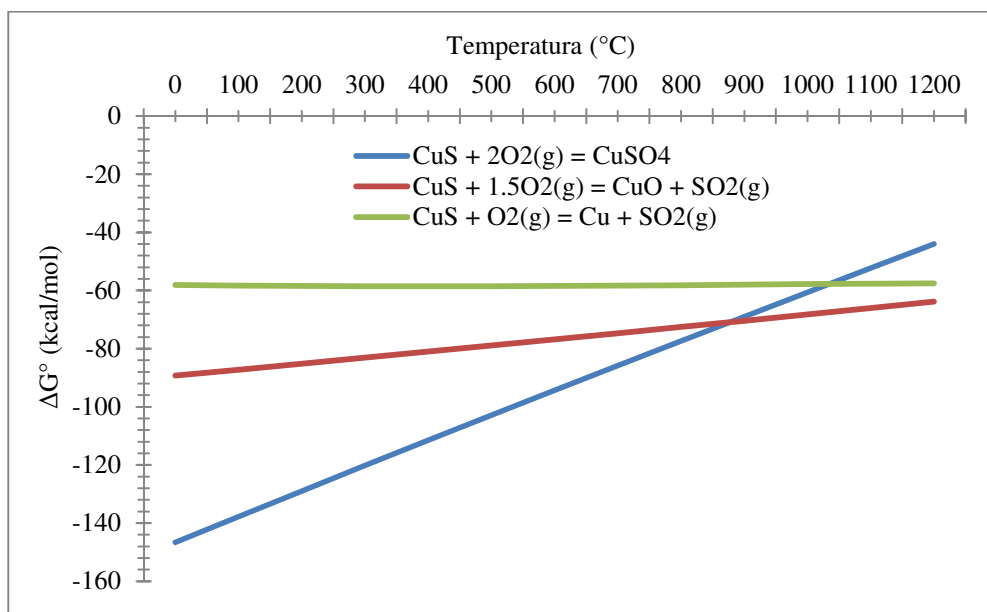
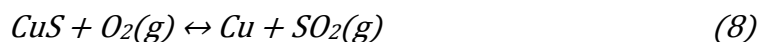
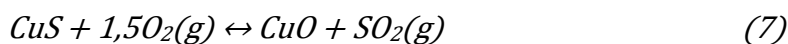


Figura 9 –  $\Delta G^\circ$  das reações de ustulação de CuS na presença de  $\text{O}_2(\text{g})$

Através do gráfico, observa-se que todas as reações possuem uma tendência termodinâmica favorável na faixa de temperaturas estudada. Identifica-se que a formação do  $\text{CuSO}_4$  pode ser entendida como preferencial em relação à do  $\text{CuO}$  até cerca de  $850^\circ\text{C}$ , devido à menor Variação da Energia Livre Padrão de Gibbs nesse intervalo. Por outro lado, para temperaturas superiores a esta se observa uma tendência à maior estabilidade termodinâmica do óxido em relação ao sulfato.

### 2.3.1.2.2. Ustulação do Sulfeto de Ferro (FeS)

De forma semelhante, a Figura 10 ilustra a Variação da Energia Livre Padrão de Gibbs com a temperatura, para as seguintes reações contendo sulfeto de ferro:

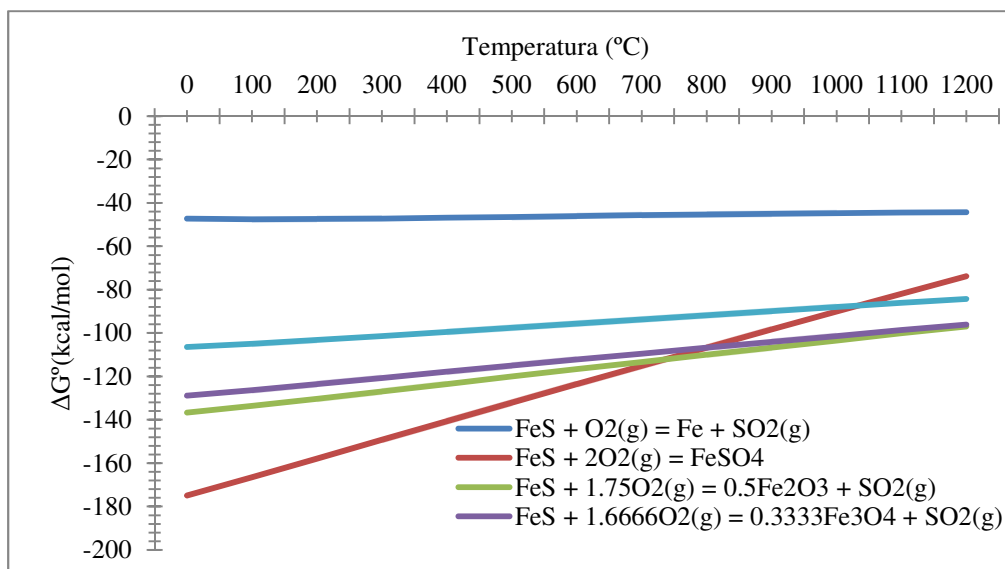
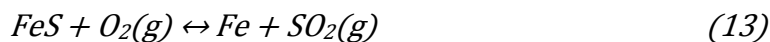
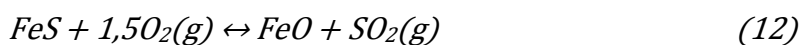
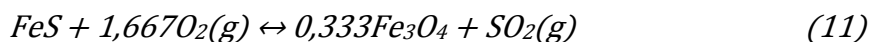
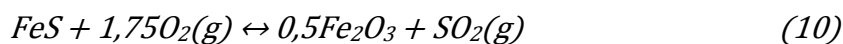


Figura 10 –  $\Delta G^\circ$  das reações de ustulação de FeS na presença de  $\text{O}_2(\text{g})$

É interessante observar que, assim como no caso do cobre, a ustulação do FeS em temperaturas mais baixas (menores que  $750^\circ\text{C}$ ) favorece a formação de sulfatos, da mesma forma que em altas temperaturas existe uma tendência termodinâmica mais favorável à formação de óxidos ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Apesar de todas as reações serem termodinamicamente favoráveis na faixa de temperaturas estudada, é válido mencionar que a reação de obtenção do ferro metálico não ocorre de fato, em função da Constante de Equilíbrio associada com uma etapa de intermediária ser bem menor do que  $10^{-3}$  o que impede o progresso da reação como um todo.

