



Rodrigo Fernandes Magalhães de Souza

**Processamento químico de concentrados
sulfetados com alto e baixo teor de cobre**

Tese de Doutorado

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Doutor pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos do Departamento de Engenharia Química e de Materiais do Centro Técnico Científico da PUC-Rio.

Orientador: Prof. Eduardo de Albuquerque Brocchi

Rio de Janeiro
Fevereiro 2016



Rodrigo Fernandes Magalhães de Souza

Processamento químico de concentrados sulfetados com alto e baixo teor de cobre

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos do Departamento de Engenharia Química e de Materiais do Centro Técnico Científico da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Prof. Eduardo de Albuquerque Brocchi

Orientador e Presidente

Departamento de Engenharia Química e de Materiais – PUC Rio

Prof. José Brant de Campos

Universidade Estadual do Rio de Janeiro

Dra. Iranildes Daniel dos Santos

Instituto Tecnológico Vale

Prof. Francisco José Moura

Departamento de Engenharia Química e de Materiais – PUC Rio

Prof. Rogerio Navarro Correia De Siqueira

Departamento de Engenharia Química e de Materiais – PUC Rio

Prof. Márcio da Silveira Carvalho

Coordenador Setorial de Pós-Graduação do Centro Técnico Científico da
PUC- Rio

Rio de Janeiro, 18 de fevereiro de 2016.

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, do autor e do orientador.

Rodrigo Fernandes Magalhães de Souza

Graduou-se em Engenharia na PUC-Rio em 2010 nas habilitações de Engenharia Metalúrgica e Engenharia de Materiais. Obteve o título de Mestre em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos pelo, então, Departamento de Engenharia de Materiais da PUC-Rio em 2012.

Ficha Catalográfica

Souza, Rodrigo Fernandes Magalhães de

Processamento químico de concentrados sulfetados com alto e baixo teor de Cobre / Rodrigo Fernandes Magalhães de Souza; orientador: Eduardo de Albuquerque Brocchi. – 2016.

92 f.: il. color. ; 30 cm

Tese (doutorado)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Química e de Materiais, 2016.

Inclui bibliografia

1. Engenharia Química – Teses. 2. Engenharia de Materiais – Teses. 3. Concentrados de Cobre. 4. Ustulação de sulfetos. 5. Físico-química da ustulação de sulfetos. 6. Metalurgia do Cobre. I. Brocchi, Eduardo Albuquerque. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia Química e de Materiais. III. Título.

CDD: 620.11

Para os meus pais.

Agradecimentos

Ao meu orientador e grande amigo Eduardo Brocchi por todo esforço empenhando na minha formação profissional desde a iniciação científica até o doutorado. Sou eternamente grato pela sua constante dedicação, parceria, incentivo, confiança e apoio assim como inúmeras oportunidades que tive ao longo desses quase oito anos de orientação.

Aos professores e amigos Francisco Moura, Maurício Torem, Roberto de Carvalho e Rogério Navarro, por todas as aulas, paciência com minhas dúvidas, estímulo e confiança desde a graduação até o último dia na pós-graduação. Aos demais professores do DEQM, por terem contribuído com suas aulas, listas de exercícios e trabalhos práticos bem estruturados que foram fundamentais para a minha formação profissional.

Ao engenheiro Carlos Augusto Queiróz pela amizade, esforço e dedicação na construção e, respectivo, suporte das linhas experimentais assim como pelas propostas de melhoria sugeridas durante a parte prática de todos os meus envolvimento no laboratório. Ao eletricitista Vitor Hugo da Cunha por sempre estar à disposição para solucionar os mais diversos e curiosos problemas que surgem com computadores e eletricidade ao longo de um vínculo com um programa de pós-graduação. Ao aluno de graduação em engenharia e colega de trabalho Guilherme Belati por toda amizade, observações e suporte na condução de experimentos ao longo desse projeto de pesquisa.

À secretária de pós-graduação do DEQM e amiga Carmem Façanha, pela supervisão dos assuntos acadêmicos, carinho e acolhimento nos mais diversos momentos. Aos demais funcionários da secretaria do DEQM Leonardo Rabello, Rosely Castro e Thiago Brito, por todo apoio, atenção, amizade e bom humor com que sempre fui recebido.

As minhas tias Marly Autran, Nely Balestra e Suely Dantas assim como meus tios Hamilton Dantas, Jair Balestra e Luís Cláudio Autran por todo carinho, afeto e incentivo. À minha irmã Priscila Magalhães assim como meus primos Cíntia Autran, Diego Dantas, Erica Autran, Frederico Autran, Glauco Dantas e Patrícia Magalhães por proporcionarem momentos de felicidade e descontração.

Aos amigos que, em diferentes momentos, contribuíram com apoio e bom humor para a conclusão dos meus projetos. Dentre os muitos, agradeço em especial Alexandre Grillo, Amanda Lemette, Ana Dourado, Andrea Lima, Bernardo Monteiro, Cesar Hernandez, Debora Turon, Diego Carvalho, Felipe Santos, Flávia Miranda, Frederico Almeida, Gabriel Medeiros, Guilherme Demberg, Giuliana Romani, Giovanni Calfa, Leandro Bruno, Leandro Silva, Ludy Margarita Montero, Luísa Cavalcanti, Maria Isabel Ramos, Mariana Villano, Monge Rinchen, Paula Mey, Pedro Bittencourt, Raphael Guimarães, Renata Fortini, Vanessa Barreto, Tiphane Figueira e Tuanny Ristow.

À Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, por onze anos que fazem uma vida valer a pena, seja como aluno ou funcionário. A oportunidade de ter estudado e me desenvolvido, como homem e cidadão, em um ambiente cultural único e de ensino pautado na excelência assim como a contratação como engenheiro são realizações que sempre farão parte das minhas melhores memórias.

Ao Instituto Tecnológico Vale e seus pesquisadores Antonio Clareti, Flávia Silvas, Iranildes Santos e Marisa Montes pelo financiamento do projeto de pesquisa, contribuições e oportunidade de desenvolver um trabalho extremamente motivador na área de metalurgia extrativa.

Às agências de fomento à pesquisa CAPES e CNPq pelas bolsas de doutorado na primeira metade do programa e pela parceria financeira em diversos projetos do grupo de pesquisa que estive inserido ao longo desses anos.

À minha namorada Camila Brantes por todo o seu amor, carinho, paciência e suporte no momento mais decisivo e dramático do trabalho de pesquisa. Suas palavras de motivação e seus gestos repletos de afeto fizeram toda a diferença na concretização da tese de doutorado. Obrigado por ter aparecido na minha vida justamente na época em que eu mais precisei.

Aos meus pais, Nei Magalhães e Angela Souza, por todo o sacrifício feito ao longo dos meus anos de estudo e formação, por todo amor incondicional que eu sempre recebi e apoio irrestrito nos meus projetos pessoais. Sem vocês, eu jamais terei conseguido terminar mais essa etapa da minha vida. Obrigado por sonharem o meu sonho desde o princípio.

Resumo

Souza, Rodrigo Fernandes Magalhães de; Brocchi, Eduardo de Albuquerque (Orientador). **Processamento químico de concentrados sulfetados com alto e baixo teor de cobre**. Rio de Janeiro, 2016. 92p. Tese de Doutorado - Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Concentrado minerais sulfetados são uma importante fonte de matérias-primas nos processos de extração de metais não-ferrosos. No que diz respeito ao cobre, estes são usualmente processados segundo um fluxograma contemplando as etapas de ustulação, fusão mática, conversão e refino. Todavia, algumas características dos concentrados podem limitar a sua aceitação nas plantas de processamento tais como: baixo teor de cobre assim como a presença de elementos ditos deletérios, como, por exemplo, o flúor e seus efeitos corrosivos sobre materiais refratários após a transformação e ácido fluorídrico; ainda que o material possua um teor do metal de interesse elevado. Dentro desse contexto, o presente trabalho tem por objetivo avaliar o processamento químico de concentrados sulfetados de cobre com essas características a fim de entender o seu comportamento nos processos de ustulação, visando à identificação de condições que minimizem os efeitos danosos do flúor, no caso de concentrados de alto, assim como determinar uma janela operacional que possibilite a obtenção seletiva de CuSO_4 , no caso de concentrados de baixo teor. Para atender a esses objetivos, foi levado a efeito um estudo teórico incluindo uma breve revisão da literatura e uma apreciação termodinâmica das reações químicas mais relevantes em cada sistema reacional. O estudo experimental foi conduzido através da avaliação do efeito de variáveis específicas para cada sistema reacional. No caso particular de concentrados de alto teor contendo flúor, os experimentos contemplaram a presença, ou não, de água na atmosfera reacional ao passo que nos ensaios envolvendo concentrados de baixo teor de cobre foram levados a efeito variando a temperatura e a composição química da atmosfera reacional a partir da recirculação de parte dos produtos gasosos, como, por

exemplo, o SO_2 . Os materiais envolvidos foram caracterizados por meio de microscopia eletrônica de varredura e difração de raios-x. As previsões teóricas de ambos os sistemas reacionais puderam ser confirmadas na caracterização dos produtos reacionais obtidos após o processamento químico dos concentrados sulfetados de alto e baixo teor de cobre. No que tange o primeiro destes, observou-se que o flúor tende a permanecer estável na forma de fluorita quando na ausência de umidade no sistema reacional. Por outro lado, no que diz respeito ao último destes materiais, verificou-se que o reciclo de parte dos produtos gasosos do processo é responsável por uma melhora de desempenho da reação química de ustulação visando à formação seletiva de sulfato de cobre e óxido de ferro.

Palavras-chave

Concentrados de cobre; ustulação de sulfetos; físico-química da ustulação de sulfetos; metalurgia do cobre

Abstract

Souza, Rodrigo Fernandes Magalhães de; Brocchi, Eduardo de Albuquerque (Advisor). **Chemical processing of sulfide concentrates with high and low copper contents**. Rio de Janeiro, 2016. 92p. Doctorate Thesis – Department of Chemical and Materials Engineering, Pontifical Catholic University of Rio de Janeiro.

Sulfide minerals concentrates are an important source of raw materials for non-ferrous metals extraction processes. For copper, these are usually processed through a flowchart containing the operations of roasting, matte smelting, conversion and refining. However, some concentrates characteristics may limit its acceptance in processing plants such as low copper content and the presence of deleterious elements, such as fluorine and its corrosive effects as result of its transformation into hydrofluoric acid; even if the metal content is this material is high. Within this context, this study aims to evaluate the chemical processing of sulfide concentrates with these characteristics in order to understand their roasting behavior, in order to identify conditions that minimize the fluorine harmful effects for concentrate with high copper content, and determine an operating window that allows the selective obtainment of CuSO_4 , for low grade concentrates. To meet these objectives, it was carried out a theoretical study including a brief review of the literature and a thermodynamics assessment of the most important chemical reactions in each reaction system. The experimental study was conducted evaluating the effect of specific variables for each reaction system. In the case of concentrates of high grade containing fluorine, the experiments contemplate the presence or absence of water in the reaction atmosphere while the tests involving the concentrate with low copper content were carried out by varying the temperature and the chemical composition of the atmosphere, recirculating part of the gaseous products, like SO_2 . The materials were characterized by scanning electron microscopy and x-ray diffraction. The theoretical predictions of both reaction systems could be confirmed in the characterization of the reaction products obtained after the

chemical processing of sulfide concentrates of high and low copper content. In what touches the former, it was observed that fluorine tends to remain stable as fluorite in the absence of moisture within the reaction system. On the other hand, regarding the latter material, it was found that the part of recycled gaseous products of the process are responsible for a performance improvement of the roasting reaction focused on the selective formation of copper sulfate and iron oxide.

Keywords

Copper concentrates; sulfides roasting;, physic-chemistry of sulfide roasting; copper metallurgy

Sumário

1 . Introdução	18
1.1. Contextualização do projeto de pesquisa	18
1.2. Objetivos da tese de doutorado	20
1.3. Motivações para o desenvolvimento do estudo	20
1.4. Organização da tese de doutorado	22
2 . Fundamentação teórica	23
2.1. Revisão bibliográfica	23
2.1.1. Metalurgia extrativa do cobre	23
2.1.2. Processamento químico de concentrados sulfetados de cobre ricos em flúor	28
2.1.3. Processamento químico de concentrados sulfetados com baixo teor de cobre	30
2.2. . Apreciação termodinâmica	30
2.2.1. Processamento químico de concentrados sulfetados de cobre ricos em flúor	31
2.2.2. Processamento químico de concentrados sulfetados com baixo teor de cobre	39
3 . Materiais e métodos	49
3.1. Materiais e reagentes empregados no estudo	49
3.2. Metodologia de caracterização de materiais	50
3.2.1. Análise granulométrica	50
3.2.2. Microscopia eletrônica de varredura	50
3.2.3. Difração de raios-x	51
3.3. Metodologia experimental	52
3.3.1. Processamento químico de concentrados sulfetados de cobre ricos em flúor	53
3.3.2. Processamento químico de concentrados	

sulfetados com baixo teor de cobre	55
3.4. Acompanhamento de resultados experimentais	58
4 . Resultados e discussão	59
4.1. Caracterização do concentrado sulfetado de cobre rico em flúor	59
4.2. Processamento químico de concentrados sulfetados de cobre ricos em flúor	64
4.3. Caracterização do concentrado sulfetado com baixo teor de cobre	72
4.4. Processamento químico de concentrados sulfetados com baixo teor de cobre	76
5 . Considerações finais	83
6 . Sugestões para trabalhos futuros	85
6.1. Processamento químico de concentrado de alto teor	85
6.2. Processamento químico de concentrado de baixo teor	86
7 . Referências bibliográficas	87

Lista de figuras

Figura 1. Fluxograma de processamento de concentrado sulfetados de cobre e principais processos empregados para extração e refino [9]	24
Figura 2. Diagrama de fases simplificado para o sistema Fe-O-SiO ₂ a 1473 K [9]	26
Figura 3. Representação esquemática de um Forno Flash Outotec	27
Figura 4. Diagrama de Ellingham para a formação de fluoretos	32
Figura 5. Pressão de vapor dos fluoretos de sódio, magnésio e cálcio	33
Figura 6. Variação da energia livre padrão de Gibbs em função da temperatura associada com a decomposição de alguns compostos de cálcio	34
Figura 7. Variação da energia livre padrão de Gibbs em função da temperatura associada com a algumas reações envolvendo fluoreto de cálcio	35
Figura 8. Especificação resultante da combinação de 1 kmol de CaF ₂ , 4 kmol de O ₂ (g) e 1 kmol de SO ₂ (g)	36
Figura 9. Especificação resultante da combinação de 1 kmol de CaF ₂ , 1 kmol de O ₂ (g) e 4 kmol de SO ₂ (g)	36
Figura 10. Especificação resultante da combinação de 1 kmol de CaF ₂ , 5/2 kmol de O ₂ (g) e 5/2 kmol de SO ₂ (g)	37
Figura 11. Efeito da temperatura e da composição química da atmosfera reacional sobre os requisitos de combustíveis fósseis necessários para a produção de uma mate com 65% de Cu a uma temperatura de 1500 K [40]	38
Figura 12. Variação da energia livre padrão de Gibbs em função da temperatura associada com reações envolvendo 1 mol de CuS	41
Figura 13. Variação da energia livre padrão de Gibbs em função da temperatura associada com reações envolvendo 1 mol de FeS	41

Figura 14. Variação da energia livre padrão de Gibbs em função da temperatura associada com a decomposição térmica de CuSO_4 e Fe_2O_3	46
Figura 15. Variação da força motriz reacional em função da temperatura associada com a decomposição térmica de CuSO_4 e Fe_2O_3	46
Figura 16. Diagramas de predominância associados com os sistemas Fe-S-O e Cu-S-O em uma temperatura constante de 873 K	47
Figura 17. Registro fotográfico da linha experimental de ustulação em operação com recirculação livre dos produtos gasosos	52
Figura 18. Representação esquemática da linha experimental de ustulação oxidante por meio de ar atmosférico	53
Figura 19. Representação esquemática da linha experimental de ustulação oxidante por meio de ar atmosférico e secagem utilizando CaCl_2 anterior à alimentação do fluxo gasoso ao forno	54
Figura 20. Representação esquemática da linha experimental de ustulação oxidante por meio de ar atmosférico com vaporização e arraste de água	54
Figura 21. Representação esquemática da linha experimental de ustulação oxidante por meio oxigênio comercial	55
Figura 22. Representação esquemática da linha experimental de ustulação oxidante por meio oxigênio comercial e recirculação livre dos produtos gasosos	56
Figura 23. Teste de borbulhamento de fluxo de oxigênio em água com diferentes alturas de coluna a ser vencida	56
Figura 24. Representação esquemática da linha experimental de ustulação oxidante por meio oxigênio comercial e recirculação dos produtos gasosos com limitação do fluxo passante para o abate dos gases	57
Figura 25. Representação esquemática da linha experimental de ustulação oxidante por meio oxigênio comercial e recirculação dos produtos gasosos com válvula impedindo fluxos em contracorrente e abate dos gases intermitente	58
Figura 26. Análise granulométrica do concentrado recebido	60

Figura 27. Aspecto morfológico do concentrado sulfetado de alto teor de cobre (MEV)	61
Figura 28. Difratoograma do concentrado de alto teor e análise mineralógica pelo método de Rietveld	63
Figura 29. Ensaios utilizando ar comprimido a 773 K ao longo do tempo	65
Figura 30. Ensaios utilizando ar comprimido a 873 K ao longo do tempo	66
Figura 31. Ensaios utilizando ar comprimido a 973 K ao longo do tempo	66
Figura 32. Ensaios utilizando ar comprimido a 1073 K ao longo do tempo	66
Figura 33. Ensaios utilizando ar comprimido a 1173 K ao longo do tempo	67
Figura 34. Difratoograma do produto ustulado em condição úmida e análise mineralógica pelo método de Rietveld	69
Figura 35. Difratoograma do produto ustulado em condição seca e análise mineralógica pelo método de Rietveld	70
Figura 36. Aspecto morfológico do concentrado sulfetado de baixo teor de cobre (MEV)	73
Figura 37. Difratoograma do concentrado de baixo teor intemperizado e análise mineralógica pelo método de Rietveld	75
Figura 38. Possível solução de sulfato de cobre sendo evaporada no intuito de produzir um cristal a ser caracterizado	78
Figura 39. Aspecto morfológico do possível sulfato de cobre Cristalizado	79
Figura 40. Aspecto morfológico do resíduo insolúvel oriundo de ensaio empregando abate restrito	80
Figura 41. Aspecto morfológico do resíduo insolúvel oriundo de ensaio empregando abate intermitente	81

Lista de tabelas

Tabela 1. Constantes de equilíbrio das reações	44
Tabela 2. Análise química por meio de EDS	61
Tabela 3. Resultado dos ensaios de secagem do concentrado	64
Tabela 4. Resultado dos ensaios de ustulação com e sem umidade	68
Tabela 5. Análise química por meio de EDS	74
Tabela 6. Resultado de estudo anterior considerando ensaios de ustulação empregando o concentrado original em condições favoráveis a seletividade CuSO_4 e Fe_2O_3 [41]	76
Tabela 7. Resultado dos ensaios de ustulação empregando o concentrado intemperizado em condições favoráveis a seletividade CuSO_4 e Fe_2O_3	77
Tabela 8. Análise química por meio de EDS do possível sulfato de cobre cristalizado	79
Tabela 9. Análise química por meio de EDS das duas amostras de resíduo insolúvel	81

1.

