

## 5 Conclusões

### Fundamentação Teórica

Verificou-se que os sulfetos metálicos possuem um caráter fortemente exotérmico quando ustulados na presença de oxigênio. Constatou-se que a ustulação da calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ) se encontra entre as reações que liberam mais calor com uma Variação da Entalpia no Estado Padrão ( $\Delta H^\circ$ ) de, aproximadamente, 236 kcal/mol.

A fim de se observar os efeitos da exotermicidade desse sistema reacional, elaborou-se um balanço de massa e energia com o intuito de se estudar variáveis como o excesso de ar, percentual de  $\text{O}_2(\text{g})$  na mistura gasosa assim como os pré-aquecimentos dos materiais sólidos e do fluxo gasoso.

No que diz respeito à temperatura de ignição dos sulfetos, verificou-se que a calcocita ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) e a pirita ( $\text{FeS}_2$ ), ambos numa granulometria de aproximadamente 1mm, entram em ignição a 430 e 325°C, respectivamente.

Foi possível notar que, nesses sistemas reacionais, os sulfatos tendem a ser a espécie mais estável em temperaturas mais baixas enquanto a formação dos óxidos é mais favorável em temperaturas mais elevadas. A avaliação da viabilidade de reação a partir da Variação da Energia Livre Padrão de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ) indicou que a temperatura mais favorável para a seletividade desejada ( $\text{CuSO}_4$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) está entre 600 e 700°C.

Os diagramas de predominância de ambos os sistemas, na mesma temperatura, indicaram que é possível implementar uma janela operacional na qual se obtenha, de forma seletiva, um sulfato de cobre e um óxido de ferro. Outra característica favorável está relacionada com a temperatura de decomposição dos sulfatos de Cu e Fe, visto que o primeiro possui a tendência a se dissociar em temperaturas mais elevadas do que o segundo.

Verificou-se a partir dos diagramas de distribuição de espécies no equilíbrio que é possível aumentar a estabilidade do  $\text{CuSO}_4$  a partir do enriquecimento da

atmosfera reacional com certa quantidade de  $\text{SO}_2(\text{g})$ . Além disso, observou-se que a temperatura em que esse composto começa a se dissociar é ligeiramente superior a  $700^\circ\text{C}$ .

### Materiais e Métodos

Foram contemplados nesse estudo três metodologias de ustulação, sendo duas delas em escala de bancada, de cerca de 1 grama de amostra, e a outra para amostra entre 25 e 100 gramas de concentrado. Também foi utilizado, em um ensaio único, um forno rotativo com capacidade inicial para 500g.

### Resultados e Discussões

Caracterizou-se a matéria-prima por meios de Difração de Raios-X, Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Raios-X por Dispersão em Energia assim como por Espectroscopia de Massa por Ionização Acoplada por Plasma. Constatou-se via DR-X que o concentrado recebido era constituído majoritariamente por calcopirita (83%) e quartzo (17%). Conforme, sugerido pelo fornecedor do material, foi constatado pelas análises via EDS e ICP-MS que este concentrado possuía, de fato, um teor de cobre relativamente baixo, cerca de 22%, justificando a sua utilização em estudos de ustulação seletiva visando a produção de  $\text{CuSO}_4$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Os ensaios em escala de bancada identificaram que temperaturas acima de  $800^\circ\text{C}$  são responsáveis por perdas de massa similares às aquelas associadas à formação de ambos os óxidos, ou seja, uma perda de aproximadamente 26%. Por outro lado, verificou-se que testes em temperaturas menores que  $400^\circ\text{C}$  não favorecem a incorporação do oxigênio na estrutura cristalina do  $\text{CuS}$  e remoção plena do enxofre do  $\text{FeS}$ , uma vez que não foram obtidas variações mássicas satisfatórias. Tal comportamento foi confirmado pelos resultados da caracterização dos materiais, uma vez que, nessas condições, foram obtidos de produtos reacionais variados, incluindo a formação de sulfetos menores.

Todavia, para ensaios entre  $600$  e  $750^\circ\text{C}$  foram obtidos resultados mais satisfatórios, particularmente para uma atmosfera de  $\text{O}_2(\text{g})$  puro enriquecido com  $\text{SO}_2(\text{g})$  oriundo do reciclo de uma fração dos produtos reacionais gasosos. Nesse

particular, foi obtida uma variação de massa 30,85% para um teste a 650°C conduzido por 30 minutos. Tal valor está próximo do valor teórica da reação de acordo com a seletividade desejada (30,48%).

No que diz respeito aos ensaios em maior escala, foi possível observar o efeito da exotermicidade desse sistema reacional quando utilizada uma maior massa de concentrado. Além disso, constatou-se que é necessário implementar um mecanismo de movimentação da carga para facilitar o acesso da mistura gasosa à todas as regiões da carga sólida. Foi obtido para um ensaio de 150 minutos uma variação mássica positiva de cerca de 25%.

Os ensaios de solubilização em água deionizada proporcionaram uma transferência de massa para solução de até 77%, indicando a formação de um composto solúvel no processo de ustulação. Após a filtração, foi obtido um licor fortemente azulado, típico de  $\text{CuSO}_4$ , e um resíduo sólido vermelho acastanhado, possivelmente relacionado com o  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Os procedimentos de caracterização desse resíduo indicaram a predominância desse óxido junto ao  $\text{SiO}_2$  e uma transferência total do enxofre para solução. Foram observados valores insignificantes de cobre nesse resíduo, indicando que o composto portador desse elemento está, provavelmente, em solução.