### 2.3.1.2.3. Avaliação do sistema fora das condições de equilíbrio

Através da Variação da Energia Livre de Gibbs pode-se, também, identificar condições fora do equilíbrio, a partir das quais se imponha a direção desejada de



uma determinada reação. Nesse sentido, é interessante apreciar este fato no que diz respeito às dissociações dos sulfatos de cobre e ferro visto que uma presença adicional de  $\text{SO}_2(\text{g})$  pode levar à formação de uma atmosfera reacional capaz de favorecer a seletividade desejada. A Figura 11 apresenta a Variação da Energia Livre Padrão de Gibbs de cada uma destas dissociações.

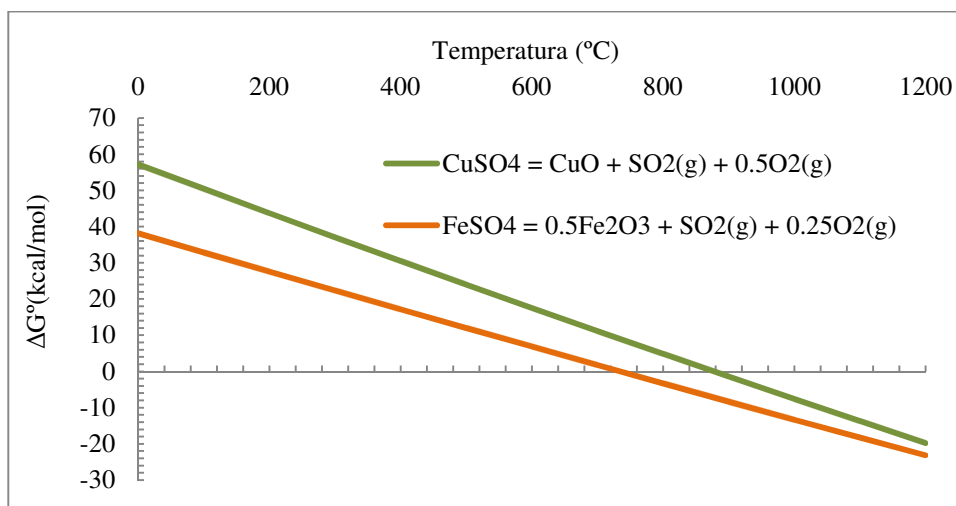


Figura 11 –  $\Delta G^\circ$  das reações de dissociação dos sulfatos de cobre e ferro.

Observa-se que, em toda a faixa de temperaturas estudada, a dissociação do  $\text{FeSO}_4$  é mais favorável termodinamicamente do que a dissociação do  $\text{CuSO}_4$ . Todavia, pode-se dizer que ambas as reações começam a ocorrer, de fato, em temperaturas em torno de  $600^\circ\text{C}$  e  $700^\circ\text{C}$ , respectivamente, onde os valores das constantes de equilíbrio são maiores que  $10^{-3}$ . A Tabela 6 apresenta os valores das constantes de equilíbrio para as duas reações em função da temperatura.

Tabela 6 - Constantes de equilíbrio das dissociações do  $\text{CuSO}_4$  e  $\text{FeSO}_4$ 

T (°C)	K ( $\text{CuSO}_4$ )	K ( $\text{FeSO}_4$ )
500	1,66E-07	4,02E-04
600	4,06E-05	1,89E-02
700	3,10E-03	4,00E-01
800	1,02E-01	4,72E+00
900	1,82E+00	3,59E+01
1000	2,01E+01	1,95E+02
1100	1,54E+02	8,11E+02
1200	8,77E+02	2,74E+03
1300	4,76E+03	7,84E+03
1400	2,22E+04	1,95E+04

Verifica-se que, teoricamente, existe um Quociente Reacional, para cada temperatura, que viabilize a seletividade desejada entre o  $\text{CuSO}_4$  e o  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Todavia, na prática este valor é operacional quando  $K_{\text{eq}}$  oscila ente  $10^{-3}$  e  $10^{+3}$ , conforme descrito anteriormente. Tal situação ocorre para o sulfato de cobre na faixa de temperatura entre 700 e 1300 °C e para o sulfato de ferro entre 550°C e 1300°C. A Figura 12 apresenta a variação da energia livre de Gibbs utilizando um quociente reacional uma ordem de grandeza acima da Constante de Equilíbrio da dissociação do  $\text{CuSO}_4$ , ou seja, impedindo a formação do óxido com o aumento de temperatura.

