

### **3**

## **Materiais e métodos**

A presente seção do trabalho tem por objetivo apresentar os materiais empregados ao longo do estudo assim como as metodologias utilizadas para a caracterização dos materiais envolvidos, condução dos procedimentos experimentais e acompanhamento dos resultados.

### **3.1. Matéria-prima**

Foi recebida uma amostra com cerca 25 kg de um concentrado de sulfetos minerais oriundo de uma ocorrência mineral nacional previamente submetida a uma etapa de beneficiamento mineral. As informações disponibilizadas em caráter preliminar pelo fornecedor indicavam que este material se caracterizava por ser um concentrado constituído, essencialmente, por calcopirita cujo teor de cobre total se apresentava abaixo do recomendado para os processos de ustulação visando a extração metálica.

### **3.2. Metodologia de caracterização dos materiais**

Todos os materiais envolvidos na condução do procedimento experimental (matéria-prima e produtos reacionais) foram caracterizados por meio de Difração de Raios-X (DR-X) e Microscopia Eletrônica de Varredura/Espectroscopia de Raios-X por Dispersão em Energia (MEV/EDS). A caracterização da matéria-prima, por sua vez, foi complementada com uma análise granulométrica de uma amostra representativa do concentrado assim como por uma determinação de elementos específicos por Espectroscopia de Massa por Ionização Acoplada por Plasma (ICP-MS).

### 3.2.1. Análise granulométrica

A análise granulométrica da matéria-prima foi conduzida em um agitador mecânico de peneiras com uma amostra, previamente quarteada, de cerca de 515g. As peneiras utilizadas se encontravam na faixa de 14 a 250 mesh, 1,18mm e 63 $\mu$ m respectivamente, e foram agitadas por um período de 2 horas. Ao final do teste a massa de retida em cada peneira foi pesada para a determinação da distribuição granulométrica do concentrado.

### 3.2.2. Difração de Raios-X (DR-X)

As Difrações de Raios-X foram realizadas em um equipamento do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF) com o objetivo de se identificar a composição mineralógica do concentrado recebido. Essa metodologia também foi empregada no estudo da composição química de amostras dos produtos gerados em cada etapa do procedimento experimental. Para tal, foram adotadas as seguintes condições operacionais:

- Tubo de Cu com 40 kV e 40mA;
- Ângulo de  $2\theta$  de 10 a 100°;
- Passo de 0,05°;
- 1s por passo.

Também foram implementados procedimentos de análise semi-quantitativa dos resultados contidos nos difratogramas visando apreciar a presença percentual, de forma aproximada, dos compostos e fases identificados na amostra estudada.

### 3.2.3. Microscopia eletrônica de varredura/Espectroscopia de Raios-X por dispersão em energia (MEV/EDS)

O estudo morfológico e de determinação da composição química elementar foi realizado por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura/Espectroscopia de Raios-X por Dispersão em Energia (MEV/EDS). Tais avaliações foram conduzidas em um equipamento do Departamento de Engenharia de Materiais da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (DEMa / PUC-Rio).

No que diz respeito à análise topográfica da amostra, foram utilizados os recursos de observação da amostra via elétrons secundários, visto que estes são mais sensíveis às variações de relevo do que os elétrons retroespalhados. Por outro lado, para a especiação química local dos elementos presentes nas amostras, em uma dada região das imagens, foi utilizada a técnica de detecção de Raios-X característicos, oriundos da amostra quando submetida ao feixe de elétrons.

#### **3.2.4. Espectroscopia de massa por ionização acoplada por plasma (ICP-MS)**

As análises químicas por espectroscopia de massa por ionização acoplada por plasma (ICP-MS) foram feitas em um equipamento localizado em um laboratório da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA SOLOS). Esse procedimento de análise foi empregado com objetivo de se determinar com maior precisão os teores de elementos como Cu, Fe e S que, no contexto do trabalho, são demasiadamente importantes em função da expectativa da matéria-prima ser constituída essencialmente por calcopirita.