Introdução

1.1. Contextualização do projeto de pesquisa

O cobre é um metal de cor vermelha alaranjada com um importante papel tecnológico desde os princípios da humanidade [1,2]. Atualmente, o cobre e suas ligas mais comuns (ex: bronze e latão) desempenham uma importante função na sociedade moderna devido às propriedades físicas e químicas deste metal, com destaque para as condutividades elétricas e térmicas, maleabilidade assim como resistência à corrosão [3,4].

Devido a sua natureza geoquímica tipicamente calcofílica, o cobre tende a formar compostos significativamente estáveis com o enxofre o que, por sua vez, faz com que as principais ocorrências minerais desse metal se deem na forma de sulfetos, tais como: *calcopirita* (CuFeS_2), *bornita* (Cu_5FeS_4) e *calcocita* (Cu_2S) [5,6]. Tipicamente, esses minerais são processados seguindo um fluxograma de processos contemplando etapas de concentração física dos minerais de interesse, fusão máfica, conversão do mate assim como refino a quente e eletrólise [7-9]. Além destas ocorrências economicamente mais relevantes, responsáveis por aproximadamente 85% da produção metalúrgica, o cobre também pode ser encontrado, em uma menor escala, na forma de minerais oxidados (ex: óxidos, carbonatos, sulfatos e silicatos) que usualmente são processados por meio de reações químicas em meio aquoso e extração por solventes [9].

Com reservas mundiais estimadas em 700 milhões de toneladas métricas, o Chile se destaca como o maior minerador de cobre com lavra de cerca 5,8 milhões de toneladas métricas por ano, tornando-se responsável por 31% da produção mundial [10]. Apesar de ser um produtor minoritário no contexto da mineração de cobre, o Brasil vem aumentando a sua contribuição nesse mercado nos últimos anos, particularmente devido ao crescimento da produção de concentrados oriundos da Mina do Salobo [11].

No entanto, mesmo sendo o metal não ferroso pesado com maior produção mundial, com reservas minerais expressivas e aplicações tecnológicas relevantes, a indústria do cobre, assim como as demais *commodities*, tem a sua rentabilidade e produção fortemente atreladas à volatilidade do mercado e outros aspectos econômicos. Tal característica vem sendo observada nos últimos anos, visto que desde a cotação recorde de 10,14 dólares por quilograma de abril de 2011, o preço comercial do cobre, nesta unidade de massa, vem apresentando uma tendência de queda, sendo negociado entre 6,62 e 8,37 dólares desde o ano de 2013 [12,13]. Dentro dessa conjectura econômica, os produtores de cobre metálico assim como os dos respectivos concentrados minerais vêm buscando alternativas a fim de contornar não conformidades e barreiras que possam aumentar a aceitação dos produtos comercializados mantendo, assim, a rentabilidade dos empreendimentos, visto que em situações de cotação inferior a 6,00 dólares por quilograma algumas minas e plantas industriais de cobre não são economicamente sustentáveis [9].

Assim sendo, no que diz respeito à comercialização de concentrados minerais portadores de sulfetos de cobre, duas situações distintas devem ser consideradas em função do seu efeito sobre a rentabilidade de comercialização desses materiais. A primeira dessas está relacionada com a presença de elementos deletérios em concentrados cujo teor de cobre é apropriado para extração metalúrgica. Esta, por sua vez, está diretamente associada à natureza da ocorrência mineral e de seus processos de concentração, visto que estes se apresentação como as operações permitem, ou não, a manutenção de elementos tóxicos ou de difícil disposição, tais como: As, Hg, Cd, Cl e F. Desta forma, os produtores de concentrados contaminados ficam sujeitos a penalizações econômicas, proporcionais ao teor destes elementos no material, diminuindo, assim, a receita líquida da mina em questão. Tal cenário estimula os produtores a investigar métodos de remoção, estabilização e mitigação dos efeitos associado a esses elementos danosos (ex: toxicidade e corrosão de refratários) no contexto dos processos empregados por seus potenciais clientes. Por outro lado, mesmo que na ausência de elementos deletérios os concentrados devem possuir um teor mínimo de cobre para que sejam comercialmente aceitos pelas plantas de processamento metalúrgico por meio de ustulação seguida por fusão mática. Assim sendo, na venda de concentrados de cobre torna-se fundamental que este elemento possua um teor de pelo menos 25% em massa, uma vez que em concentrações menos

expressivas o material não é considerado operacionalmente viável para a produção metalúrgica de cobre [6,9]. Nesse sentido, a fim de proporcionar a venda de concentrados de baixo teor, surge como alternativa utilizá-los em processos industriais de natureza não metalúrgica, assim conferindo ao material aumento de valor de mercado e aplicação em outros setores industriais (ex: produtos químicos para agricultura).

1.2. Objetivos da tese de doutorado

Dentro desse contexto, os objetivos do presente trabalho estão associados com a avaliação teórica e experimental de rotas de processamento químico de concentrados sulfetados de cobre de alto e baixo teor que apresentam restrições às rotas de processamento usualmente empregadas na indústria. Especificamente no que diz respeito aos concentrados com elevado teor, o estudo visa aprimorar o entendimento do comportamento do flúor contido em um concentrado nacional, oriundo da Mina do Salobo; buscando, assim, identificar condições que proporcionem à mitigação dos efeitos deletérios nos processos de ustulação seguido por fusão máfica. Em seguida, para o caso de concentrados de baixo teor, o estudo avalia o emprego de uma rota alternativa visando à produção seletiva de sulfato de cobre e óxido de ferro por meio de ustulação em atmosfera controlada.

1.3. Motivações para o desenvolvimento do estudo

Tendo em vista os objetivos apresentados, esta tese de doutorado tem duas motivações para o seu desenvolvimento, uma de natureza tecnológica, associada com a aceitação e comercialização de concentrados de cobre, e outra científica, relacionada com o entendimento do comportamento de alguns elementos químicos presentes em concentrados sulfetados.

Na conjuntura da primeira motivação, deve-se primeiramente entender duas grandezas usualmente empregadas no contexto de comercialização de concentrados minerais: *Gross Smelter Return* (GSR) e *Net Smelter Return* (NSR) [14]. A primeira destas, a GSR, está associada com a receita bruta paga à mineradora sem nenhuma dedução ao passo que a segunda, a NSR, corresponde à receita líquida do empreendimento de mineração incluindo descontos associados

ao transporte, etapas de tratamento e refino do concentrado assim como penalizações associadas à presença de elementos deletérios [15]. A título de ilustração, minas de cobre possuem uma NSR da ordem de 60 a 65% do total da GSR [14,15]. No entanto, esse valor tende a diminuir substancialmente quando o teor de cobre no concentrado é mais baixo, podendo até inviabilizar a venda para uso metalúrgico quando a fração do elemento de interesse é inferior a 25% [6,9,15-17]. Tal efeito sobre a NSR também pode ser verificado nos casos em que o teor de um ou mais elementos deletérios se encontra acima de um limite pré-estabelecido por normas vigentes no país ou região onde se localiza o comprador do concentrado [18]. Dentro desse último caso, verifica-se que o flúor se encontra como um dos elementos danosos mais limitantes, visto que este elemento é ambientalmente perigoso quando em fase gasosa [19,20].

Além disso, é válido comentar que, além das restrições ambientais, o flúor pode ser responsável por processos corrosivos às estruturas de fábricas de ácido sulfúrico (ex: catalisadores e tubulações) [18,20]. Ainda no contexto das penalizações econômicas associadas à presença de flúor, observa-se que a severidade destas é dependente de legislações locais e que o valor aplicado é proporcional ao teor deste no concentrado. [19, 21-23]. A título de ilustração, supondo um material com 2000 ppm de flúor sendo vendido com uma penalização de 0,09 dólares por tonelada a cada 10 ppm acima de 200 ppm [21], estima-se que a penalização conferida por tonelada de concentrado seria da ordem de 16,20 dólares. Aplicando essa penalidade sobre a expectativa de produção anual da Mina do Salobo de 100.000 toneladas [11], verifica-se que a penalização econômica acumulada ao longo de um ano seria da ordem de 1,62 milhões de dólares.

Dentro do escopo motivacional científico, existe uma importante justificativa para a realização de estudos focados no entendimento do comportamento de concentrados minerais com estas características a fim de identificar condições operacionais (ex: temperatura e composição de atmosfera reacional) que possibilitem à manutenção de um sistema reacional favorável a eliminação ou, no mínimo, mitigação dos efeitos que caracterizam o flúor como danoso, no contexto de concentrados de alto teor, da mesma forma que viabilizar uma janela operacional que proporcione a obtenção seletiva de produtos com valor econômico (ex: sulfato de cobre) a partir de concentrados cujo teor do metal

de interesse é considerado baixo para a produção metalúrgica por meio de rotas de processamento tradicionais.

1.4. Organização da tese de doutorado

Tendo em vista atender os objetivos propostos no estudo, o trabalho de pesquisa segue estruturado conforme os tópicos apresentados abaixo.

Fundamentação teórica: concisa revisão da literatura com enfoque na metalurgia extrativa do cobre, observações oriundas de estudos anteriores envolvendo concentrados de cobre com as características similares àquelas dos materiais contemplados neste trabalho. Avaliação termodinâmica das reações químicas e processos que possam estar associados com o entendimento do comportamento teórico dos sistemas reacionais apreciados no trabalho.

Materiais e métodos: breve descrição dos concentrados utilizados como matéria-prima no estudo experimental. Apresentação das técnicas de caracterização de materiais empregadas no estudo. Exposição dos procedimentos experimentais utilizados para processamento químico dos concentrados minerais e método de acompanhamento dos resultados obtidos.

Resultados e discussão: caracterização morfológica, elementar e mineralógica dos concentrados minerais empregados no trabalho de pesquisa. Apresentação dos resultados experimentais obtidos e discussão acerca do comportamento dos sistemas reacionais. Caracterização dos materiais obtidos com enfoque no comportamento do flúor em concentrado de alto teor e obtenção seletiva de sulfato de cobre em concentrado de baixo teor de metal de interesse.

Considerações finais: conclusões oriundas do estudo teórico assim como do trabalho experimental e as respectivas correlações com os objetivos da tese de doutorado.

Sugestões para trabalhos futuros: apresentação de propostas para o avanço dos tópicos pesquisados por meio de iniciativas sequenciais assim como exposição oportunidades de pesquisa que surgiram como a partir do desdobramento do trabalho.

2.

Fundamentação teórica

2.1. Revisão bibliográfica

A presente seção contempla uma descrição concisa do estado da arte de processamento químico de concentrados sulfetados de cobre e alternativas já exploradas, descritas na literatura especializada, a fim de contornar limitações associadas com a presença de flúor, no caso de concentrados de alto teor, assim como nas situações onde o teor do metal de interesse é baixo.

2.1.1. Metalurgia extrativa do cobre

Em função da marcante afinidade química do cobre pelo enxofre, as principais ocorrências naturais deste metal se dão na forma de sulfetos minerais. Como consequência, a maior parcela da produção primária de cobre é levada a efeito a partir do processamento químico de concentrados portadores de sulfetos de cobre e ferro. Sabe-se, porém, que estes tendem a ser refratários às tentativas de dissolução em soluções aquosas comuns. Desta forma, a maioria dos processos de extração metalúrgica é conduzida por meio de reações químicas em altas temperaturas. Nesse contexto, a Figura 1 apresenta um fluxograma das principais rotas de processamento químico de concentrados sulfetados de cobre [9].

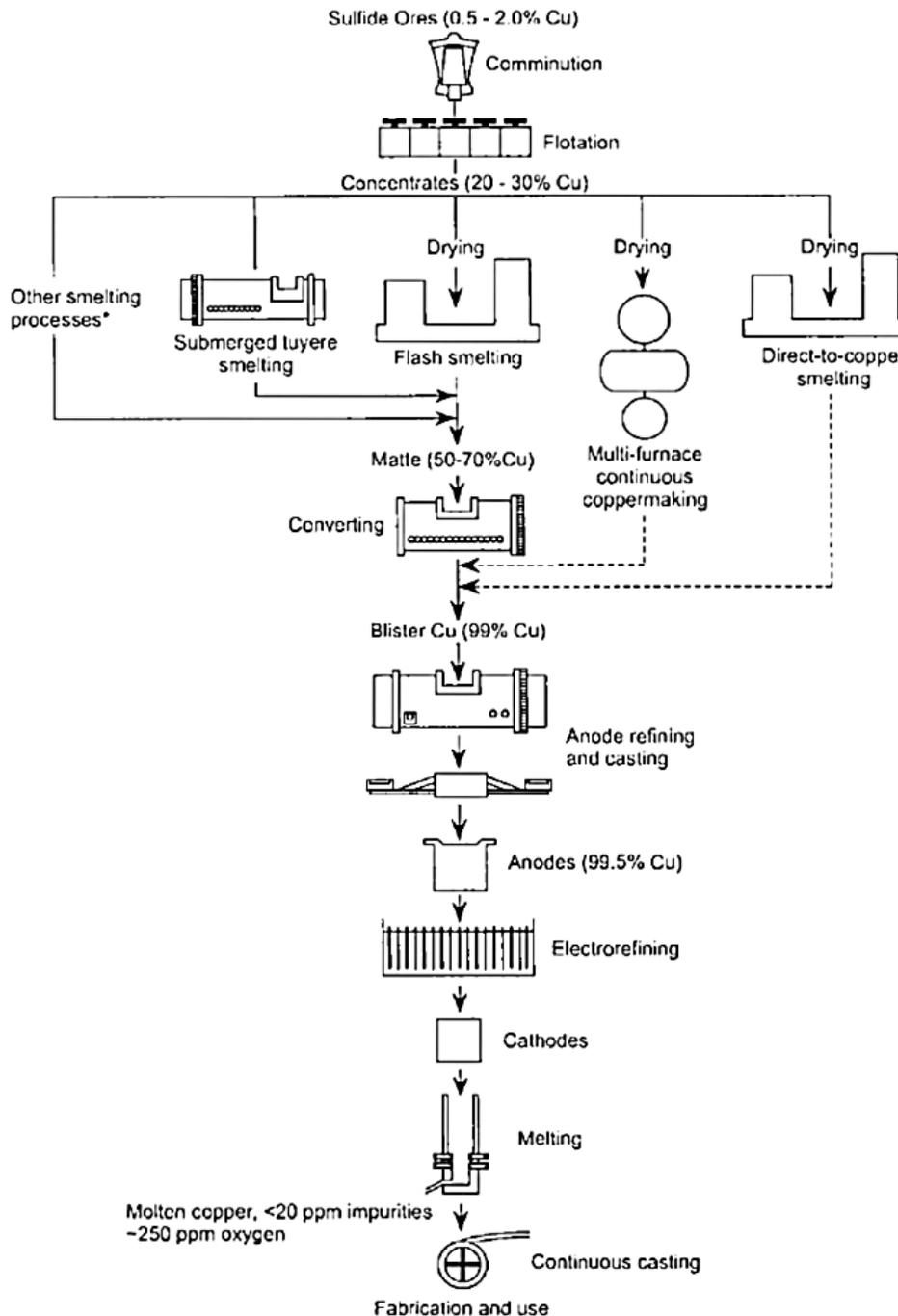


Figura 1. Fluxograma de processamento de concentrado sulfetados de cobre e principais processos empregados para extração e refino [9]

Dentro desse contexto, tradicionalmente, os sulfetos de cobre e ferro presentes nos concentrados são processados em uma atmosfera oxidante visando à extração do elemento de interesse, aumentando o seu teor a cada etapa do fluxograma. Teoricamente, os concentrados minerais podem ser reagidos para

obtenção direta do cobre metálico, conforme apresentado nas reações químicas ilustradas nas equações de (1) a (3).



Essas reações possuem variação de energia livre e entalpia negativas sendo, portanto, termodinamicamente favoráveis assim como liberam calor para o sistema reacional. Como resultado destas, o processo é capaz de produzir cobre líquido da mesma forma que escórias ricas em óxidos de ferro e de elementos típicos de ganga mineral (ex: silício). No entanto, em condições tipicamente oxidantes, o cobre pode ser levado até a fase oxidada, conforme apresentado na reação química contemplada pela equação (4), o que, por sua vez, pode causar a diluição do metal de interesse na escória e consequentes diminuições nos valores de recuperação atingida.



Assim sendo, com o intuito de minimizar as perdas de cobre na escória, o processo de ustulação seguido por fusão máfica de concentrados sulfetados possibilita a oxidação parcial dos sulfetos de cobre e ferro, gerando uma fase líquida portadora de sulfetos dos dois elementos químicos e óxidos do último, conforme apresentado na reação química descrita na equação (5).



Essa remoção parcial de ferro, através do seu particionamento nas fases mate (fase rica em enxofre) e escória (fase rica em oxigênio), é explicada pelo diagrama de fases apresentado na Figura 2, uma vez que elevando a fração mássica de óxido de silício observa-se a formação desses dois líquidos imiscíveis [9].