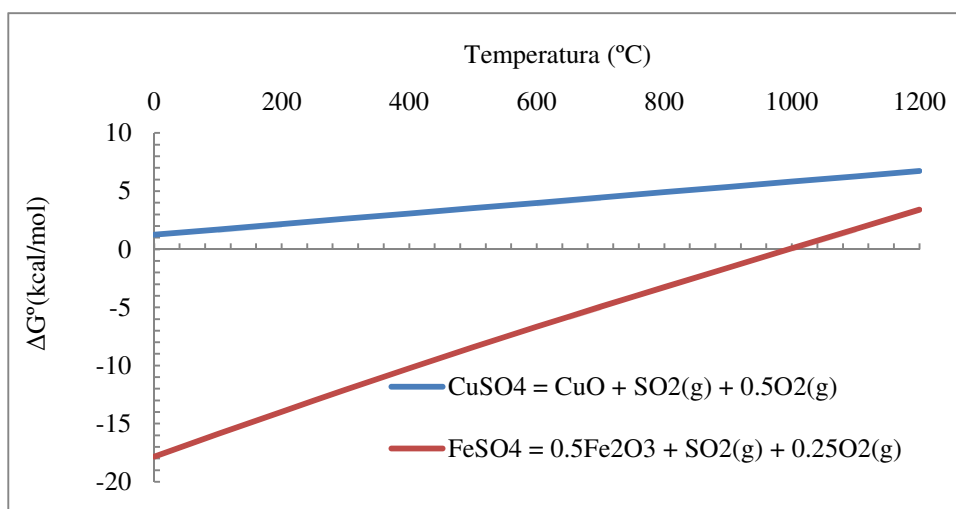


Figura 12 –  $\Delta G$  das reações de dissociação dos sulfatos de cobre e ferro

É possível notar que, nessas condições impostas, a curva que representa a dissociação do sulfato de ferro possui um comportamento crescente e cruza o eixo a 1000°C, indicando que a seletividade desejada está sendo favorecida até essa temperatura. Em linhas gerais pode-se dizer, então, que é possível a implementação de uma atmosfera reacional, um pouco mais rica em SO<sub>2</sub>(g), que facilite e dificulte, respectivamente, as dissociações dos sulfatos de ferro e cobre.

Embora essa abordagem seja bastante válida, é importante perceber que existe a necessidade de se identificar a possibilidade de formação de outros produtos dependendo da composição da atmosfera reacional. Nesse sentido, torna-se necessária uma visão geral do equilíbrio formado pelas diferentes espécies assim como possíveis formações simultâneas. Essas iniciativas, por sua vez, são viáveis a partir do estudo dos diagramas de predominância e de distribuição de espécies no equilíbrio, apresentados a seguir.

### 2.3.2. Diagramas de predominância

É possível apreciar o equilíbrio existente entre as diferentes espécies de um sistema reacional através do diagrama de predominância que, por sua vez, permite a identificação dos intervalos de pressão parcial, a uma temperatura específica, em que uma determinada fase é mais estável do que as demais assim como as composições onde existe o equilíbrio entre mais de um composto em fase sólida.

Os diagramas de um sistema reacional do tipo M-S-O são tipicamente representados em função das pressões parciais de  $O_2(g)$  e  $SO_2(g)$ , para uma ou mais temperaturas específicas, como ilustrado na Figura 13 disponibilizada no trabalho de Anthony e Grantstein (2001)<sup>[19]</sup>.

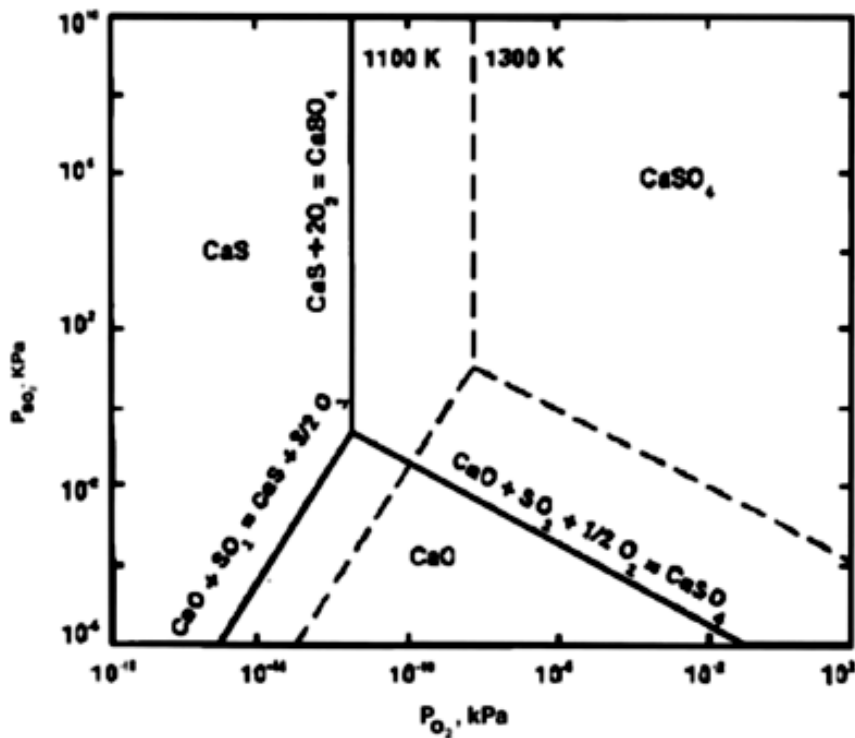


Figura 13 – Diagrama de Predominância do Sistema Ca-S-O variando a temperatura entre 1100 e 1300K<sup>[19]</sup>

Analisando o diagrama é possível notar que a variação de temperatura é responsável por mudança nas dimensões das regiões de predominância dos compostos estáveis nesse sistema. No particular do diagrama em questão, verifica-se um aumento da estabilidade do sulfeto e do óxido de cálcio em detrimento da espécie sulfatada quando se altera a temperatura do sistema de 1100K para 1300K.

Segundo os critérios de construção desses diagramas, as reações envolvendo ambos os reagentes gasosos são representadas sob a forma de retas diagonais enquanto as reações que possuem apenas um reagente gasoso aparecem graficamente sob a forma de retas perpendiculares a um dos eixos. Desta forma, cada ponto de uma dessas retas representa uma das possíveis composições

químicas que satisfazem a constante de equilíbrio associada a essa reação em uma dada temperatura específica.