### **3.3. Metodologia experimental**

Foram utilizadas quatro linhas experimentais nos processos de ustulação, duas em escala de bancada, outra em forno rotativo para amostras de até 500g e por último uma câmara de ustulação inserida em forno mufla com agitação intermitente, esses últimos classificados na categoria de ensaios em maior escala. Em todos os procedimentos experimentais as amostras do concentrado foram previamente quarteadas e submetidas a procedimento de secagem em estufa por pelo menos 6 horas.

Algumas amostras dos produtos reacionais sólidos das ustulações foram selecionadas para testes de solubilização. Nesse sentido, o material ustulado foi solubilizado em água deionizada ligeiramente aquecida antes de ser submetido a um procedimento de filtração à vácuo em membrana de nitrato de celulose.

Todas as linhas experimentais empregadas nessa etapa do estudo foram desenvolvidas e estão, ainda, disponíveis para ensaios no laboratório de processos químicos do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa) da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio).

### 3.3.1. Escala de bancada

Os ensaios de ustulação foram conduzidos em fornos tubulares e horizontais onde uma amostra de concentrado com cerca de 1 grama era acomodada em um recipiente cerâmico do tipo barquete. Após aquecimento até a temperatura desejada, essa amostra era, então, submetida a um fluxo gasoso controlado de aproximadamente 0,3L/min. Esse fluxo, por sua vez, poderia possuir três composições químicas:

- Ar atmosférico:  $N_2(g)$  e  $O_2(g)$ ;
- Oxigênio puro:  $O_2(g)$ ;
- Atmosfera enriquecida pelo reciclo de parte dos produtos gasosos gerado pela própria reação:  $O_2(g)$  e  $SO_2(g)$ .

A primeira dessas composições químicas foi estudada em uma linha experimental cuja mistura gasosa no sopro do forno tubular era oriunda de um compressor, conforme ilustrado nas Figuras 26 e 27.



Figura 26 – Linha experimental de ustulação com ar atmosférico oriundo de um compressor

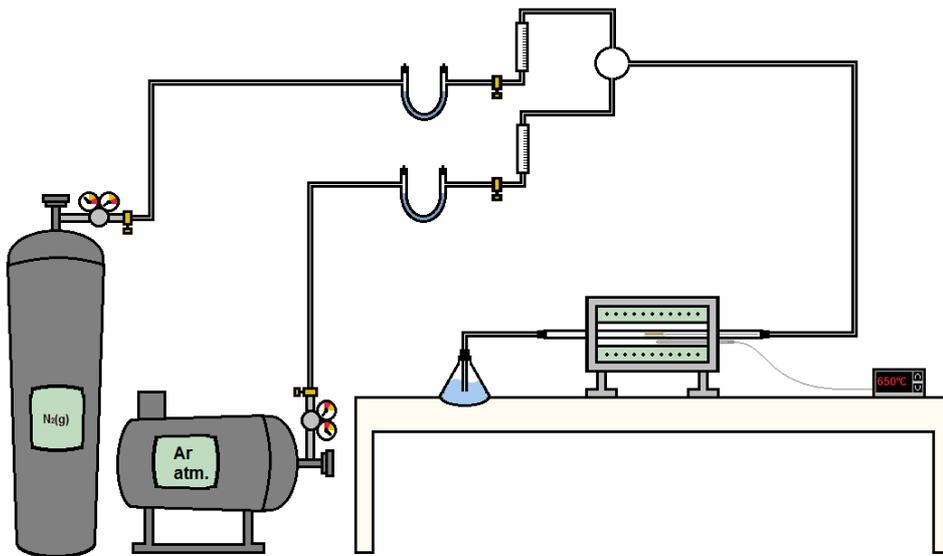


Figura 27 – Representação esquemática da linha experimental de ustulação com ar atmosférico oriundo de um compressor

Por outro lado, os demais ensaios em escala de bancada foram conduzidos em uma linha experimental similar a anterior, incorporando apenas conexões que permitissem o reciclo de parte dos gases oriundos do forno, alterando a composição química da mistura gasosa no momento do sopro. Essa linha experimental pode ser observada nas Figuras 28 e 29.