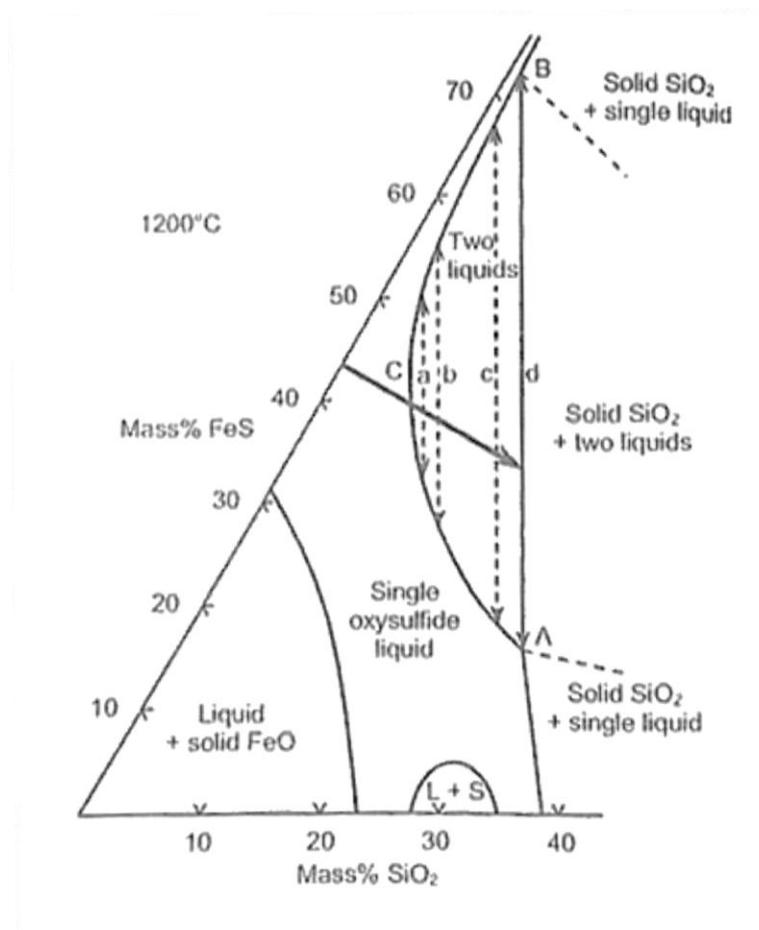


Figura 2. Diagrama de fases simplificado para o sistema Fe-O-SiO₂ a 1473 K [9]

Tal característica possibilita uma baixa diluição dos sulfetos de cobre em escórias contendo *fayalita* (FeO.SiO₂) o que, por sua vez, proporciona uma alta recuperação do metal de interesse no produto intermediário. Desta forma, justifica-se o elevado desempenho e aceitação dos processos de ustulação seguido por fusão mática como a principal rota de processamento químico de concentrados sulfetados empregados na metalurgia extrativa do cobre. Em linhas gerais, pode-se afirmar que o processo de ustulação inicial tem por objetivo principal separar

uma fração de ferro como óxido, mantendo certa quantidade como sulfeto a fim de servir como reserva térmica de etapas subsequentes, ainda que certa quantidade de enxofre seja removida dos portadores de cobre levando-os até sulfetos menores.

Dentre os equipamentos mais empregados em processos dessa natureza, os *Fornos Flash Outotec* se destacam como a tecnologia dominante na indústria. A título de ilustração, é possível notar a aceitação deste, visto que nove das dez maiores plantas de processamento adotam o *Forno Flash Outotec* como um dos equipamentos utilizados nos seus processos, enquanto três das cinco maiores empregam esta rota em caráter exclusivo [9]. De forma sucinta, este tipo de forno industrial pode ser descrito como um equipamento contendo três regiões: um veio reacional por onde é feito o ataque químico do concentrado de cobre através da ação de uma atmosfera oxidante, uma câmara horizontal onde os produtos líquidos formados, mate e escória, repousam até o vazamento e uma torre de coleta de produtos gasosos, tais como os óxidos de enxofre que, por sua vez, são utilizados como matéria-prima na fábrica de ácido sulfúrico. A fim de melhor ilustrar esta descrição, a Figura 3 apresenta de forma esquemática a disposição dessas três regiões do *Forno Flash Outotec* assim como a direção do fluxo material alimentado.

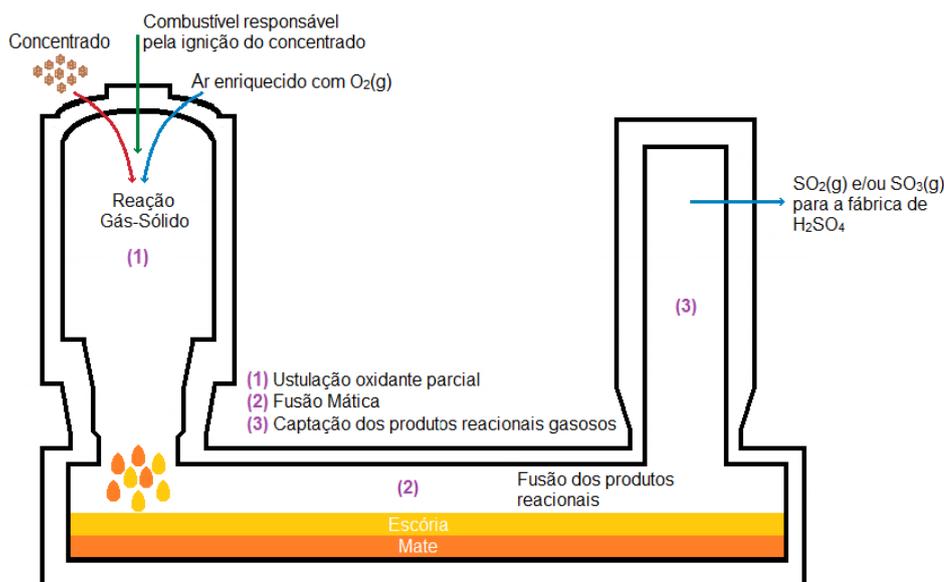


Figura 3. Representação esquemática de um Forno Flash Outotec

Apesar da marcante aceitação pela indústria, os fluxogramas de processamento químico empregando este tipo de forno possuem limitações operacionais diretamente relacionadas com as motivações do trabalho, visto que *Fornos Flash Outotec*, tipicamente, não costumam ser alimentados com concentrados cujo teor de cobre é inferior a 25% assim como devem ter o teor de flúor significativamente baixo, devido aos potenciais processos corrosivos impostos às tubulações de fibra de vidro e catalisadores de vanádio com alma de óxido de silício na fábrica de ácido sulfúrico [6,9].

2.1.2. Processamento químico de concentrados sulfetados de cobre ricos em flúor

No que diz respeito ao processamento de concentrados sulfetados ricos em flúor, estudos anteriores sugerem uma preferência pela tentativa de remoção do elemento deletério em operações anteriores à etapa de ustulação do material [24-28].

Dentre as alternativas propostas, verifica-se que a otimização da etapa de flotação se apresenta como uma possível forma de separar minerais portadores de flúor dos demais constituintes de interesse no concentrado, conforme apresentado em *review* por Agorhom et al. [24]. Neste trabalho, é dito que as ocorrências de flúor se dão, principalmente, na forma de *fluorita* (CaF_2) e *fluorapatita* ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$) seja como minerais liberados ou em associação com os principais portadores de cobre. Dentro do contexto apresentado, os principais fatores que promovem o transporte de flúor para os concentrados são: o baixo teor de liberação entre os portadores do elemento deletério e os sulfetos de interesse, associação com minerais de ganga que se reportam à parcela hidrofóbica do processo assim como arraste mecânico. Desta forma, torna-se fundamental compreender a associação mineralógica da ocorrência mineral a fim de minimizar o teor de flúor no concentrado sulfetado final. Os autores enunciam ainda que a maior parte das plantas de flotação de minérios sulfetados de cobre com significativa quantidade de flúor tem o próprio fluxograma de operações, tendo como base abordagens ajustadas à mineralogia da ocorrência em questão. Dentre os casos mais bem sucedidos destacam-se os casos do concentrador *Ok Tedi* [25] e o depósito de *Prominent Hill* [26].

Outra possibilidade de separação do flúor contido em concentrados sulfetados de cobre, descrita na literatura, é através de processos de lixiviação [21,27] e biolixiviação [28] destes materiais. No que diz respeito à lixiviação aquosa por meio de ácidos clorídrico ou sulfúrico, nota-se que é possível transferir o flúor contido no mineral para a solução. No entanto, quando o cobre está presente em minerais como *bornita* e *calcocita*, uma parte do metal de interesse também pode ser transferida para a solução ocasionando perdas de outra natureza, visto que estes são menos refratários ao ataque químico por meio de ácidos comuns [21,27]. Sobre outra perspectiva, no que diz respeito ao processo de biolixiviação, os autores relatam que o flúor acaba por se transformar em ácido fluorídrico que, por sua vez, possui uma marcante toxicidade no que diz respeito ao metabolismo das bactérias responsáveis pelo processo, prejudicando o seu rendimento. Apesar de ter identificado condições em que este fenômeno pode ser contornado, os autores sugerem que a rota de processamento proposta é adequada para materiais de baixo teor de cobre assim como resíduos industriais [28].

Em paralelo a esse contexto, verificou-se que existe uma limitação quanto às iniciativas voltadas para o entendimento do comportamento do flúor no ambiente em que os seus efeitos deletérios tem origem. Em particular, no caso de concentrados sulfetados de cobre, aparentemente não existem registros na literatura de aspectos relacionados com o processamento químico destes por meio de processos pirometalúrgicos. No entanto, Yang et al. descrevem em um trabalho dedicado à recuperação de prata em concentrados de zinco que é possível separar flúor e cloro contidos no produto reacional por meio da ação de vapor de água e temperatura controlada [29]. Apesar de esta ser descrita como uma técnica eficiente para a separação de elementos químicos halógenos (ex: flúor e cloro), tal informação não é relevante no contexto dos processos de ustulação seguida de fusão máfica, visto que os produtos desse ataque devem ser deletérios às estruturas responsáveis pela fabricação de ácido sulfúrico em etapas subsequentes do fluxograma de processos.

2.1.3. Processamento químico de concentrados sulfetados com baixo teor de cobre

Ao se fazer uma revisão da literatura acerca de concentrados de baixo teor de cobre, verifica-se que este tópico de pesquisa é bastante abordado no contexto de processos metalúrgicos, tendo o seu maior destaque na utilização de reações por rota úmida como a alternativa mais abordada, até o presente momento. Nesse contexto, observa-se que existem trabalhos dedicados à lixiviação aquosa [30,31], lixiviação sob pressão [32] e processos de biolixiviação [33,34].

No entanto, poucos trabalhos vêm sendo desenvolvidos recentemente no contexto de processamento desses concentrados por meio de ustulação, mesmo sendo bastante reconhecido que os sulfetos podem gerar uma diversidade de seletividades dependendo das condições operacionais implementadas no interior de fornos [8]. Dentre algumas possibilidades exploradas encontram-se descritas: a formação de mate através de redução com carbono [35], oxidação completa [36] e produção de sulfato de cobre por meio da ação de vapor de água sobre sulfetos sintéticos [37]. Todavia, não se observa ainda, uma descrição detalhada dos efeitos da recirculação dos produtos reacionais gasosos sobre a seletividade do sistema reacional, particularmente no que diz respeito aos efeitos desta sobre a transformação de sulfatos em óxidos.

2.2.. Apreciação termodinâmica

Esta seção dá continuidade ao estudo dos fundamentos que norteiam o processamento químico de concentrados sulfetados de cobre. Dentro desse contexto, são apresentados gráficos oriundos de cálculos termodinâmicos computacionais realizados por meio do software *HSC Chemistry* e sua respectiva base de dados padrão [38].

2.2.1. Processamento químico de concentrados sulfetados de cobre ricos em flúor

Dentro do contexto dos efeitos deletérios que o flúor pode apresentar no fluxograma de processos, verifica-se que a corrosão de refratários se apresenta como àquela mais danosa do ponto de vista operacional. Este efeito, provavelmente é decorrente do ataque ácido dessas estruturas por meio de ácido fluorídrico. Desta forma, levando em consideração que a corrosão se dá, a posteriori, por intermédio deste ácido, a fundamentação teórica do estudo tem o seu prosseguimento associado com o entendimento do processo de transformação do flúor contido nos minerais, no ambiente de ustulação, nesse composto. Assim sendo, foi realizada uma apreciação do comportamento físico-químico de alguns compostos contendo flúor a fim de identificar situações de estabilidade deste elemento deletério no ambiente de ustulação tipicamente presente no interior de *Forno Flash Outotec*.

Sob a perspectiva de avaliar elementos com marcante afinidade pelo flúor, a Figura 4 apresenta um diagrama tipo Ellingham para a formação de fluoretos de interesse tecnológico.

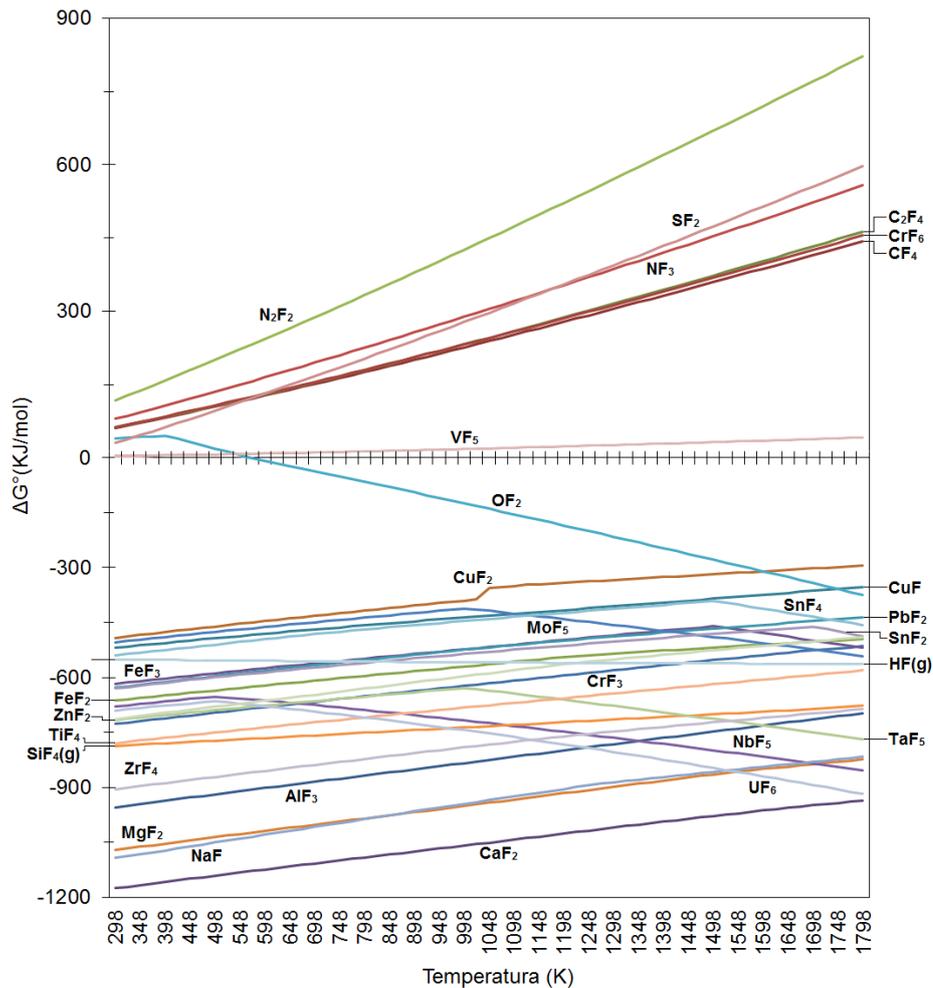


Figura 4. Diagrama de Ellingham para a formação de fluoretos

Em uma primeira análise, observa-se que a *fluorita* (CaF_2) se apresenta como o fluoreto cuja a formação é termodinamicamente mais favorável em toda a faixa de temperaturas. Tal afinidade do cálcio pelo flúor sugere que esta combinação se constitui como uma potencial forma de fixação do flúor em fase condensada no ambiente de ustulação. É possível notar ainda que a formação do $\text{HF}(\text{g})$ também possui uma variação de energia livre padrão de Gibbs negativa, da mesma forma que o $\text{SiF}_4(\text{g})$. Observa-se também que o último apresenta um valor de ΔG° mais negativo em toda faixa de temperaturas o que, por sua vez, pode estar relacionado com os efeitos deletérios do flúor na fábrica de ácido sulfúrico visto que este tem maior afinidade pelo silício, presente nesta unidade na forma de óxidos nas tubulações de fibra de vidro e na alma dos catalisadores de vanádio. Em resumo, pode-se afirmar que, em uma primeira análise, os compostos mais

indicados para manutenção do flúor em fase condensada são os fluoretos de cálcio, sódio e magnésio.

No entanto, estes compostos devem ter a sua variação de pressão de vapor apreciada em função da temperatura a fim de garantir que estes não serão responsáveis pelo transporte de flúor para fase gasosa. A Figura 5 apresenta um gráfico expondo o efeito da temperatura sobre a pressão de vapor de CaF_2 , NaF e MgF_2 .

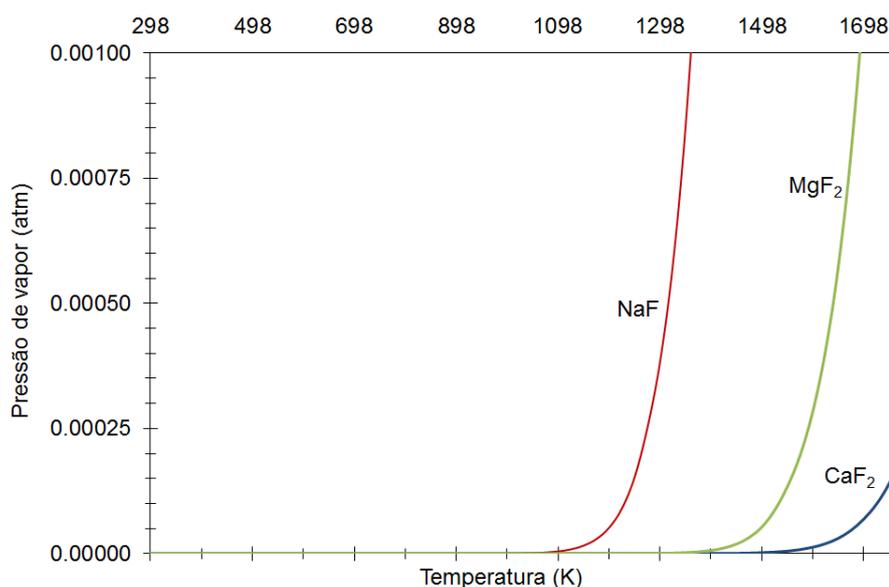


Figura 5. Pressão de vapor dos fluoretos de sódio, magnésio e cálcio

É possível notar que os três compostos têm valores de pressão de vapor significativamente baixos em uma faixa de temperaturas bastante relevante. Verifica-se, porém, que o fluoreto de sódio assume uma pressão de vapor de 10^{-3} atm por volta de 1300 K ao passo que o fluoreto de magnésio atinge este valor por volta de 1690 K. No que diz respeito ao fluoreto de cálcio, observa-se que este se mantém com valores de pressão de vapor condizentes com a manutenção do flúor em fase condensada em toda a faixa de temperaturas.

Todavia, além da temperatura elevada, outras características dos processos de ustulação de sulfetos podem ser responsáveis pela degradação do fluoreto de cálcio e conseqüente transferência do flúor para a fase gasosa. Dentre elas, encontram-se as variações de composição química da atmosfera reacional que pode tanto ser de natureza oxidante, como formadora de sulfetos e sulfatos. Nessa

conjuntura, a Figura 6 apresenta um gráfico de variação da energia livre padrão de Gibbs para as reações de degradação do CaF_2 , CaO , CaS e CaSO_4 .