### 2.3.2.1. Avaliação do sistema reacional de ustulação da Calcopirita

A ustulação da calcopirita em atmosfera oxidantes pode ser estudada a partir dos diagramas de predominância, em temperaturas fixas, dos sistemas reacionais Cu-S-O e Fe-S-O em termos das pressões parciais de  $O_2(g)$  e  $SO_2(g)$ .

#### 2.3.2.1.1. Sistema Cu-S-O

A Figura 14 apresenta o diagrama de predominância do sistema Cu-S-O para a temperatura de  $200^\circ C$ .

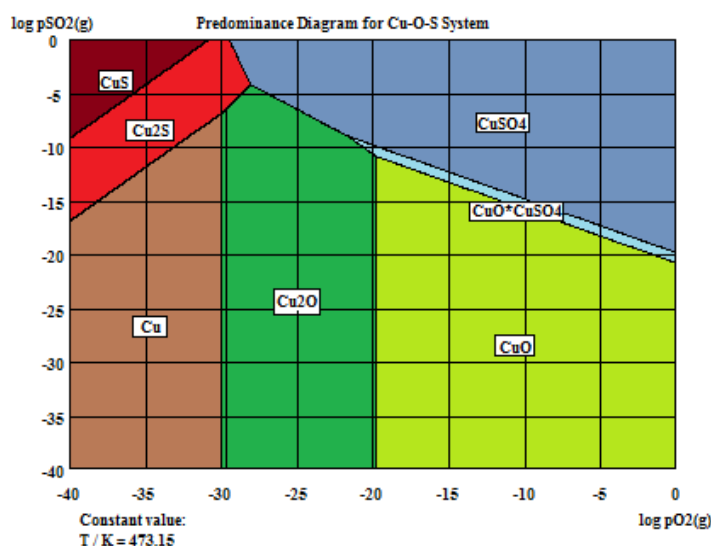


Figura 14 – Diagrama de predominância a  $200^\circ C$  do sistema Cu-S-O

Observa-se que, nessa temperatura, a espécie sulfatada apresenta uma marcante região de predominância, particularmente em elevadas pressões de  $O_2(g)$  e  $SO_2(g)$ . Verifica-se ainda que o  $CuO$  também possui uma grande região de predominância, principalmente em baixas pressões parciais de  $SO_2(g)$  reforçando o papel desse gás na estabilização do  $CuSO_4$ .

As Figuras 15 e 16 ilustram os diagramas de predominância desse sistema reacional para as temperaturas de  $600$  e  $1000^\circ C$ , respectivamente.

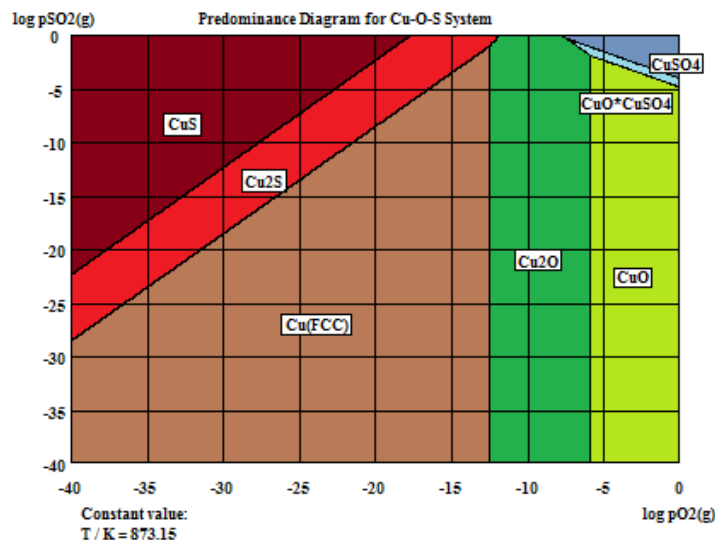


Figura 15 – Diagrama de predominância a 600°C do sistema Cu-S-O

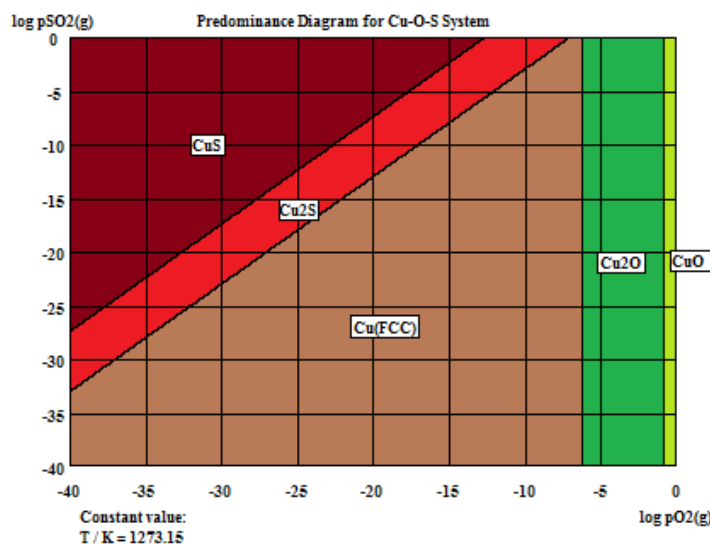


Figura 16 – Diagrama de predominância a 1000°C do sistema Cu-S-O

Nota-se claramente que o aumento de temperatura possui um efeito negativo sobre a formação do  $\text{CuSO}_4$ , favorecendo a formação majoritária de sulfetos e do cobre metálico. Verifica-se a 600°C uma pequena região onde o sulfato permanece sendo a espécie predominante enquanto a 1000°C esse composto não aparece representado no diagrama indicando a sua instabilidade nessa temperatura. No geral, observa-se que mesmo com elevadas pressões parciais de  $\text{SO}_2(\text{g})$  os óxidos tendem a sobrepujar o sulfato de cobre em processos oxidantes conduzidos em temperaturas elevadas.