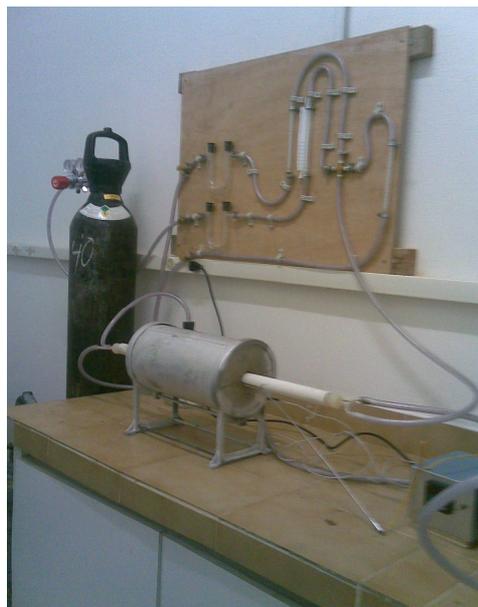


Figura 28 – Linha experimental de ustulação com  $O_2(g)$  puro e conexões que permitam a recirculação dos produtos reacionais gasosos

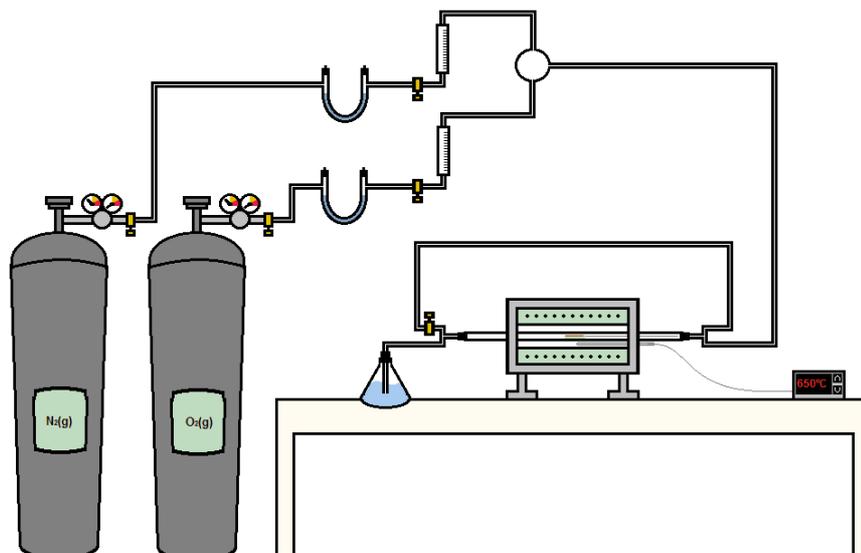


Figura 29 – Representação esquemática da linha experimental de ustulação com  $O_2(g)$  puro e conexões que permitam a recirculação dos produtos reacionais gasosos

Dentre as variáveis estudadas, nessa etapa, podem-se destacar a temperatura e a composição química da atmosfera reacional empregada na ustulação. Ambas as variáveis forma avaliadas em termos de variação mássica ao longo do tempo em que as amostras permanecem no interior dos reatores.

### 3.3.2. Ensaios em maior escala

As ustulações realizadas em maior escala foram conduzidas em dois equipamentos distintos, sendo um deles um forno rotativo, que pode ser utilizado com ou sem manutenção da temperatura interna do reator. A outra linha experimental, porém, se trata de uma câmara de ustulação com controle da temperatura inicial e agitação intermitente, aquecida em um forno mufla, utilizando amostras entre 25 e 100g.

O primeiro desses equipamentos foi empregado em um único ensaio de ustulação que, por sua vez, acabou gerando problemas característicos dos sistemas reacionais envolvendo sulfetos minerais. Infelizmente, esse ensaio gerou danos físicos no forno rotativo que, por sua vez, não puderam ser solucionados a tempo de se conduzirem outros testes.