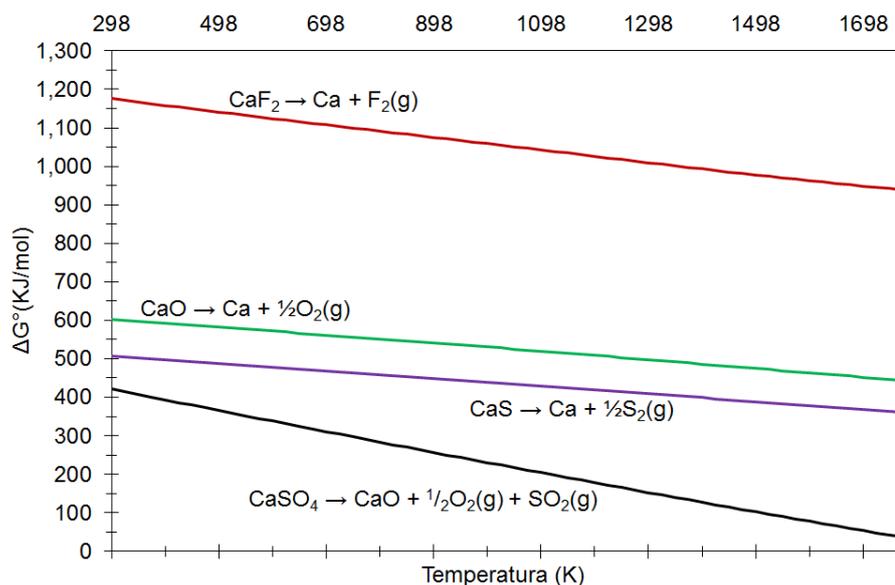


Figura 6. Variação da energia livre padrão de Gibbs em função da temperatura associada com a decomposição de alguns compostos de cálcio

Observa-se que o CaF_2 se apresenta como a espécie química cuja dissociação é a mais desfavorável termodinamicamente o que por sua vez sugere que o cálcio tem mais afinidade pelo flúor do que pelo oxigênio, enxofre assim como no que diz respeito aos íons sulfato. Essa estabilidade, porém, deve ser apreciada no contexto da exposição da fluorita a uma atmosfera oxidante assim como na combinação do oxigênio de excesso e dióxido de enxofre oriundo da ustulação.

A Figura 7, por sua vez, expõe as variações de energia livre padrão de Gibbs dessas duas reações assim como o efeito da presença adicional de água no caso da última composição química da atmosfera reacional.

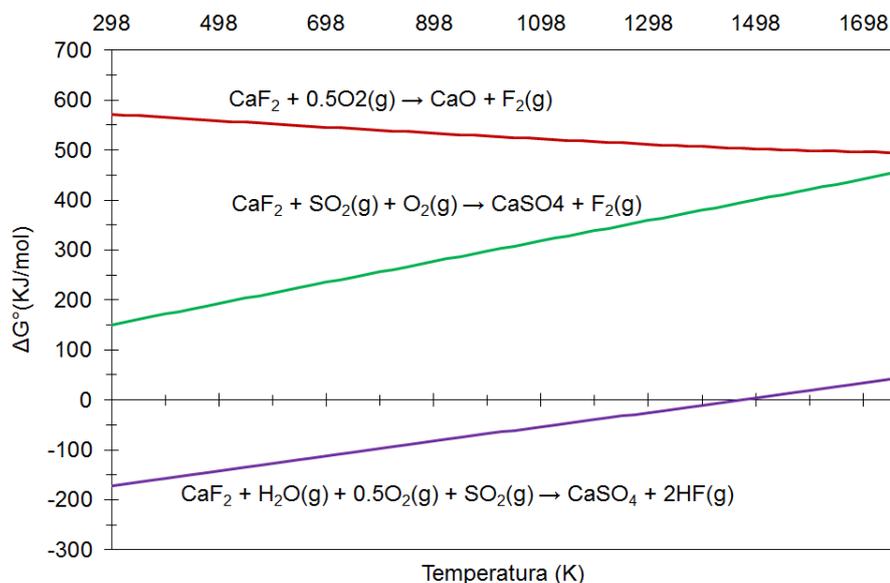


Figura 7. Variação da energia livre padrão de Gibbs em função da temperatura associada com a algumas reações envolvendo fluoreto de cálcio

Verifica-se que, em atmosferas exclusivamente oxidantes ou combinadas com $\text{SO}_2(\text{g})$ na ausência de água, o fluoreto de cálcio tende a permanecer estável até 1698 K. No entanto, quando na presença de água, a estabilidade é invertida e a variação da energia livre padrão de Gibbs torna-se favorável à formação de CaSO_4 com a concomitante produção de ácido fluorídrico que, por sua vez, tende a ser um importante agente na corrosão de materiais cerâmicos na unidade de ácido sulfúrico.

Ainda que a utilização de tais diagramas termodinâmicos de variação da energia livre padrão de Gibbs seja extremamente útil e bastante empregada no contexto de processos de químicos e metalúrgicos, esta deve ser complementada por uma apreciação do estado de menor energia contemplando formações simultâneas de espécies em um dado sistema reacional. Nesse contexto, foram construídos diagramas de especiação onde é possível observar as quantidades de cada uma das espécies presentes no estado termodinâmico que, teoricamente, possui a menor energia livre.

Assim sendo, as Figuras 8, 9 e 10 apresentam gráficos dessa natureza para composições químicas iniciais similares se diferenciado apenas no que diz respeito à proporção entre $\text{O}_2(\text{g})$ e $\text{SO}_2(\text{g})$ no ambiente de ustulação a fim de

verificar se além da presença de água, as variações composicionais destes podem ser responsáveis pelo desprendimento de flúor oriundo do fluoreto de cálcio.

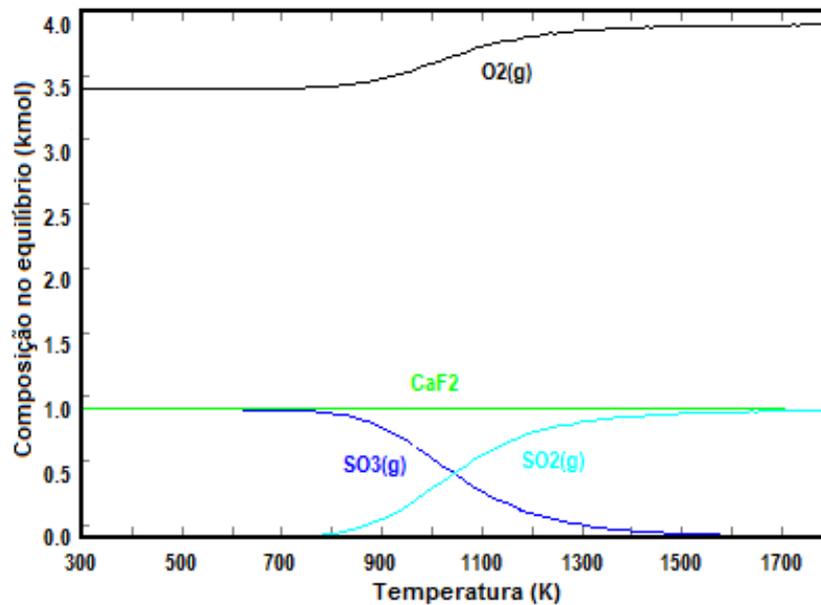


Figura 8. Especificação resultante da combinação de 1 kmol de CaF_2 , 4 kmol de $\text{O}_2(\text{g})$ e 1 kmol de $\text{SO}_2(\text{g})$

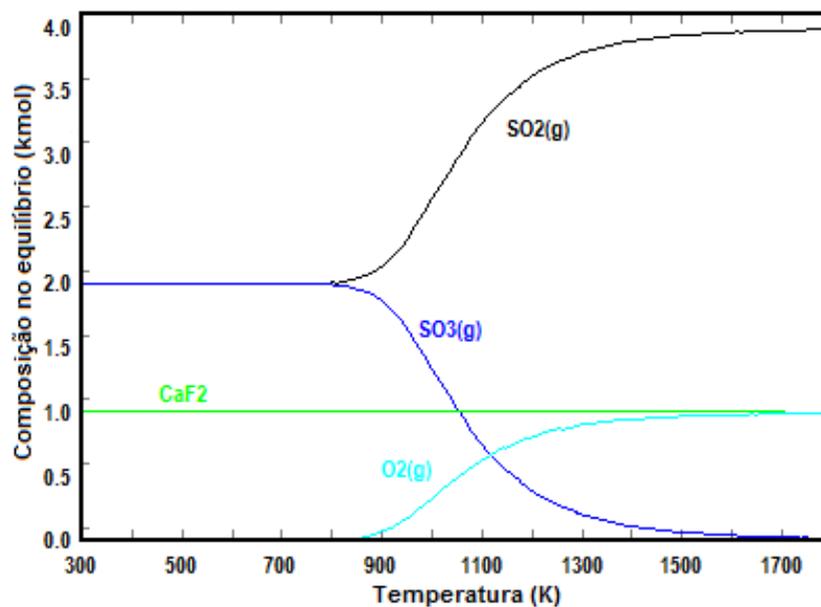


Figura 9. Especificação resultante da combinação de 1 kmol de CaF_2 , 1 kmol de $\text{O}_2(\text{g})$ e 4 kmol de $\text{SO}_2(\text{g})$

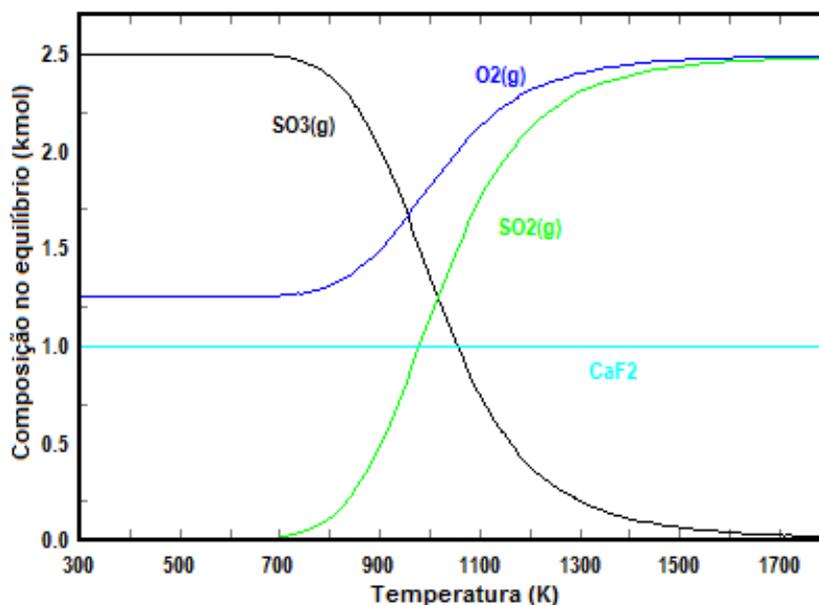


Figura 10. Especificação resultante da combinação de 1 kmol de CaF₂, ⁵/₂ kmol de O₂(g) e ⁵/₂ kmol de SO₂(g)

É possível afirmar que, tanto em situações de composição extremada de um dos constituintes quanto em que condições onde O₂(g) e SO₂(g) estão combinados na mesma proporção molar, o CaF₂ tende a permanecer estável em toda a faixa de temperaturas. Nesse contexto, verifica-se que, aparentemente, a presença de água no sistema reacional tende a ser a condição operacional responsável pela perda de estabilidade do fluoreto de cálcio e subsequente formação de ácido fluorídrico no ambiente de ustulação.

Essa, aparente, necessidade da presença de água no ambiente de ustulação é consistente com o fato de vapor de água ser um dos recursos empregados para em procedimentos padrão para extração e determinação de flúor contido em óxidos de urânio e gadolínio para uso na indústria nuclear [39]. Neste particular, ar atmosférico ou oxigênio são borbulhados em água aquecida arrastando vapor para o interior de um forno tubular onde o flúor é extraído para, a seguir, ser capturado em uma solução acetato de potássio diluído em ácido acético [39].

Tendo em vista essa expectativa teórica de que a presença de água deve ser reduzida no ambiente de processamento químico, algumas medidas práticas, além das usuais operações de secagem, devem ser consideradas quando na escala industrial. Sabe-se que os *Fornos Flash Outotec* utilizam o recurso dos combustíveis fósseis para dar início ao processo de ignição dos concentrados

minerais. Tais características, por si só, já seriam responsáveis pela produção de água no ambiente de ustulação além da umidade contida nos concentrados e fluxos gasosos. No entanto, outros recursos tecnológicos podem ser empregados a fim de diminuir a necessidade de uso de combustíveis sólidos, tais como o incremento o teor de oxigênio no gás alimentado e ajuste da temperatura de sopro do forno [40]. A Figura 11 apresenta uma correlação entre essas duas últimas grandezas e o respectivo requerimento de combustível sólido necessário para o processamento de um concentrado de cobre neste tipo de equipamento [40].

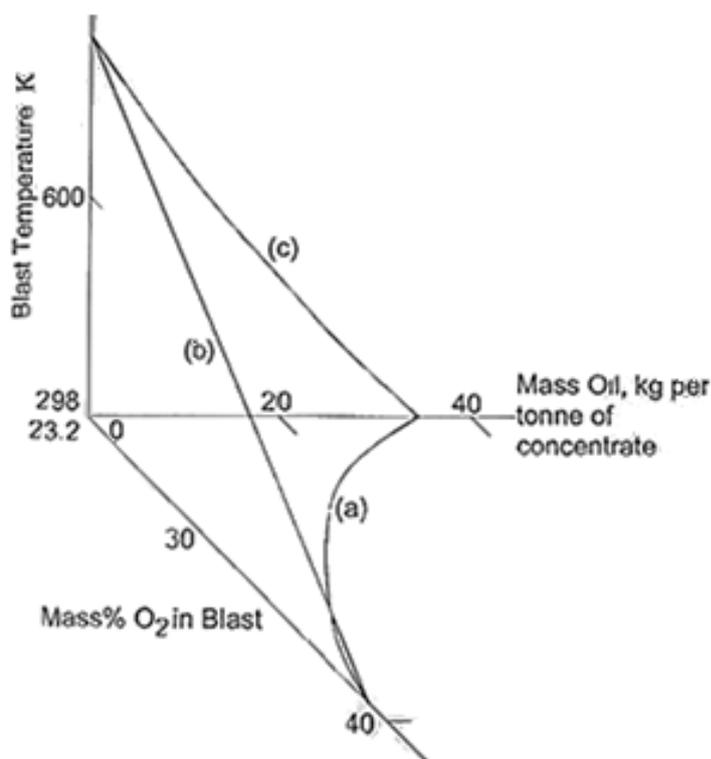


Figura 11. Efeito da temperatura e da composição química da atmosfera reacional sobre os requisitos de combustíveis fósseis necessários para a produção de uma mate com 65% de Cu a uma temperatura de 1500 K [40]

Verifica-se, portanto, que a condição ideal considerando essas duas grandezas é obtida na superfície curva resultante do gráfico [40]. Desta forma, aumentando-se o teor de *pirita* (FeS_2) e pré-aquecendo o gás alimentado, podem-se atingir valores de requisito de combustíveis fósseis inferiores a 10 quilogramas por tonelada de concentrado [40].

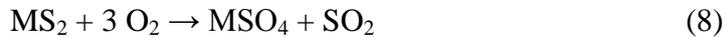
Em resumo pode-se dizer que no caso de um concentrado onde o flúor está sendo portado pela *fluorita* deve-se controlar a presença de água no ambiente de ustulação a fim de minimizar o seu transporte para a fase gasosa. No caso deste elemento estar contido em outro mineral, como por exemplo a *biotita* ($K(Mg,Fe)_3(AlSi_3O_{10})(F,OH)_2$), o cálcio se apresenta como um potencial elemento para fixar o flúor em fase condensada no ambiente de ustulação ou em torre de lavagem de gases anterior à fábrica de ácido sulfúrico. Essa última possibilidade é uma alternativa que também pode ser implementada em colunas de óxidos de silício, aproveitando a marcante capacidade de corrosão destes pelo ácido fluorídrico [21].

Assim sendo, a etapa de processamento químico de um concentrado de alto teor de cobre com teor de flúor deletério terá o seu enfoque na apreciação do comportamento do material em diferentes faixas de temperatura assim como avaliar situações onde a água se faz presente no ambiente de ustulação de forma mais marcante, visto que existe a expectativa de que a principal ocorrência fluoretada no concentrado recebido é, de fato, a *fluorita*.

Tendo apreciado o comportamento teórico do flúor em algumas condições típicas de ustulação de sulfetos, a fundamentação do trabalho de pesquisa tem o seu prosseguimento com a avaliação da segunda limitação apresentada para processos conduzidos em *Forno Flash Outotec*. Nesse sentido, o estudo passará a se dedicar à investigação acerca da possibilidade de obtenção seletiva de $CuSO_4$ a partir de concentrados de cobre de baixo teor.

2.2.2. Processamento químico de concentrados sulfetados com baixo teor de cobre

Dentro da perspectiva apresentada na revisão bibliográfica, pode-se dizer que a partir 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 de ustulação. Esse aspecto de sistemas reacionais envolvendo sulfetos metálicos pode ser constatado nas reações químicas detalhadas nas equações de (6) a (9).



Assim sendo, dentro do contexto da busca por uma alternativa pirometalúrgica para processamento químico de concentrados de cobre de baixo teor, estudos anteriores identificaram a possibilidade de formação seletiva de CuSO_4 e Fe_2O_3 oriundos de uma mistura de sulfetos sintéticos quando submetidos ao ataque de oxigênio e vapor de água [37]. Em observação e inspiração neste, foram realizados estudos envolvendo um concentrado nacional atacado quimicamente por ar atmosférico, oxigênio e oxigênio enriquecido com produtos gasosos da ustulação [41]. Os resultados sugerem que é possível obter a seletividade desejada em temperaturas superiores àquelas onde, normalmente, o sulfato de cobre ampliando, assim a janela operacional do processo.

Sob essa perspectiva, esta etapa do trabalho de pesquisa se propõe a dar continuidade a esse último estudo avaliando inclusive o efeito de intempéries acometidas ao mesmo concentrado após anos de armazenamento e, conseqüente, degradação após ataque químico devido à lavagem deste com água.

Desta forma, a fim de se avaliar as tendências termodinâmicas associadas às ustulações de sulfetos de cobre e ferro, as Figuras 12 e 13 apresentam gráficos de variação da energia livre padrão de Gibbs para as reações do sistema reacional considerando, em cada caso, 1 mol do sulfeto em questão.