### 2.3.2.1.2. Sistema Fe-S-O

De forma semelhante à realizada na análise anterior, a Figura 17 apresenta o diagrama de predominância do sistema Fe-S-O para a temperatura de 200°C.

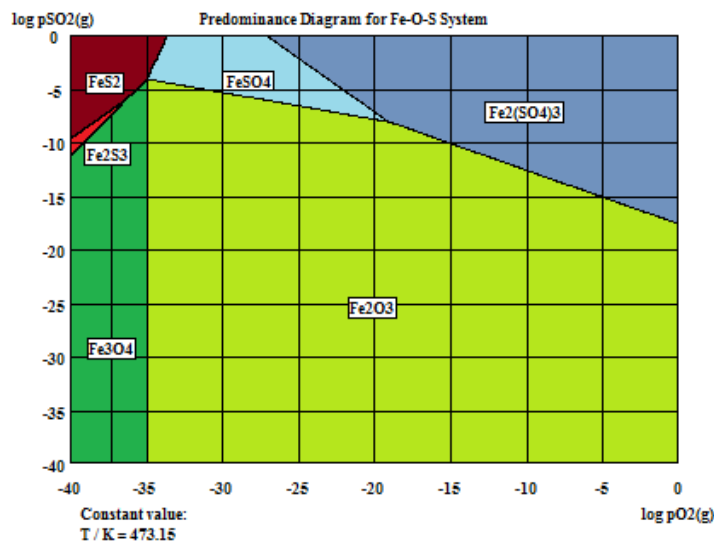


Figura 17 – Diagrama de predominância a 200°C do sistema Fe-S-O

Assim como no caso do sistema Cu-S-O, os sulfatos de ferro exibem uma grande estabilidade em elevadas pressões de SO<sub>2</sub>(g). Todavia, é possível notar que o Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aparece como o composto com a maior região de predominância, o que indica uma maior estabilidade desse composto frente aos demais, inclusive se comparado aos óxidos de cobre.

As Figuras 18 e 19 apresentam os diagramas de predominância desse sistema reacional para as temperaturas de 600 e 1000°C, respectivamente.

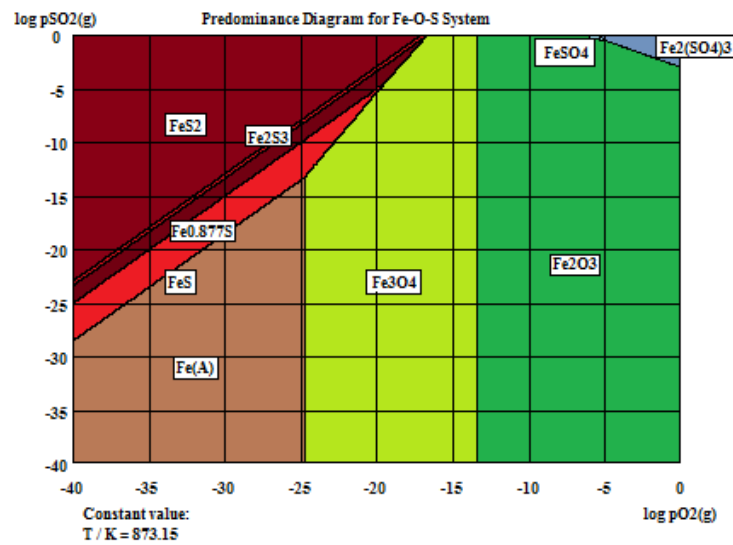


Figura 18 – Diagrama de predominância a 600°C do sistema Fe-S-O

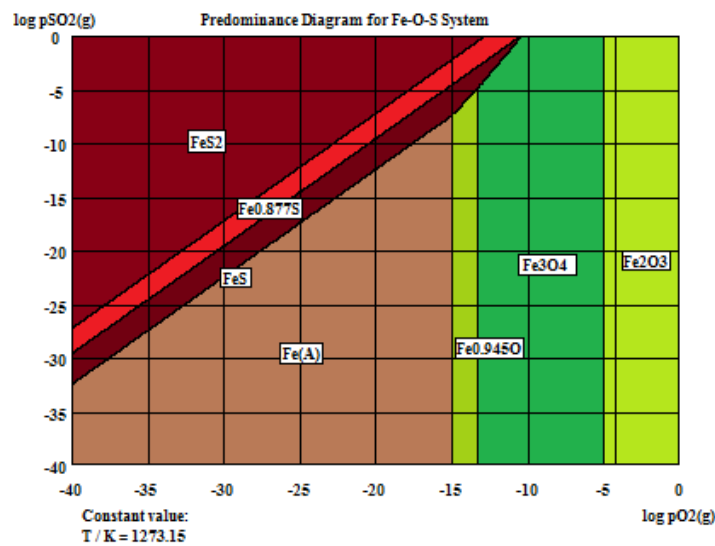


Figura 19 – Diagrama de predominância a 1000°C do sistema Fe-S-O

O comportamento observado no sistema reacional Cu-S-O também pode ser verificado no sistema Fe-S-O, visto que a 1000°C nenhum sulfato pode ser observado no diagrama. Nota-se que os sulfatos, perdem gradualmente estabilidade com o aumento de temperatura, indicando que a seletividade do sistema deve ser atendida em temperaturas menores do que 1000°C.



### 2.3.2.1.3. Obtenção seletiva de $\text{CuSO}_4$ e $\text{Fe}_2\text{O}_3$

Verificou-se ainda que, dependendo da composição química da atmosfera reacional, podem-se obter de forma seletiva os compostos desejados numa única janela operacional, conforme apresentado na Figura 20.