Todavia, foi possível realizar mais ensaios em maior escala na linha com agitação intermitente da câmara reacional. É válido ressaltar que esse procedimento se faz necessário, e foi realizado a cada 15 minutos, uma vez que ensaios preliminares indicaram a formação de uma camada reagida e estável na superfície da amostra impedindo o progresso da reação. A Figura 30 apresenta uma representação esquemática do aparato experimental utilizado nesses ensaios.

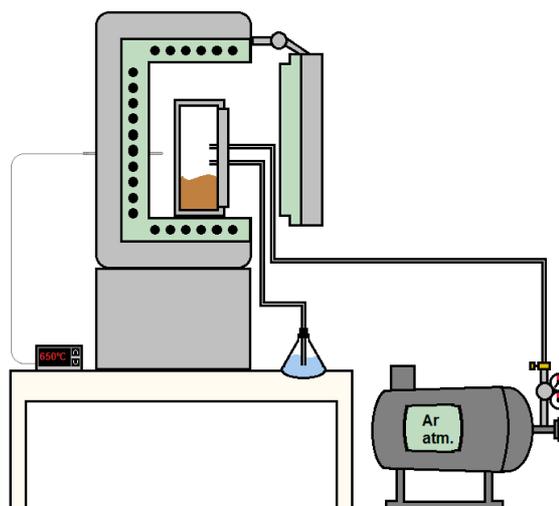


Figura 30 – Representação esquemática da linha experimental de ustulação constituída por câmara reacional aquecida em forno de mufla

### 3.3.3. Ensaios de solubilização em água

Algumas amostras foram selecionadas para serem utilizadas em ensaios de solubilização em função do resultado apresentado. Nesses testes, a solução produzida, com 250 mL água deionizada e amostras dos produtos reacionais, foi ligeiramente aquecida entre 50 e 80°C em um bécher com agitação mecânica por, no mínimo, 60 minutos.

Após essa etapa de solubilização, a solução resultante era submetida a um processo de filtração à vácuo em membrana de nitrato de celulose. Ao final, o material não solubilizado, retido nessa membrana, era inserido em um forno mufla a 350°C em um cadinho de porcelana para a decomposição térmica do nitrato. O material coletado nessa última etapa foi caracterizado segundo os métodos descritos anteriormente.

### 3.4. Metodologia analítica

Os materiais recolhidos, após os ensaios de ustulação, foram pesados em balança analítica e conforme os valores obtidos de variação mássica percentual foram construídas curvas para a avaliação dos efeitos da temperatura e das diferentes atmosferas reacionais.

Tal metodologia foi utilizada tomando como referência o balanço de massa das reações de ustulação da calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ) na presença de  $\text{O}_2(\text{g})$ , apresentadas na Tabela 7 para os distintos produtos reacionais possíveis de serem obtidos.

Tabela 7 – Variação mássica comparativa entre os possíveis produtos da ustulação oxidante da calcopirita

<b>Espécies formadas</b>	<b>Variação Mássica (%)</b>
$\text{CuSO}_4 + \text{FeSO}_4$	<b>+ 69.75</b>
$\text{CuO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$	<b>- 26.29</b>
$\text{CuO} + \text{FeSO}_4$	<b>+ 26.12</b>
$\text{CuSO}_4 + \text{Fe}_2\text{O}_3$	<b>+ 30.48</b>

É interessante observar que a variação mássica oscila entre uma perda de massa de cerca de 26% até um ganho da ordem de 70%. Verifica-se que o aumento mais significativo está associado à formação dos dois sulfatos e que a oxidação completa é a única reação que se caracteriza por apresentar uma perda de peso. Constata-se, também, que a reação que gera a seletividade desejada entre o sulfato de cobre e o óxido de ferro possui uma variação mássica positiva de cerca de 30%.

Assim, como consequência dessa análise, alguns produtos reacionais foram selecionados para serem submetidos aos procedimentos de caracterização de materiais e ensaios de solubilização em água, descritos nas seções anteriores desse capítulo.