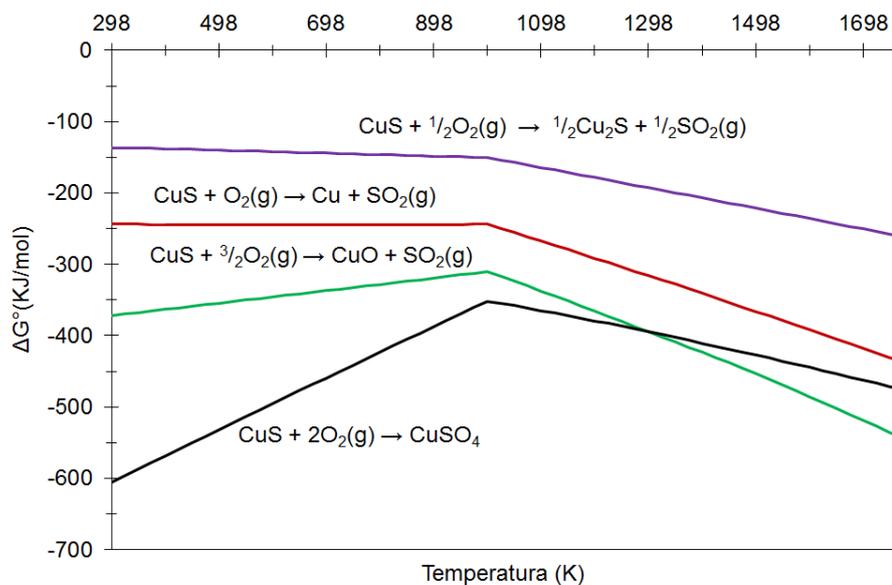


Figura 12. Variação da energia livre padrão de Gibbs em função da temperatura associada com reações envolvendo 1 mol de CuS

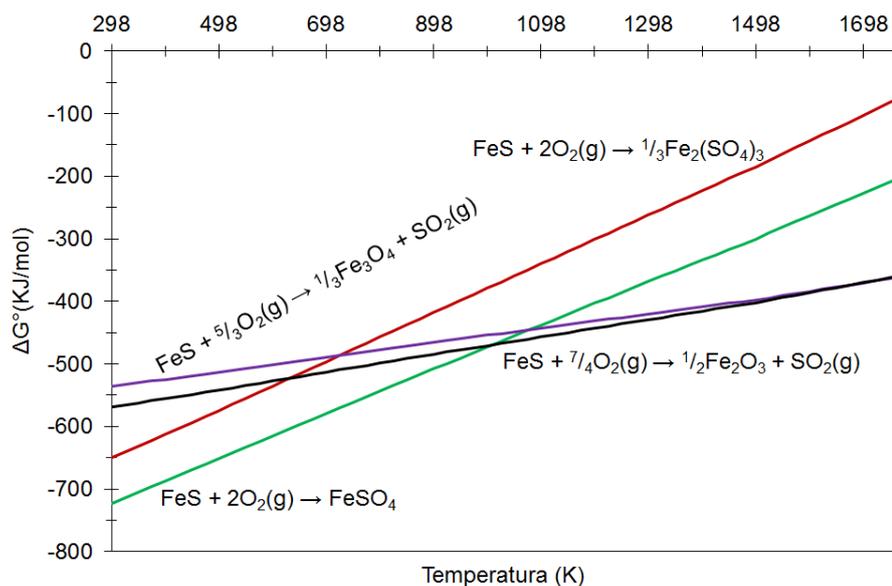


Figura 13. Variação da energia livre padrão de Gibbs em função da temperatura associada com reações envolvendo 1 mol de FeS

É possível notar que os sulfatos tendem a se apresentar como compostos com maior estabilidade termodinâmica em uma faixa de temperaturas mais baixa. Verifica-se também que existe uma região onde a seletividade de formação do sulfato de cobre juntamente com óxido de ferro é a mais favorável, visto que o

FeSO₄ deixa de ser a espécie mais estável do seu sistema reacional a partir de 998 K enquanto o mesmo só pode ser observado no sistema reacional do cobre em temperaturas acima de 1298 K.

No entanto, apesar de válida e extremamente útil para apreciações termodinâmicas, a variação da energia livre padrão de Gibbs (ΔG°) considera que os reagentes e produtos contemplados pelo estudo encontram-se nos seus respectivos estados padrão. Desta informação termodinâmica é possível calcular outra grandeza chamada constante de equilíbrio (K_{eq}) através das equações (10) e (11). Esta grandeza, sua vez, é uma expressão da proporção entre produtos formados a partir do consumido de reagentes ao se atingir o estado de equilíbrio.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln (K_{eq}) \quad (10)$$

$$K_{eq} = \exp (-\Delta G^\circ/RT) \quad (11)$$

Por outro lado, as tendências do sistema reacional podem ser modificadas a partir da imposição de condições operacionais como adição ou remoção de um dado constituinte, deslocando o equilíbrio na direção ao lado termodinamicamente menos favorável. A proporção entre reagente e produtos nessa condição imposta é denominada quociente reacional (Q) e seu efeito sobre o sistema pode ser observado na força motriz reacional (ΔG) que segue apresentada na equação (12) e (13).

$$\Delta G = \Delta G^\circ + \Delta G' \quad (12)$$

$$\Delta G = -RT \ln (K_{eq}) + RT \ln (Q) \quad (13)$$

Nesse contexto, verifica-se que existem três situações possíveis no processamento de uma reação química em condições impostas a fim de deslocar o equilíbrio. Quando a variação de energia livre total é igual à zero, a constante de equilíbrio e o quociente reacional são equivalentes e o sistema encontra-se em equilíbrio termodinâmico. Por outro lado, uma vez o quociente reacional sendo menor que a constante de equilíbrio, o sistema reacional tende a consumir reagentes do lado esquerdo da reação a fim de buscar uma nova situação de

equilíbrio deslocando, assim a favorabilidade da reação química para o lado direito, formando mais produtos. A terceira situação possível se dá quando a constante de equilíbrio é menor que o quociente reacional, deslocando de forma análoga o equilíbrio para o lado esquerdo da reação [41,42].

Entretanto, tal mecanismo de manipulação do equilíbrio termodinâmico é operacionalmente viável em situações em que os valores de K_{eq} se encontram entre 10^{-3} e 10^{+3} . Essa restrição está relacionada com a impossibilidade de implementação de concentrações e/ou pressões parciais excessivamente altas ou muito pequenas, visto vez que não é possível ofertar ao sistema um único constituinte reacional em detrimento de outros. Tendo em vista essa possibilidade, pode ser utilizar esse recurso operacional com o intuito de ampliar a região de seletividade de $CuSO_4$ e Fe_2O_3 permitindo uma maior segurança no controle da dissociação do sulfato de cobre com o concomitante favorecimento da decomposição térmica do sulfato de ferro [41]. A fim de atender esse objetivo, a Tabela 1 apresenta os valores de constante de equilíbrio das duas reações de dissociação na faixa de temperaturas entre 798 e 1498 K.

Tabela 1. Constantes de equilíbrio das reações

T(K)	K_{eq}	K_{eq}
	Dissociação $CuSO_4$	Dissociação $FeSO_4$
798	6,04E-07	1,15E-03
823	2,50E-06	3,10E-03
848	9,51E-06	7,87E-03
873	3,34E-05	1,89E-02
898	1,09E-04	4,33E-02
923	3,33E-04	9,45E-02
948	9,57E-04	1,98E-01
973	2,60E-03	4,00E-01
998	6,71E-03	7,78E-01
1023	1,65E-02	1,46E+00
1048	3,87E-02	2,67E+00
1073	8,73E-02	4,72E+00
1098	1,89E-01	8,14E+00
1123	3,96E-01	1,37E+01
1148	8,02E-01	2,24E+01
1173	1,57E+00	3,59E+01
1198	2,99E+00	5,63E+01
1223	5,54E+00	8,67E+01
1248	9,99E+00	1,31E+02
1273	1,76E+01	1,95E+02
1298	3,02E+01	2,84E+02
1323	5,09E+01	4,09E+02
1348	8,39E+01	5,80E+02
1373	1,36E+02	8,11E+02
1398	2,16E+02	1,12E+03
1423	3,37E+02	1,53E+03
1448	5,17E+02	2,06E+03
1473	7,82E+02	2,74E+03
1498	1,16E+03	3,62E+03

Considerando que reações com K_{eq} entre 10^{-3} e 10^{+3} são passíveis de serem submetidas a um quociente reacional capaz de deslocar o equilíbrio, verifica-se que a decomposição térmica do sulfato de cobre pode ter o seu início em temperaturas inferiores à apresentada anteriormente ao mesmo tempo em que é possível estabilizar esse composto até 200 K acima desse limite, uma vez removendo os produtos gasosos formados e, portanto, deslocando o equilíbrio para o lado direito da reação química. Por outro lado, no que diz respeito ao

sulfato de ferro verifica-se que a sua dissociação é termodinamicamente favorável em toda a faixa de temperaturas.

Ainda nesse contexto, a Figura 14 apresenta o gráfico de variação da energia livre padrão de Gibbs entre 798 e 1498 K para as duas reações de dissociação ao passo que a Figura 15 apresenta a variação da força motriz reacional empregando um quociente reacional, para as duas reações, uma ordem de grandeza acima da constante de equilíbrio, em cada temperatura, associada com a reação de decomposição térmica do sulfato de cobre impondo ao sistema reacional uma condição que desloca o equilíbrio de tal modo que impeça a transformação nessa faixa de temperaturas. Em termos de ΔG° , verifica-se que o sulfato de ferro tem a sua dissociação favorecida a partir de 998 K enquanto que o sulfato de cobre assume essa tendência a partir de 1148 K. Ao se impor o quociente reacional determinado, nota-se, conforme esperado, o deslocamento do equilíbrio para esquerda no que diz respeito à reação química do CuSO_4 em toda a faixa de temperaturas. Já no que tange a reação química do FeSO_4 , o mesmo quociente reacional imposto à outra reação proporcionou um deslocamento do equilíbrio para a direita até 1298 K. Dentro desse contexto, verifica-se que pode ser interessante buscar uma condição em que as pressões parciais de $\text{O}_2(\text{g})$ e $\text{SO}_2(\text{g})$ disponibilizadas ao sistema reacional sejam superiores ao valor destas no equilíbrio, visto que, desta forma, o quociente reacional seria maior que a constante de equilíbrio, possivelmente favorecendo a seletividade Fe_2O_3 e CuSO_4 .

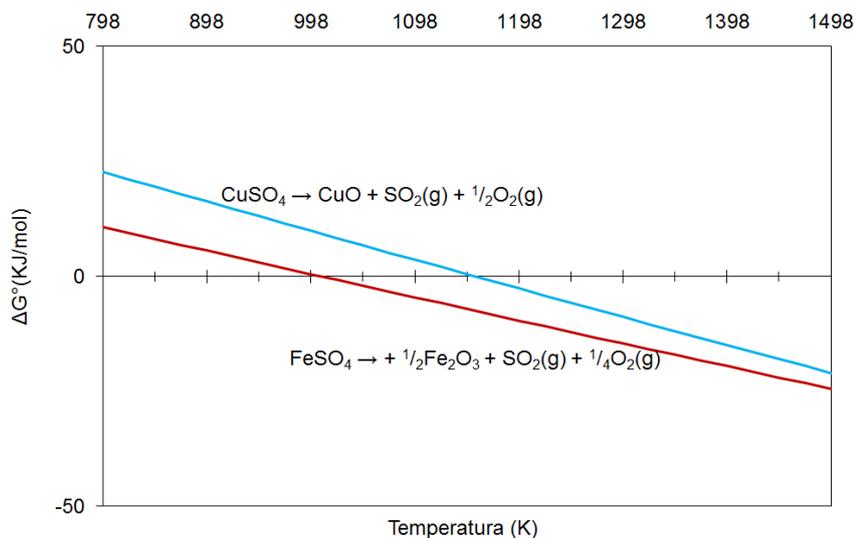


Figura 14. Variação da energia livre padrão de Gibbs em função da temperatura associada com a decomposição térmica de CuSO_4 e Fe_2O_3

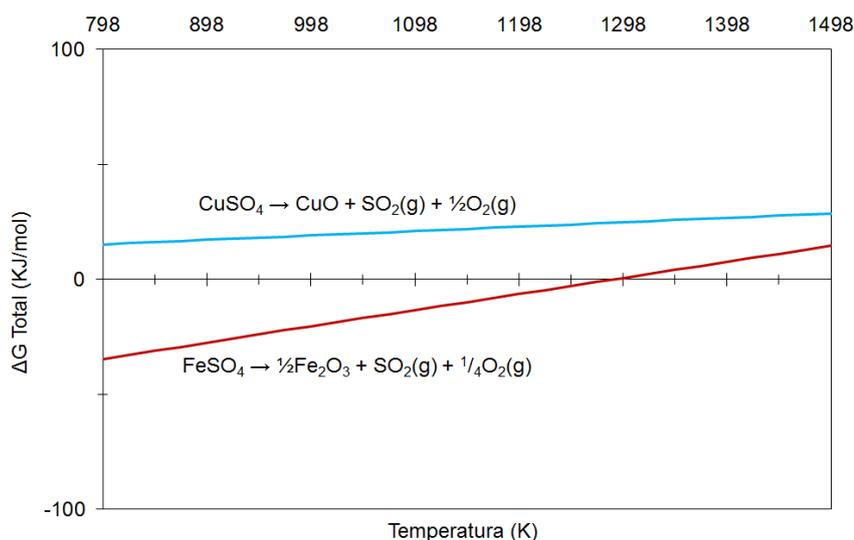


Figura 15. Variação da força motriz reacional em função da temperatura associada com a decomposição térmica de CuSO_4 e Fe_2O_3

Dentro de uma perspectiva pragmática, é válido lembrar que Cu e Fe estão sendo disponibilizados para reação na forma de sulfetos presentes no concentrado. Assim sendo, para levá-los até os respectivos sulfatos e viabilizar uma decomposição seletiva é necessário incorporar oxigênio a partir de uma ustulação oxidante. Para o caso desse reagente estar sendo oferecido em excesso, já se estaria impondo um quociente reacional favorável aos deslocamentos para a

esquerda no momento da decomposição térmica dos sulfatos. No entanto, é sabido que essa presença também favoreceria a oxidação dos mesmos. Assim sendo, torna-se interessante buscar implementar esse quociente reacional a partir do aumento do teor de dióxido de enxofre na atmosfera reacional. Uma possibilidade para levar a efeito essa iniciativa se dá através de uma possível recirculação dos produtos gasosos da reação para o interior dos fornos de ustulação, incrementando a atmosfera reacional com um pouco mais de $\text{SO}_2(\text{g})$, facilitando e dificultando, respectivamente, as dissociações dos sulfatos de ferro e cobre [41].

Ainda que 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, em termos da quantidade de $\text{O}_2(\text{g})$ e $\text{SO}_2(\text{g})$ ofertados ao sistema. Tal apreciação de estados de equilíbrio existentes entre as diferentes espécies de um sistema reacional pode ser conduzida através de um 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.

Dentro do contexto do estudo, dada uma temperatura constante de 873 K, a Figura 16 apresenta os diagramas de predominância associados com os sistemas Fe-S-O e Cu-S-O em função das pressões parciais de oxigênio e dióxido de enxofre.

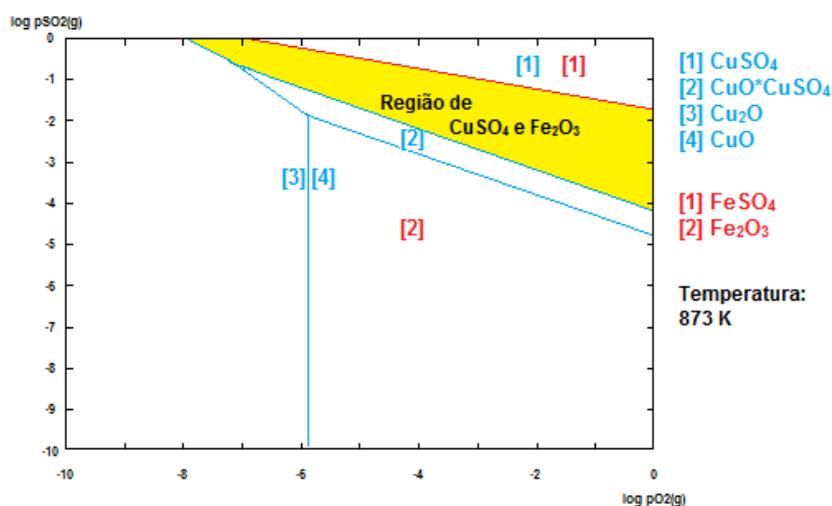


Figura 16. Diagramas de predominância associados com os sistemas Fe-S-O e Cu-S-O em uma temperatura constante de 873 K

Observa-se que existe, claramente uma região onde uma série de combinações entre as pressões parciais de $O_2(g)$ e $SO_2(g)$ viabilizam a seletividade desejada formando $CuSO_4$ e Fe_2O_3 . Tal característica do diagrama é consistente com as previsões teóricas de variação de energia livre de Gibbs. Em linhas gerais, pode-se afirmar que, devido ao fato da região de $FeSO_4$ estar contida na região de $CuSO_4$, que apenas duas situações se verificam como termodinamicamente possíveis. A primeira delas é a formação de ambos os sulfatos enquanto a segunda está associada com a formação de sulfato de cobre e óxido de ferro. Verifica-se, por fim, que o inverso desta última é, portanto, impossível de ser levado a efeito em um sistema reacional do tipo Cu-Fe-S-O. Por fim, após apreciar o comportamento teórico de sistemas reacionais visando a obtenção seletiva de $CuSO_4$ e Fe_2O_3 , pode-se dizer que esta seletividade é possível, tendo sido constatada em estudos anteriores [41].

Dentro desse contexto, a etapa de processamento químico de concentrados sulfetados com baixo teor terá seu prosseguimento com a avaliação da rota proposta empregando o mesmo concentrado após esse anos de armazenamento e transformação químicas oxidantes. Tal estudo será conduzido comparando as características observadas anteriormente com as constatações oriundas de ensaios experimentais recentes, visando identificar condições operacionais que viabilizem a seletividade desejada e, respectiva, separação entre Cu e Fe a partir de um concentrado de teor ainda menor de cobre.

3.

Materiais e métodos

3.1. Materiais e reagentes empregados no estudo

O estudo utilizou como matérias-primas dois concentrados minerais oriundos de ocorrências nacionais majoritariamente sulfetadas portando teores de cobre distintos.

No que diz respeito ao concentrado com expectativa de um teor de cobre superior a 30%, foi recebida uma amostra de 50 quilogramas de material com perspectiva de que o teor de flúor na faixa de 1800 e 3200 ppm o que, por sua vez, faria com que o concentrado estivesse sujeito à imposição de significativas penalizações econômicas além dos efeitos deletérios que a presença deste elemento proporciona na unidade de ácido sulfúrico. Tal faixa de concentração está de acordo com a publicação de um relatório técnico da ocorrência mineral e respectivos recursos de processamento mineral onde é mencionado que este material, dependendo das condições implementadas, pode apresentar um teor de flúor de até 4000 ppm após a etapa de flotação [43].