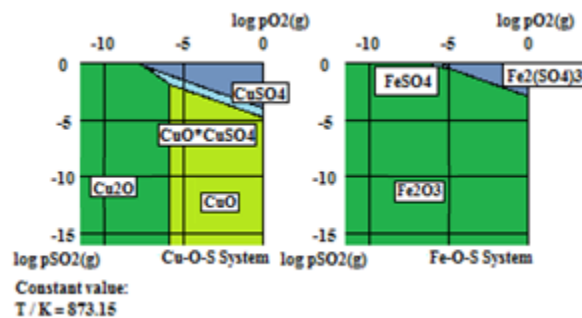


Figura 20 – Comparação entre duas regiões dos diagramas produzidos para os sistemas Cu-S-O e Fe-S-O a  $600^\circ\text{C}$ .

É possível notar que a região de predominância do sulfato de cobre, nessas condições, engloba a região dos sulfatos de ferro permitindo a implementação de uma janela operacional onde as espécies cuja formação é mais favorável sejam o  $\text{CuSO}_4$  e o  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Embora a utilização de tais diagramas termodinâmicos seja extremamente útil e, ao mesmo tempo, bastante empregada para indicar possibilidades de separação e extração, esta avaliação deve ser complementada por um estudo dos diagramas de distribuição de espécies no equilíbrio, uma vez que estes contemplam a formação simultânea de espécies em um dado sistema reacional.

### 2.3.3. Diagrama de distribuição de espécies no equilíbrio

Ainda que as avaliações termodinâmicas mais clássicas venham sendo utilizadas como um instrumento para comparar a tendência de um sistema reacional, não se pode afirmar que somente a reação identificada como preferencial irá ocorrer, assim como assegurar que uma determinada espécie predominante será obtida de forma exclusiva. Desta forma, pode-se dizer que um sistema reacional tende a uma composição de equilíbrio, a de menor energia

interna, que se caracteriza, então, por um diagrama de distribuição de espécies. A estabilidade destas espécies, por sua vez, é normalmente sensível à temperatura e às disponibilidades estequiométricas iniciais. Desta forma, a quantidade de moles de um determinado constituinte pode tanto aumentar quanto diminuir em função das condições de equilíbrio desse sistema.

Por conseguinte, torna-se possível avaliar a formação simultânea de espécies dada a quantidade de reagentes disponibilizada para reação, conforme apresentado na Figura 21 para a reação da calcopirita com  $O_2(g)$  segundo a sua proporção estequiométrica.

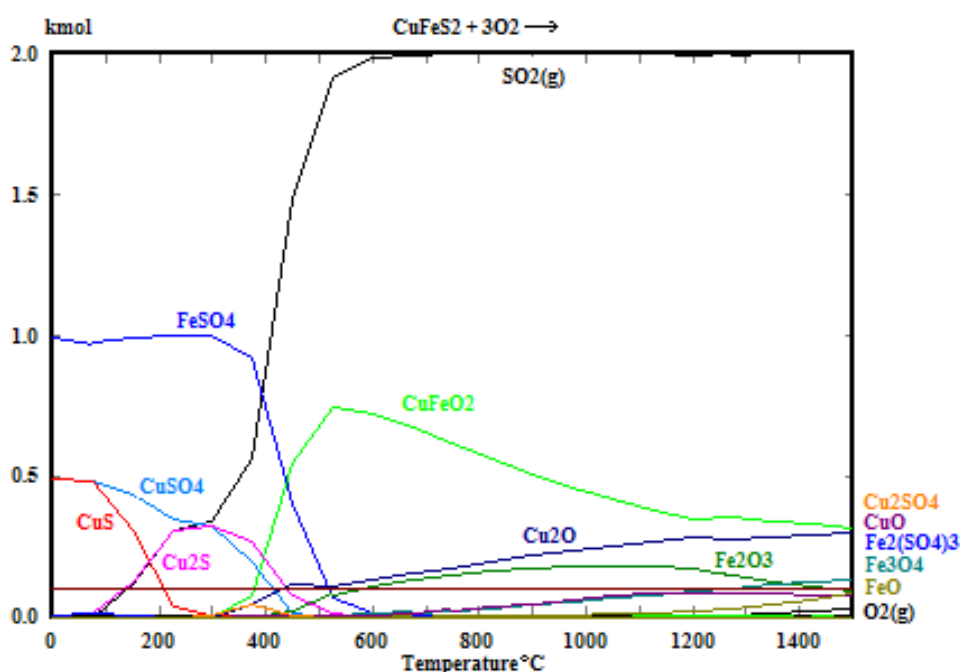


Figura 21 – Distribuição equilíbrio no equilíbrio para a reação na estequiometria da calcopirita com oxigênio

Observa-se que em temperaturas abaixo de  $400^{\circ}C$  o sistema possui uma tendência favorável à formação de sulfatos, em especial o  $FeSO_4$  e  $CuSO_4$ . É possível notar que, com o aumento de temperatura, estes vão se dissociando e liberando  $SO_2(g)$ . Esta condição, por sua vez, permite a formação dos óxidos que se apresentam como as espécies sólidas mais estáveis em temperaturas elevadas.

Todavia, os processos de ustulação geralmente são conduzidos considerando o excesso de um dos reagentes. Nesse sentido, foi realizado um cálculo

considerando uma disponibilidade de oxigênio duas vezes maior do que àquela associada com a estequiometria da reação, ilustrado na Figura 22.

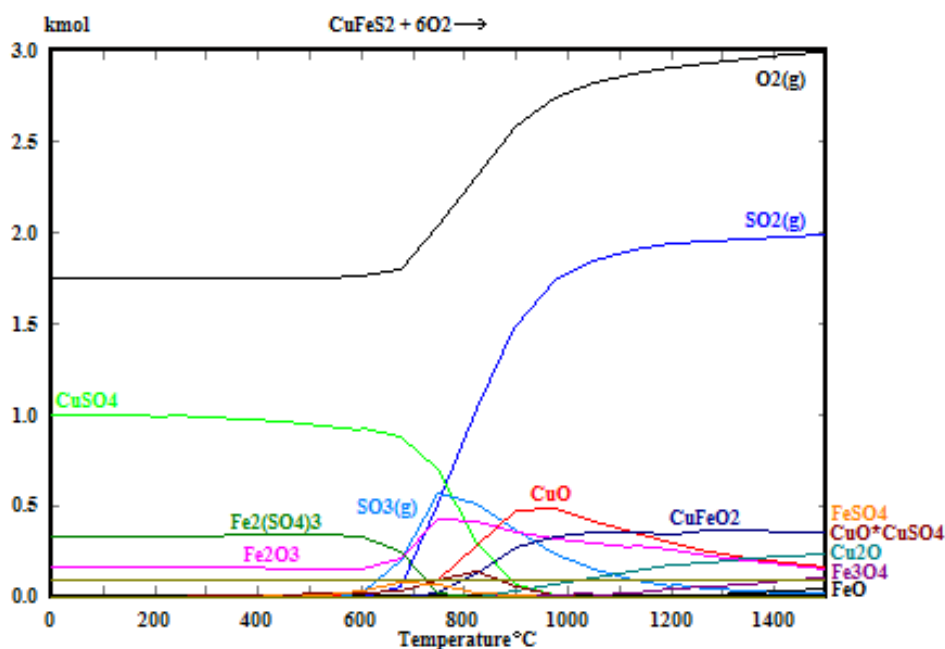


Figura 22 – Distribuição no equilíbrio para a reação da calcopirita considerando um excesso de oxigênio

É interessante observar que, nessas condições, a estabilidade do  $\text{CuSO}_4$  foi favorecida pela adição do  $\text{O}_2(\text{g})$  em excesso, tornando-se a espécie sólida predominante no sistema até o início da sua dissociação. Nota-se ainda uma variação na temperatura em que os sulfatos começam a se decompor, visto que o sulfato de cobre que se dissociava abaixo dos  $500^\circ\text{C}$ , na reação estequiométrica, passa a exibir tal comportamento em temperaturas superiores a  $600^\circ\text{C}$ . Verifica-se ainda que os sulfatos de ferro apresentam uma temperatura de dissociação ligeiramente inferior àquela do  $\text{CuSO}_4$ , indicando a possibilidade de reação segundo a seletividade desejada.

Nesse contexto, as Figuras 23 e 24 apresentam, respectivamente, diagramas de distribuição de espécies no equilíbrio para as reações de dissociação dos sulfatos de cobre e ferro.

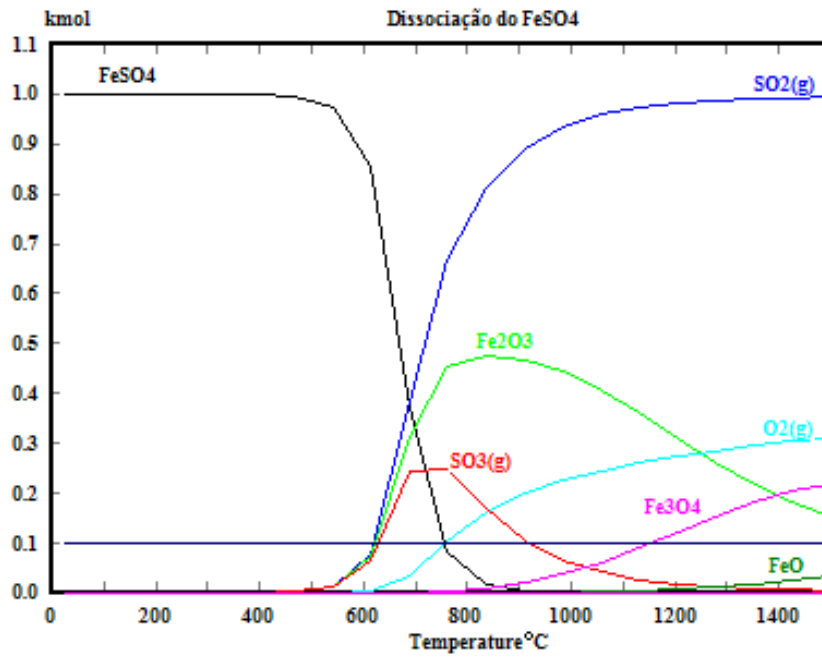


Figura 23 – Diagrama de distribuição de espécies no equilíbrio para a reação de dissociação do sulfato de ferro (FeSO<sub>4</sub>)

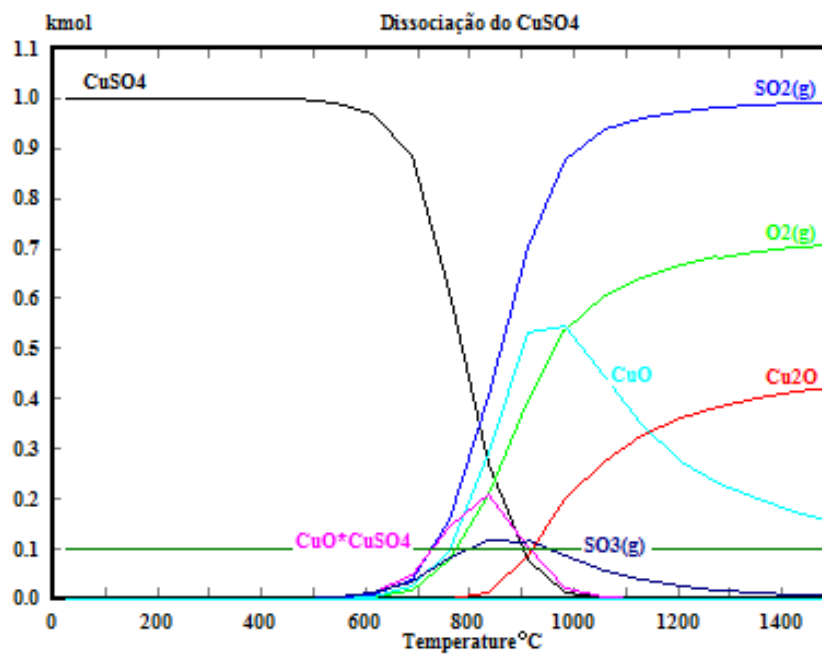


Figura 24 – Diagrama de distribuição de espécies no equilíbrio para a reação de dissociação do sulfato de cobre (CuSO<sub>4</sub>)