O segundo concentrado foi recebido em 2008 e seu cobre estimado era inferior a 25% o que, por sua vez, o caracterizaria como possuindo um conteúdo de metal de interesse como sendo de baixo teor. A amostra de 25 quilogramas foi recebida em um saco de papelão de onde, após procedimento de amostragem, foram coletados 500 gramas que, por sua vez, foram utilizados em estudo anterior [41]. O restante do material permaneceu armazenado no depósito de matérias-primas do laboratório até o final de 2015 tendo sido submetido ao longo do tempo a dois “casuais” processos de lavagem devido às inundações que acometeram o laboratório decorrente de vazamentos da caixa d’água. Tal fato, associado a uma possível oxidação natural, foi o principal responsável por uma modificação nas características, tal como composição mineralógica, do concentrado.

É válido reforçar que ambos os concentrados, antes de serem submetidos à caracterização e processamento químico foram amostrados e quarteados utilizando equipamento especializado disponível no laboratório de processos químicos do Departamento de Engenharia Química e de Materiais da PUC-Rio.

3.2. Metodologia de caracterização de materiais

3.2.1. Análise granulométrica

O estudo de avaliação do tamanho médio das partículas do concentrado foi conduzido por meio de duas metodologias distintas.

No que diz respeito ao concentrado de cobre de alto teor, em função do seu aspecto granulométrico bastante fino, possivelmente associado aos processos de concentração por flotação conduzida anteriormente, foi feita a opção pelo método de espalhamento de laser em meio a uma dispersão de partículas em emulsão de água deionizada e sabão. O equipamento utilizado (CILAS 1064) encontra-se disponível no laboratório de processos químicos do Departamento de Engenharia Química e de Materiais da PUC-Rio.

Por outro lado, no que tange à análise granulométrica do concentrado de cobre de baixo teor, a análise granulométrica da matéria-prima foi conduzida em um agitador mecânico de peneiras (tipo Tyler) com uma amostra de cerca de 515g. As peneiras utilizadas se encontravam na faixa de 14 a 250 mesh, 1,18mm e 63 μ m respectivamente, agitadas por um período de 2 horas. Esse equipamento também faz parte do aparato do laboratório de processos químicos do Departamento de Engenharia Química e de Materiais da PUC-Rio.

3.2.2. Microscopia eletrônica de varredura

O estudo morfológico e de determinação da composição química elementar em caráter semi-quantitativo foram realizados por meio de microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de raios-x por dispersão em energia (MEV/EDS). Essas apreciações foram conduzidas em um equipamento de bancada (TM-3000 da Hitachi), disponível para utilização no laboratório de processos químicos do Departamento de Engenharia Química e de Materiais da PUC-Rio. Tanto o

concentrado de alto teor quanto o material dito intemperizado foram caracterizados neste equipamento ao passo que, em 2008, o concentrado de baixo teor foi estudado em um equipamento, do então Departamento de Engenharia de Materiais da PUC-Rio que hoje está disponível para uso no Departamento de Engenharia Mecânica da UERJ.

Em ambos os casos, apreciou-se a composição química elementar por meio de espectroscopia de raios-x por dispersão em energia operacionalizada no equipamento em questão a partir do acoplamento de um detector de estado sólido (SwiftED3000 da Oxford). Tal característica proporciona à técnica de EDS uma contagem significativamente maior em relação aos detectores convencionais de silício-lítio, conferindo à análise uma precisão maior à usualmente obtida. Sua principal restrição, porém, está relacionada com a pequena sensibilidade de detecção de elementos de número atômico inferior a 11, devido a ruídos de baixa energia [44]. Tal fato é ainda mais evidente quando estes elementos se encontram em quantidades diminutas em relação a outros elementos químicos mais pesados.

3.2.3. Difração de raios-x

A apreciação das espécies cristalinas presentes nos materiais envolvidos foi conduzida em um equipamento da Bruker (D8 Discover), disponível para utilização no laboratório de difração de raios-x do Departamento de Engenharia Química e de Materiais da PUC-Rio. A estimativa da quantidade dos elementos químicos de interesse oriundas desse método é resultado de um balanço de massa envolvendo as espécies identificadas e as respectivas frações mássicas teóricas de cada um destes no composto após o ajuste por meio da análise de Rietveld empregando parâmetros fundamentais por meio do software *Topas* [45]. Tal análise proporciona uma precisão superior, principalmente em se tratando de materiais de natureza complexa como, por exemplo, concentrados minerais.

Tanto o concentrado de alto teor quanto o material dito intemperizado foram caracterizados neste equipamento ao passo que, em 2008, o concentrado de baixo teor teve a sua análise mineralógica apreciada em equipamento (XPert Pro PANalytical) do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF).

3.3. Metodologia experimental

Os ensaios experimentais de ustulação foram conduzidos em uma linha experimental em escala de bancada constituída por um forno tubular onde amostras de 0,3 ou 1 grama eram depositadas em um recipiente cerâmico do tipo barquete e submetidos a fluxo gasoso reativo. As amostras de 0,3 gramas foram empregadas nos ensaios associados com o concentrado de alto teor de cobre devido a uma observação feita em ensaios preliminares em que a altura do leito, ou seja, massas maiores que esta; limitava o progresso da reação química na barquete. Constatou-se que a amostra “sinterizava” nestas condições e, assim sendo, formava uma camada reagida que impedia o acesso de reagentes gasosos a regiões mais internas da amostra.

No caso dos experimentos empregando o concentrado de baixo teor de cobre, verificou-se em estudos anteriores que a quantidade de 1 grama não exercia efeitos dessa natureza [41] e, portanto, para comparar os ensaios nos dois momentos do concentrado optou-se por manter essa quantidade de massa. Os fluxos gasosos de agente oxidante, ar atmosférico e oxigênio comercial, foram ofertados ao sistema reacional em uma vazão de 0,3 litros por minuto, conforme calibração dos rotômetros.

Tendo em vista esta descrição, a Figura 17 apresenta um registro fotográfico da linha experimental de ustulação empregada para o desenvolvimento de ambos os estudos de processamento químico.

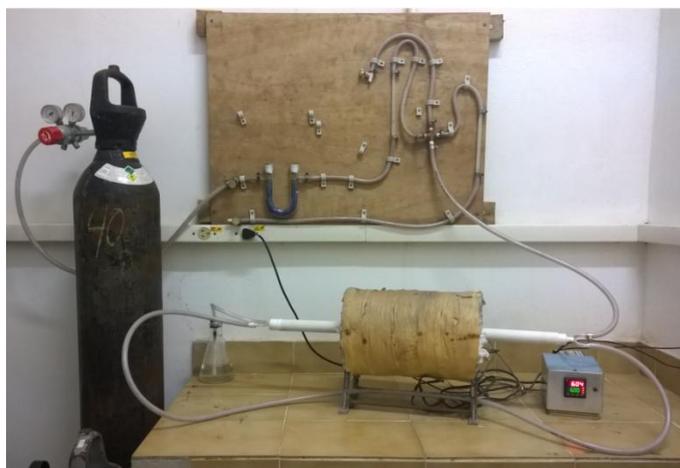


Figura 17. Registro fotográfico da linha experimental de ustulação em operação com recirculação livre dos produtos gasosos

Ainda no que diz respeito à linha experimental, a fim de atender as diferentes demandas do trabalho de pesquisa envolvendo o processamento químico de dois concentrados de cobre, foram realizadas adaptações específicas para atender cada tópico que se desejava apreciar. É válido comentar que esta linha experimental encontra-se no laboratório de processos químicos do Departamento de Engenharia Química e de Materiais da PUC-Rio.

Dentro desse contexto, a presente seção do documento tem por objetivo apresentar de forma esquemática os arranjos experimentais com as adaptações correspondentes a cada etapa do estudo desenvolvido.

3.3.1. Processamento químico de concentrados sulfetados de cobre ricos em flúor

No que tange o concentrado de cobre com alto teor e potencial quantidade de flúor danosa, foram realizados duas categorias de ensaios. O primeiro está relacionado com uma ustulação oxidante, por meio de ar atmosférico, cujo arranjo experimental segue apresentado na Figura 18, a fim de apreciar o comportamento deste material em diferentes faixas de temperatura, ao longo do tempo. Esse tipo de experimento foi conduzido com o intuito de aumentar o entendimento das condições de ustulação antes de dar prosseguimento aos ensaios dedicados ao comportamento termoquímico do flúor.

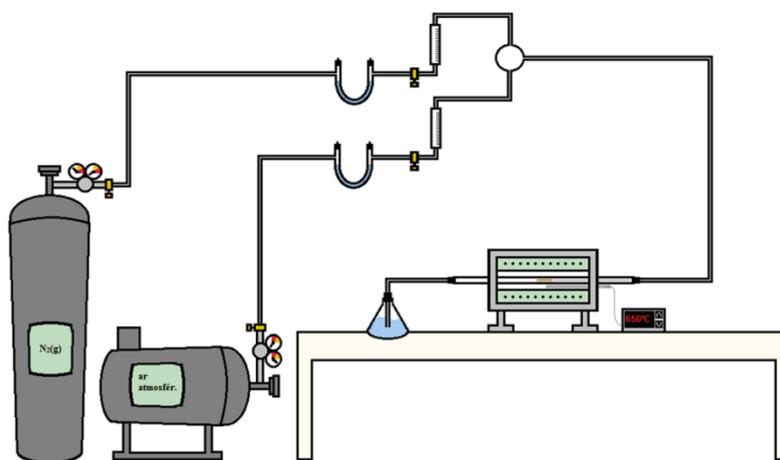


Figura 18. Representação esquemática da linha experimental de ustulação oxidante por meio de ar atmosférico

Tendo feito esse conjunto de ensaios, partiu-se para apreciação do comportamento do flúor em condições de baixa e alta umidade no ambiente de ustulação. Os arranjos experimentais seguem apresentados, respectivamente, nas Figuras 19 e 20.

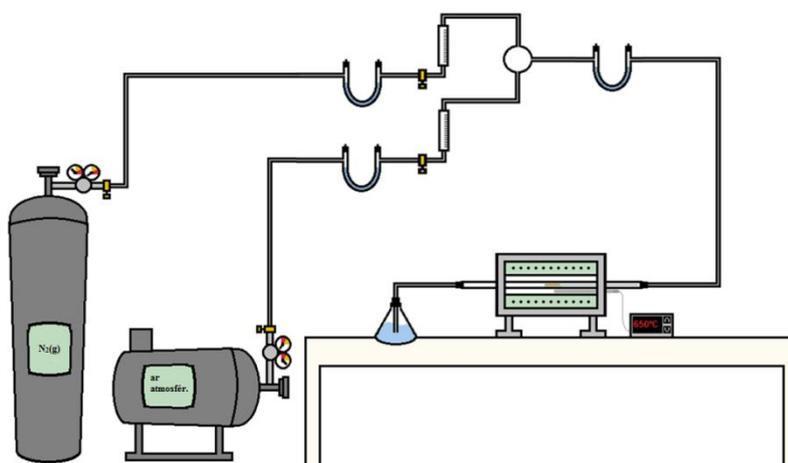


Figura 19. Representação esquemática da linha experimental de ustulação oxidante por meio de ar atmosférico e secagem utilizando CaCl_2 anterior à alimentação do fluxo gasoso ao forno

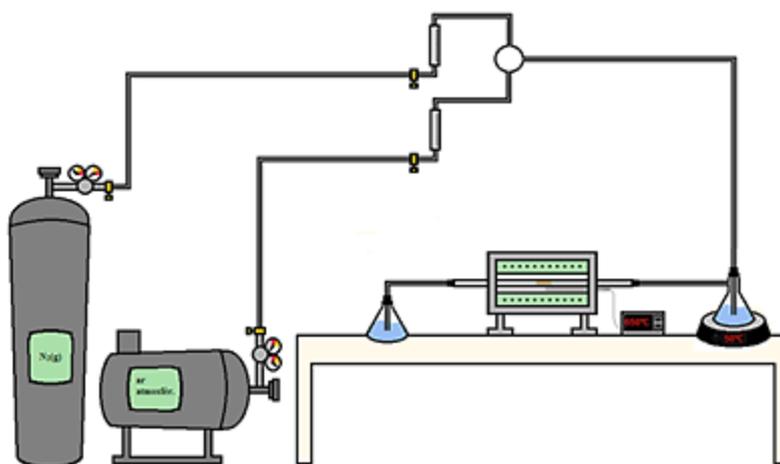


Figura 20. Representação esquemática da linha experimental de ustulação oxidante por meio de ar atmosférico com vaporização e arraste de água

Descrevendo os arranjos de forma mais detalhada, adaptou-se a linha experimental com uma secagem do fluxo gasoso em duplo estágio, com sílica gel

e cloreto de cálcio, conforme pode ser visto na Figura 19. Por outro lado, a fim de aumentar a presença de água no ambiente de ustulação, fez-se passar o fluxo gasoso oxidante em um kitassato contendo água deionizada em ebulição proporcionada por placa de aquecimento, vide arranjo exposto na Figura 20. Desta forma, segundo a previsão termodinâmica na linha com secagem em duplo estágio o flúor deve permanecer mais estável do que no caso em que vapor de água é arrastado para o interior do forno.

3.3.2. Processamento químico de concentrados sulfetados com baixo teor de cobre

Para o concentrado de cobre com baixo teor de cobre, os ensaios experimentais foram realizados conforme as condições identificadas com ideais obtidas nos ensaios anteriores [41]. Nesse contexto, foram realizados ensaios de ustulação por meio do $O_2(g)$ comercial, cujo arranjo experimental segue ilustrado esquematicamente na Figura 21. Adaptando a linha experimental a fim de apreciar a variação de composição química da atmosfera reacional, incorporou-se um divisor na saída do forno e tubulação específica para recirculação livre dos produtos reacionais gasosos. Tal iniciativa tem por objetivo, conforme descrito na fundamentação teórica, ampliar a janela de operação em que a seletividade $CuSO_4$ e Fe_2O_3 é possível. A representação esquemática da linha adaptada para esse caso encontra-se disponível na Figura 22.

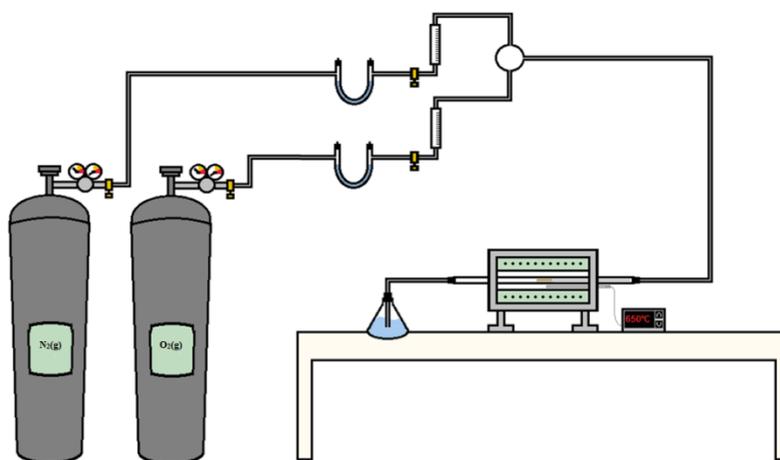


Figura 21. Representação esquemática da linha experimental de ustulação oxidante por meio oxigênio comercial

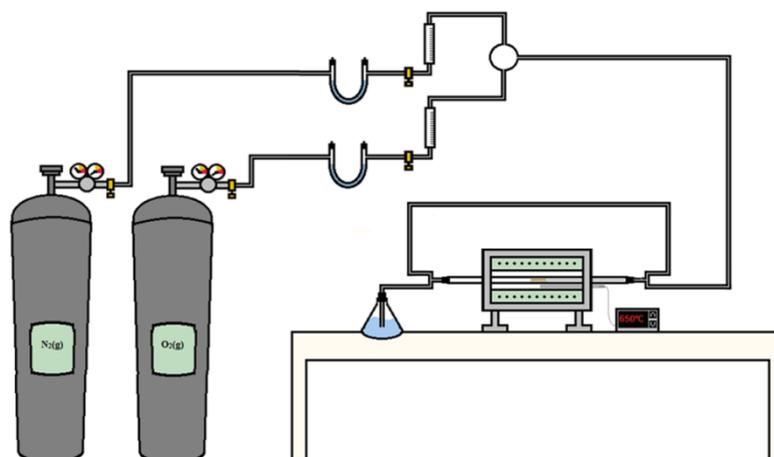


Figura 22. Representação esquemática da linha experimental de ustulação oxidante por meio oxigênio comercial e recirculação livre dos produtos gasosos

No entanto, existe uma expectativa de que no caso de uma recirculação livre dos produtos reacionais gasosos possa haver um caminho preferencial em função da divisão do fluxo gasoso. Nesse sentido, a fim de entender melhor como este se comporta e garantir que o divisor não determina esse fluxo preferencial, apreciou-se o borbulhamento de $O_2(g)$ em água contida em dois bécheres, variando o tamanho da coluna a ser vencida pelo gás. A representação esquemática desta avaliação segue apresentada na Figura 23.

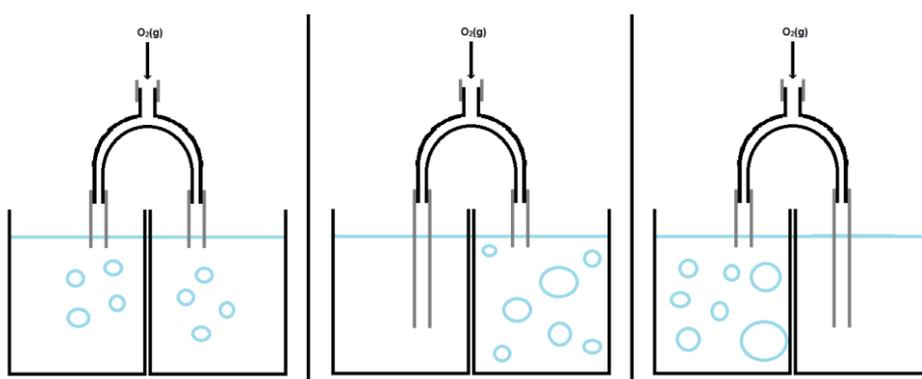


Figura 23. Teste de borbulhamento de fluxo de oxigênio em água com diferentes alturas de coluna a ser vencida

Observou-se que o borbulhamento só ocorria no bécher quando a coluna de água a ser vencida era do mesmo tamanho nos dois. Verificou-se, assim, que qualquer aumento da coluna de um lado era acompanhado por um concomitante deslocamento de todo o fluxo gasoso para o outro bécher, conforme esquematizado nos últimos desenhos da Figura 23. Tal característica tem subsídio fluidodinâmico visto que a pressão hidrostática maior de um lado faz com que se estabeleça um caminho preferencial no outro sentido. Também se identificou que o divisor por si só não era capaz de impor um fluxo preferencial.

No entanto, como se observou um marcante borbulhamento no abate dos gases, buscou o estabelecimento de algumas condições que pudessem facilitar o transporte do fluxo gasoso ao longo do tubo responsável pela recirculação dos produtos gasosos. Nesse sentido, primeiramente instalou-se uma válvula a fim de reduzir o fluxo gasoso no sentido do kitassato onde se abate os gases oriundos da reação, conforme representado na Figura 24. Em um segundo momento, a fim de impedir o retorno do fluxo gasoso entrando no forno pelo tubo de reciclo, instalou-se uma válvula de retenção que impossibilita o estabelecimento de fluxos em contracorrente. A ilustração dessa adaptação da linha experimental segue representada na Figura 25. É válido comentar que os ensaios nesse último caso foram conduzidos com abate intermitente, a cada dois minutos, a fim de forçar a recirculação dos gases no processo.

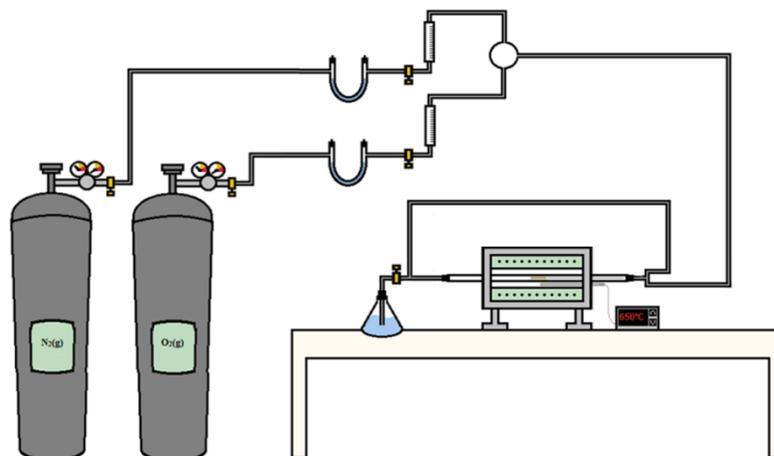


Figura 24. Representação esquemática da linha experimental de ustulação oxidante por meio oxigênio comercial e recirculação dos produtos gasosos com limitação do fluxo passante para o abate dos gases

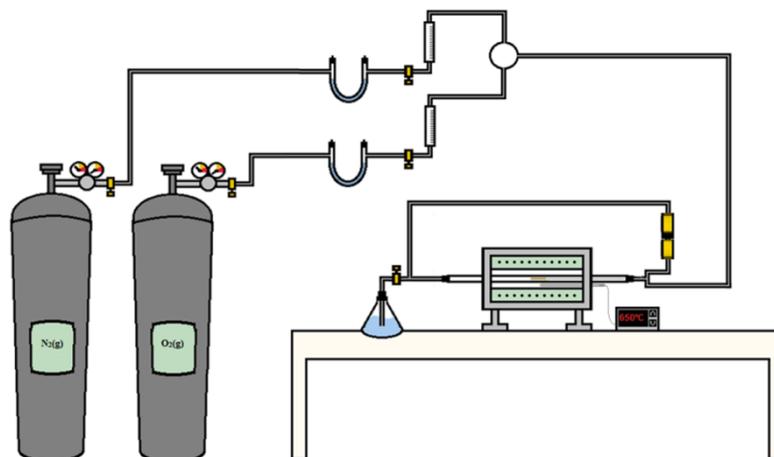


Figura 25. Representação esquemática da linha experimental de ustulação oxidante por meio oxigênio comercial e recirculação dos produtos gasosos com válvula impedindo fluxos em contracorrente e abate dos gases intermitente

3.4. Acompanhamento de resultados experimentais

Os materiais recolhidos ao final dos ensaios de ustulação foram pesados em balança analítica do fabricante Digimed (modelo KN 500). Comparando os valores encontrados em relação às massas originais de concentrado foram realizadas do comportamento físico-químico de ambos os sistemas reacionais.

No que diz respeito ao sistema constituído pelo concentrado de baixo teor, algumas amostras dos produtos reacionais sólidos foram selecionadas para testes de solubilização. Desta forma, o material ustulado foi solubilizado em água deionizada ligeiramente aquecida antes de ser submetido a uma operação unitária de filtração em membrana de nitrato de celulose. O resíduo sólido insolúvel foi, respectivamente, caracterizado ao passo que a solução obtida foi evaporada a fim de cristalizar a, correspondente, fração solúvel dos produtos obtidos nos ensaios de ustulação.

4.

Resultados e discussão

4.1. Caracterização do concentrado sulfetado de cobre rico em flúor

As informações preliminares indicavam que o material recebido se tratava de um concentrado de cobre, oriundo da Mina do Salobo, cujo teor do metal de interesse era adequado para processos de natureza metalúrgica. Além disso, o concentrado em questão foi descrito como um material onde a quantidade de flúor se encontrava acima dos valores passíveis para penalizações econômicas em alguns países.

Nesse sentido, a fim de aumentar o entendimento acerca do sistema reacional desta etapa do estudo, caracterizou-se o concentrado segundo os métodos descritos no capítulo anterior.

Por se tratar de um material com aspecto granulométrico fino, optou-se por realizar a etapa de análise granulométrica através do método de espalhamento de laser associado com a dispersão das partículas em uma emulsão de água deionizada e sabão. Desta forma, foi obtido um histograma de distribuição do tamanho de partículas que, por sua vez, segue apresentado na Figura 26.

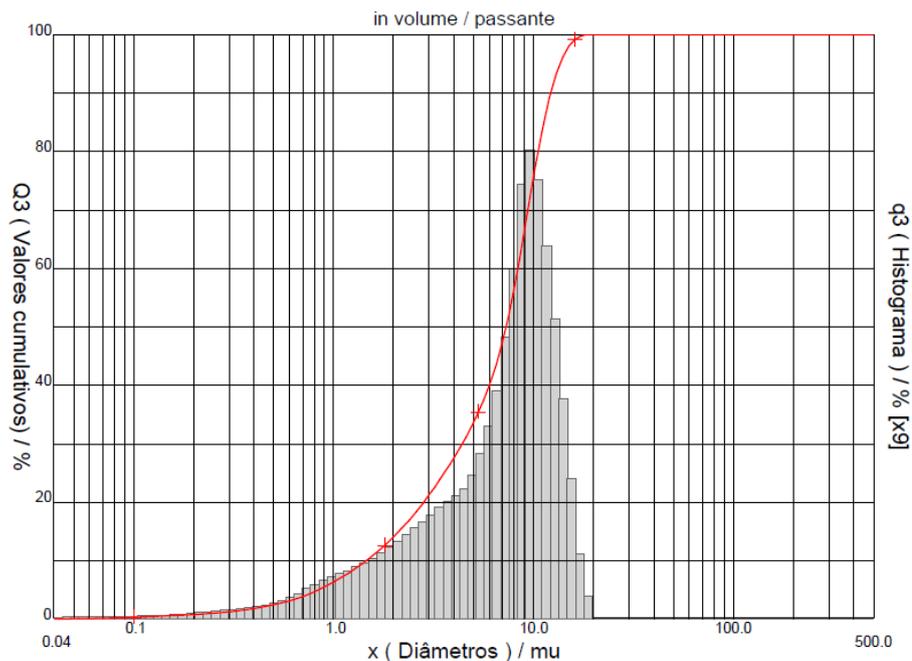


Figura 26. Análise granulométrica do concentrado recebido

Verificou-se que o concentrado recebido possui um diâmetro médio de aproximadamente $7,02 \mu\text{m}$. Os valores calculados para, respectivamente, 10% e 90% da amostra são $1,45$ e $12,20 \mu\text{m}$. Ademais, o diâmetro a 50%, por sua vez, é da ordem de $7,29 \mu\text{m}$, indicando que o material recebido é, de fato, de granulometria muito diminuta e, portanto, não apresenta necessidade de procedimentos de cominuição a fim de aumentar a superfície de contato para processamento químico deste em reações do tipo gás-sólido.

Na sequência, foi feita uma apreciação do aspecto morfológico e análise química do concentrado por meio de MEV/EDS. A Figura 27 apresenta os resultados associados com o primeiro ao passo que a Tabela 2 expõe os dados obtidos por intermédio desta última técnica.

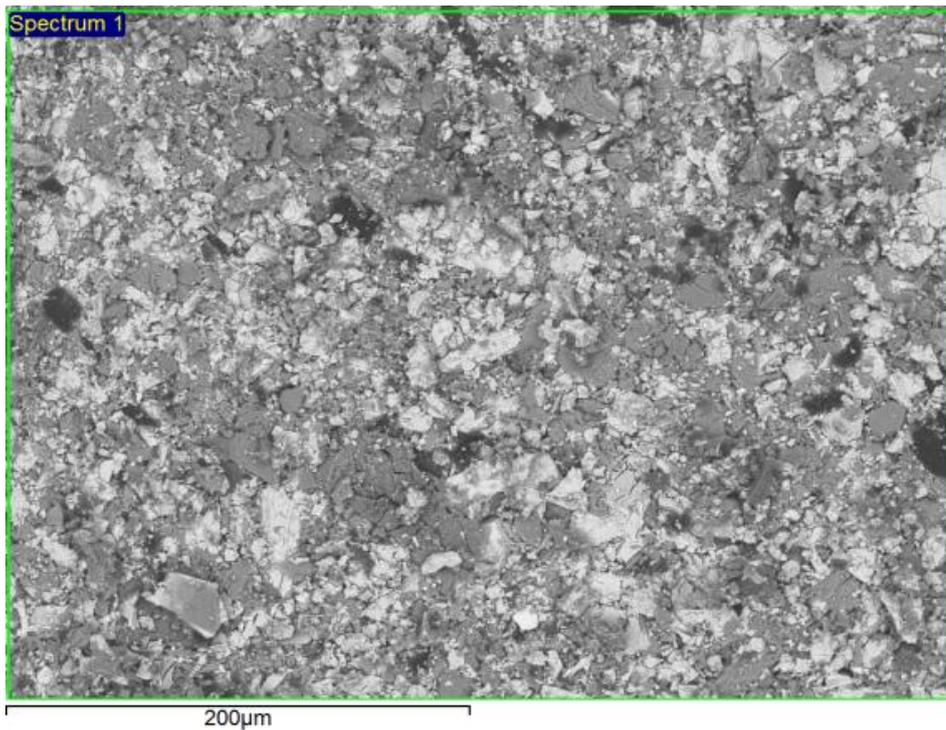


Figura 27. Aspecto morfológico do concentrado sulfetado de alto teor de cobre (MEV)

Tabela 2. Análise química por meio de EDS

Elemento	Concentração (Média %)
Al	1,29
Si	4,47
S	7,24
Mg	0,33
K	0,39
Fe	13,26
Ca	0,26
Cu	29,78
C	22,54
O	20,46

Do ponto de vista morfológico, a amostra de concentrado parece ser bastante heterogênea sem uma forma geométrica predominante e com partículas de tamanho distinto. Verificou-se, também, que o material apresenta uma grande variedade de espécies mineralógicas através da observação de regiões com tons de cinza bem distintos, variando desde o tom mais claro até o mais escuro. Tal informação é consistente com o fato de a imagem ser construída através da detecção e interpretação de informações oriundas de elétrons retroespalhados que, por sua vez, são fortemente influenciado pelo peso atômico médio dos constituintes das partículas [44]. Assim sendo, pode-se dizer que esta variação de tonalidade está diretamente associada com variações composicionais da amostra. Ainda nesse contexto, constatou-se por meio da análise semi-quantitativa via EDS, uma grande variedade de elementos na amostra sendo o Cu, conforme expectativa, aquele mais representativo com cerca de 30% em peso. Outros elementos típicos de um material dessa natureza também foram detectados como, por exemplo, Fe e S. Ocorrências minoritárias de Mg, Al, Si, K e Ca também foram identificadas. É importante comentar que não foi possível determinar o teor de flúor em nenhuma das regiões observadas, mesmo impondo ao software do equipamento que este elemento poderia estar presente. É interessante destacar também a presença marcante de outros elementos leves como C e O, ambos com cerca de 20% em peso. O último elemento destes, de fato, era esperado devido à expectativa de existir certa quantidade óxidos e silicatos no concentrado. Por outro lado, no que diz respeito à presença de carbono é possível afirmar que, apesar de não esperada, esta ocorrência é, de fato, resultante da composição química do material, visto que certos pontos apresentaram mais de 95% deste elemento químico. Além disso, esta identificação não pode ser decorrente da fita adesiva do porta-amostra do microscópio, uma vez que a amostra foi preparada na forma de pastilha com uma espessura adequada a fim de anular os efeitos desta sobre a análise.

No entanto, ainda que de forma surpreendente, a técnica de difração de raios-x empregada para análise mineralógica do concentrado detectou duas espécies portadoras de flúor. Assim sendo a Figura 28 apresenta difratograma resultante de uma rotina pré-programada para evitar a influência de elementos com fluorescência (ex: Fe e Co). O difratograma foi devidamente ajustado e apreciado pelo método de Rietveld por parâmetros fundamentais.

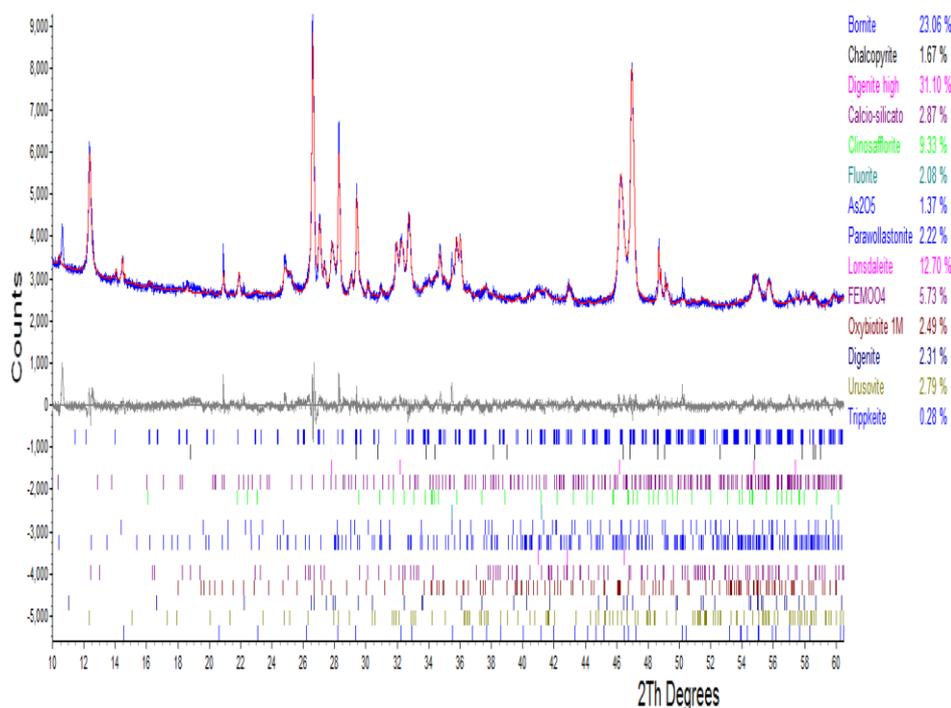


Figura 28. Difratoograma do concentrado de alto teor e análise mineralógica pelo método de Rietveld

Em uma primeira análise, é possível constatar que o espectro é bastante complexo apresentando diversos picos de difração nas posições de 10 a 60°. Esta informação é consistente com a grande variedade de elementos detectados na análise por meio de MEV/EDS. Todavia, foi possível realizar um ajuste de alta qualidade, onde apenas alguns poucos picos menos intensos permaneceram não ajustados. Nesse sentido, pode-se afirmar que as espécies sulfetadas portadoras de cobre mais significativas são: *bornita* (Cu_5FeS_4) com 23,05%; *digenita* ($\text{Cu}_{7,2}\text{S}_4$) com 31,07% e 2,31%, devido a uma variação na sua estrutura cristalina, assim como *calcopirita* (CuFeS_2) com 1,67%. Conforme mencionado anteriormente, foram detectados minerais contendo flúor como, por exemplo, *fluorita* (CaF_2) com cerca de 2,08% e *biotita* ($\text{K}(\text{Mg},\text{Fe})_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{F},\text{OH})_2$) com aproximadamente 2,49% assim como alguns silicatos e óxidos. A presença de carbono livre na forma de *lonsdaleita* (C), da ordem de 12,71%, também pôde ser identificada neste ajuste do espectro. Sabendo que a *fluorita* possui uma fração mássica de flúor significativamente superior à *biotita*, é possível constatar que a parcela mais significativa, se não sua quase totalidade, deve estar associada ao primeiro destes minerais.

Nesse sentido, determinou-se que na continuidade do estudo as condições empregadas nas ustulações subsequentes seriam relacionadas com a *fluorita*, uma vez que a fundamentação teórica sugere que este mineral tende a ser um fluoreto marcadamente estável mesmo em atmosferas ricas em $\text{SO}_2(\text{g})$, $\text{O}_2(\text{g})$ e $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$.

4.2. Processamento químico de concentrados sulfetados de cobre ricos em flúor

Tendo em vista que esta etapa do estudo visa aprimorar o entendimento do comportamento do flúor no ambiente de ustulação e que a condição limítrofe para transferência para a fase gasosa, aparentemente, está relacionada com a presença de água, realizou-se um procedimento de secagem do material antes dos ensaios experimentais. Uma amostra de concentrado de 25 gramas, previamente quarteada, foi submetida a procedimento de secagem em estufa programada para manutenção de uma temperatura de cerca de 373 K. É válido comentar que o processo foi conduzindo com a presença, em paralelo, de um bécher com conteúdo de sílica-gel com o intuito de aprimorar a remoção de umidade do sistema. Os ensaios foram conduzidos ao longo do tempo até a estabilização da variação mássica do material. Os resultados obtidos encontram-se apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Resultado dos ensaios de secagem do concentrado

Tempo (min)	Perda de massa (%)
0	0,0
30	1,16
60	1,20
90	1,24
120	1,24
150	1,24
180	1,24

Observa-se que em 30 minutos o ensaio de secagem atingiu um valor de perda de massa da ordem de 1,16% e que a partir de 90 minutos a perda de massa se estabilizou em um valor de cerca de 1,24%. Apesar do baixo conteúdo de umidade, inferior a 2%, definiu-se que todos os ensaios de ustulação seriam conduzidos após secagem do material por, no mínimo, 90 minutos da estufa, uma vez que estando o flúor na ordem de milhares de partículas por milhão qualquer conteúdo de $H_2O(g)$ poderia se configurar como danoso ao processo. Desta forma, a avaliação da presença desta no processo deverá estar somente associada ao fluxo gasoso escolhido para a condução de ensaios especificamente dedicados a apreciação do efeito deste sobre o comportamento do flúor no sistema reacional. Conforme descrito na seção de Materiais e métodos, os ensaios de ustulação foram inicialmente conduzidos ao longo de uma faixa de temperaturas a fim de apreciar o comportamento do concentrado quando em ustulação antes de conduzir ensaios dedicados à presença, ou não, de água no sistema reacional e seus efeitos sobre a *fluorita*. Assim, as Figuras de 29 a 33 apresentam, respectivamente, os resultados experimentais, em termos de variação mássica percentual, associados com a ustulação do concentrado contendo elevado teor de flúor nas seguintes temperaturas: 773, 873, 973, 1073 e 1173K.