Os dados apresentados nos diagramas corroboram as informações apresentadas nas demais avaliações onde se observou uma maior estabilidade do  $\text{CuSO}_4$  frente ao  $\text{FeSO}_4$  com a temperatura. Tal fato fica ainda mais evidente quando se identifica a dissociação do sulfato de cobre como àquela que ocorre em temperaturas mais elevadas.

A Figura 25 apresenta um diagrama de distribuição de espécies incorporando a presença de  $\text{SO}_2(\text{g})$  como reagente a fim de simular as condições operacionais necessárias para implementar um Quociente Reacional que estabilize o  $\text{CuSO}_4$  e que, ao mesmo tempo, favoreça a formação do  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

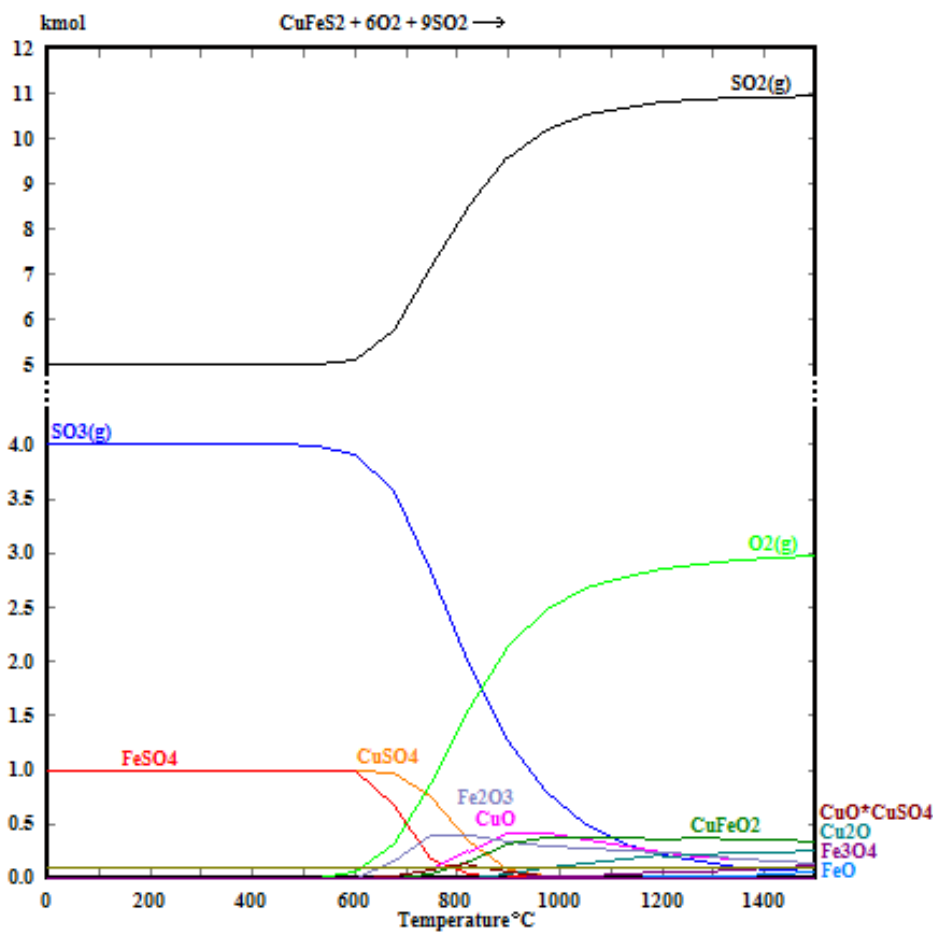


Figura 25 – Distribuição de espécies no equilíbrio para a reação da calcopirita considerando um excesso de  $\text{O}_2(\text{g})$  e a presença de  $\text{SO}_2(\text{g})$

Verifica-se que a dissociação do  $\text{CuSO}_4$  é, conforme desejado, dificultada em comparação com os estudos anteriores, ou seja, tem o seu início em

temperaturas um pouco acima de 700°C. Tal fato corrobora a expectativa relacionada com a possibilidade de deslocamento de equilíbrio reacional no sentido de se estabilizar o sulfato de cobre e, ao mesmo tempo, dissociando o sulfato de ferro. É possível constatar que esse comportamento está de acordo com o estudo da Variação da Energia Livre, onde foi identificada a possibilidade de implementação de uma condição operacional que não prejudicasse a dissociação do  $\text{FeSO}_4$  e dificultasse a decomposição do  $\text{CuSO}_4$ . Todavia, é possível notar, nesses diagramas, que a ustulação da calcopirita pode, dependendo das condições impostas, gerar produtos diversificados que vão desde a estabilidade dos sulfetos originais, formação de sulfetos menores, sulfatos até a formação de óxidos em temperaturas mais elevadas. Se forem considerados fatores cinéticos, torna-se evidente que o sistema pode se comportar de forma ainda mais complexa, particularmente no que diz respeito às temperaturas intermediárias. Ainda nesse contexto, é válido mencionar que a utilização de concentrados pode complicar, de certa forma, a análise/caracterização dos produtos reacionais, visto que além da calcopirita estão presentes nesse material outros minerais, diversificando ainda mais esse sistema reacional.