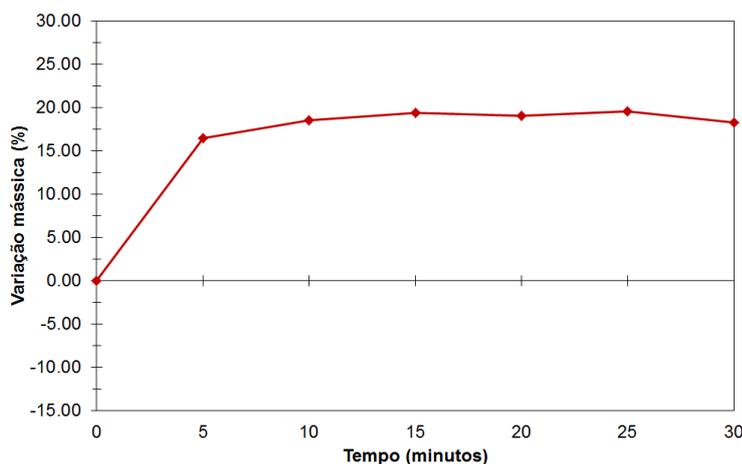


Figura 29. Ensaio utilizando ar comprimido a 773 K ao longo do tempo

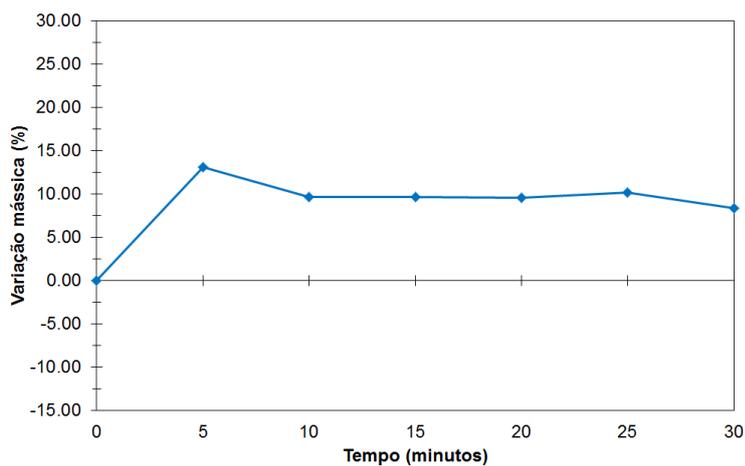


Figura 30. Ensaio utilizando ar comprimido a 873 K ao longo do tempo

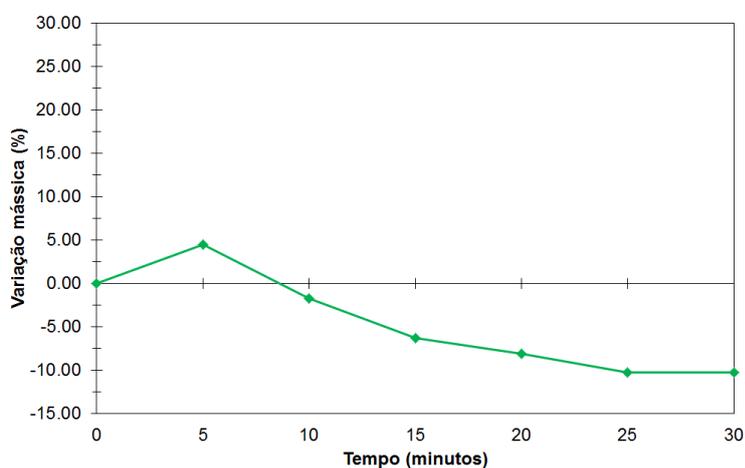


Figura 31. Ensaio utilizando ar comprimido a 973 K ao longo do tempo

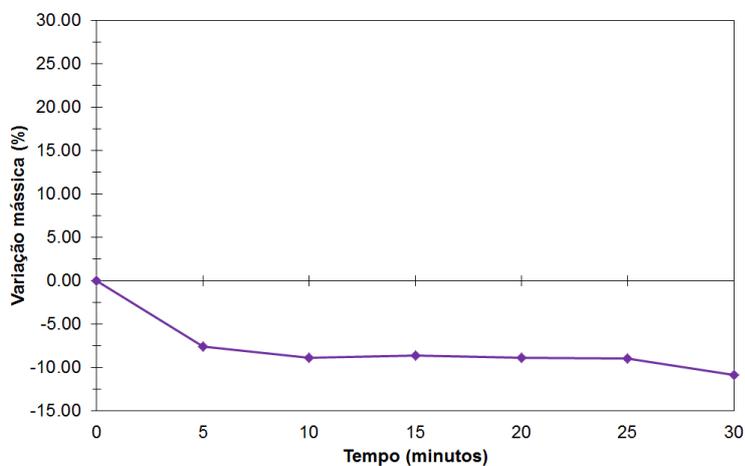


Figura 32. Ensaio utilizando ar comprimido a 1073 K ao longo do tempo

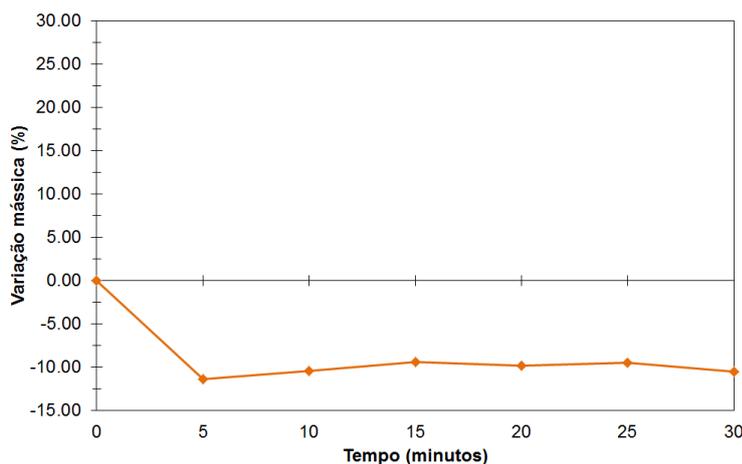


Figura 33. Ensaio utilizando ar comprimido a 1173 K ao longo do tempo

Nota-se que os ensaios em temperaturas mais baixas, no caso 773 e 873 K, possuem um comportamento onde a amostra de concentrado tende a apresentar um balanço material de acúmulo absorvendo massa do fluxo gasoso, tipicamente oxigênio. Tal característica é consistente com uma expectativa de formação de produtos sulfatados a partir dos sulfetos contidos no concentrado [41]. Nesse caso, pode-se dizer que o sistema deve apresentar uma atmosfera resultante semelhante à imposta sobre o sistema o que no caso do CaF_2 se configura como uma situação de menor risco, já que a combinação potencialmente danosa é aquela onde $\text{O}_2(\text{g})$ e $\text{SO}_2(\text{g})$ se combinam para reagir juntamente com a umidade presente no sistema.

Por outro lado, no que diz respeito ao ensaio conduzido a 973 K, observa-se um comportamento de transição entre as possíveis seletividades do processo, sugerindo uma potencial situação crítica, particularmente quando o concentrado começa a perder massa, a partir de 10 minutos em diante. Ou seja, nesse momento, a situação onde $\text{O}_2(\text{g})$ e $\text{SO}_2(\text{g})$ se encontram presentes na atmosfera pode passar a ser aquela que, de fato, se faz presente no interior do forno de ustulação.

Observou-se que, nas temperaturas mais elevadas de 1073 e 1173 K, a amostra apresenta um balanço material de perda onde se verifica uma diminuição da massa em toda a faixa de temperatura. Tal indicador sugere que a amostra está perdendo enxofre, seja para a transformação em sulfetos menores ou óxidos, e que, segundo as previsões termodinâmicas, a maior probabilidade é que isto esteja ocorrendo através do transporte de enxofre para a fase gasosa como $\text{SO}_2(\text{g})$. Nesse

contexto, é possível que se configure uma situação onde a umidade contida no fluxo gasoso, favorecendo, assim, a transformação do CaF_2 em CaSO_4 , com a consequente transferência de flúor para o gás, através da reação apresentada na fundamentação teórica do estudo.

Sob essa perspectiva, fez a opção por realização dos ensaios de ustulação em condições experimentais termodinamicamente favoráveis e desfavoráveis à desestabilização da fluorita, isto é, respectivamente, na presença de água ou em base seca. Tal comportamento, portanto, deve ser apreciado em ensaios de 1073 e 1173 K, visto que a composição resultante da atmosfera no inferior do forno é, aparentemente, àquela que se faz necessária para favorecer o surgimento do sulfato de cálcio. No entanto, segundo a base de dados termodinâmicos empregada, a partir de 1099 K podem haver processos de fusão de constituintes no ambiente de ustulação, em particular o sulfeto menor Cu_2S . Dentro desse contexto, determinou-se que o ensaio de avaliação do efeito da umidade no fluxo gasoso seria conduzido, em ambos os casos na temperatura de 1073 K.

Assim sendo, a Tabela 4 apresenta os resultados experimentais relacionados com ustulações na temperatura definida como ideal e um intervalo de tempo de 30 minutos, onde a presença, ou não, de água está relacionada com mudanças no arranjo experimental, descritas anteriormente no capítulo de materiais e métodos.

Tabela 4. Resultado dos ensaios de ustulação com e sem umidade

Condição experimental	Variação mássica (%)
Fluxo com secagem em duplo estágio	-12,74
Fluxo com arraste de vapor de água	-14,08

Em uma primeira análise é possível afirmar que, de fato, existe uma mudança no comportamento reacional do material quando ustulado com arraste de vapor de água para o ambiente reacional. Tal variação, ainda que da ordem de 1,34%, sugere que o vapor de água arrastado não se comporta como um componente inerte do sistema reacional. No caso de elementos da ordem de alguns milhares de partes por milhão, como o flúor, essa diferença pode ser suficiente para alterar o comportamento físico-químico do mineral portador deste,

transformando-o, ainda que em níveis de conversão menos expressivos, em outro composto químico.

A fim de apreciar os efeitos desses ensaios sobre a estabilidade do flúor e do concentrado, realizaram-se duas análises por meio de difração de raios-x e, respectiva, apreciação das espécies presentes pelo método de Rietveld nas mesmas condições de ajuste por parâmetros fundamentais para as duas amostras. Estas, por sua vez, podem ser visualizadas nas Figuras 34 e 35.

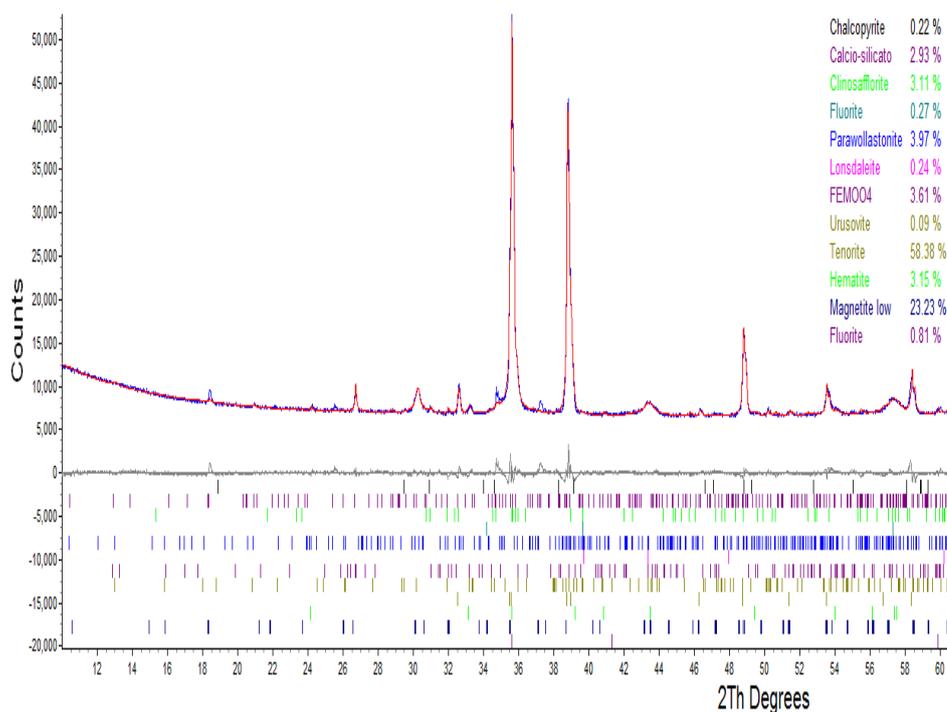


Figura 34. Difratoograma do produto ustulado em condição úmida e análise mineralógica pelo método de Rietveld

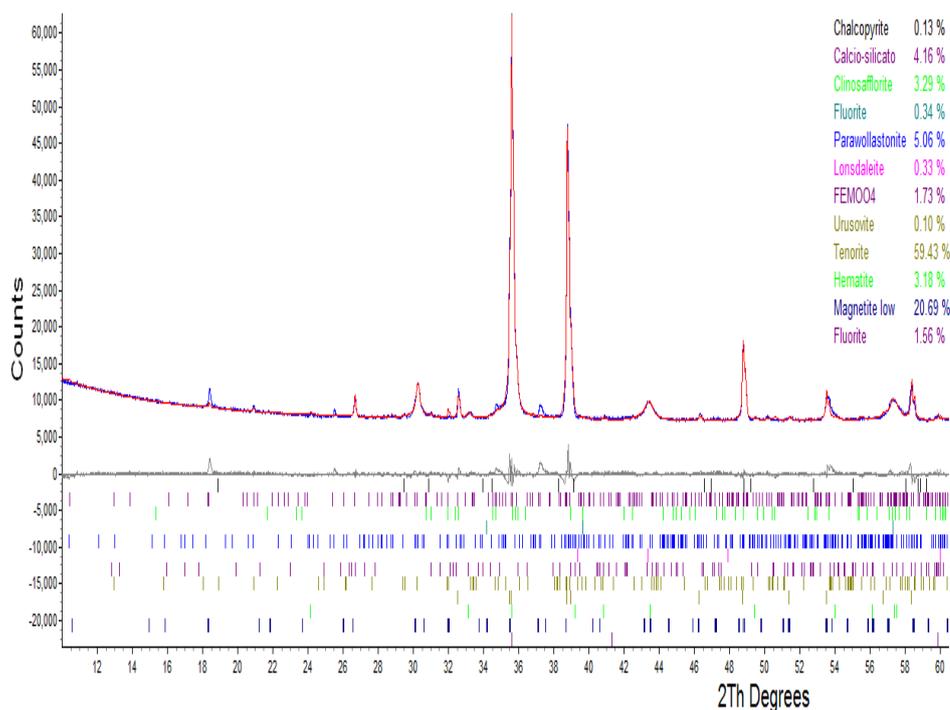


Figura 35. Difratoograma do produto ustulado em condição seca e análise mineralógica pelo método de Rietveld

É possível notar que, em ambos os casos, os sulfetos de cobre e ferro foram levados até as suas respectivas fases oxidadas, conforme expectativa teórica. Observa-se apenas um pequeno resíduo de *calcopirita* oriundo do material original. Verificou-se também uma marcante redução no teor de carbono livre nas duas amostras o que, por sua vez, é consistente com o fato de o processamento químico ter sido levado a efeito em atmosfera majoritariamente oxidante, transformando este elemento em $\text{CO}(\text{g})$ e $\text{CO}_2(\text{g})$ conforme descrito pelo equilíbrio de Boudouard. No que diz respeito aos portadores de flúor, em ambas as amostras, não se identificou a presença de *biotita* ao passo que a *fluorita* foi detectada por meio de duas estruturas cristalinas distintas. É interessante comentar que tal comportamento confirma a expectativa de que esta última, de fato, se caracteriza como um portador de flúor bastante estável. Em relação às possíveis mudanças no comportamento do CaF_2 nesses dois ensaios, verificou-se que a *fluorita* total no ustulado proveniente do ensaio úmido é da ordem de 1,08% ao passo que no ensaio seco oriundo do teste a seca o seu valor é de aproximadamente 1,90%. Com este resultado, pode-se que os resultados

confirmam a previsão descrita pelo estudo termodinâmico associada com a perda de estabilidade do CaF_2 na presença de água.

No entanto, é possível que com o arraste constante dos produtos reacionais gasosos, o $\text{SO}_2(\text{g})$ gerado no processo possa ter sido levado para fora do forno antes da transformação do CaF_2 em CaSO_4 . Tal situação pode ter sido um fator limitante para uma maior remoção de flúor nos ensaios com arraste de água para dentro do forno de ustulação.

Por fim, pode-se concluir que, dado um processamento químico oxidante de um concentrado sulfetado de alto teor de cobre contendo flúor, a presença de água no ambiente de ustulação parece se caracterizar como a condição responsável para a transferência desse elemento deletério para a fase gasosa. Nesse sentido, recomenda-se que processamentos de materiais dessa natureza sejam levados a efeito em condições de ausência de umidade, tanto na carga sólida quanto na atmosfera reacional. Tal situação pode ser implementada através da secagem do fluxo gasoso e do concentrado anterior à alimentação do forno e minimização do uso de combustíveis sólidos na ignição dos *Fornos Flash Outotec*, conforme apresentado brevemente na fundamentação teórica. Entretanto, é possível que em determinadas condições estas recomendações não sejam factíveis de serem implementadas. Deste modo, uma iniciativa que pode ser interessante para mitigar os efeitos danosos do flúor pode estar associada com um abate deste em etapa intermediária entre o recolhimento dos produtos reacionais gasosos nos *Fornos Flash Outotec* e a fábrica de ácido sulfúrico. Esta situação, por sua vez, pode ser estabelecida empregando uma coluna de óxidos cujo metal apresenta uma maior afinidade pelo flúor do que o hidrogênio, ou seja óxidos passíveis de corrosão pelo ácido fluorídrico (ex: SiO_2 , CaO), conforme mencionado anteriormente.

4.3. Caracterização do concentrado sulfetado com baixo teor de cobre

Como mencionado anteriormente, o estudo associado com o processamento químico de um concentrado de baixo teor de cobre visa apreciar o comportamento deste, no que diz respeito à obtenção seletiva de CuSO_4 e Fe_2O_3 , em dois momentos distintos. O primeiro destes está relacionado com o material recebido em 2008 enquanto o segundo após armazenamento onde o material esteve sujeito às intempéries do ambiente e lavagem.

Conforme descrito em estudo anterior [41], as informações preliminares do concentrado recebido informavam que este era constituído majoritariamente por calcopirita, natural de uma reserva polimetálica nacional, cujo teor de cobre se apresentava abaixo do recomendado para processos de extração metalúrgica. Na época, foi realizada uma análise granulométrica do material onde se constatou que 54% do concentrado se encontrava em faixa granulométrica de 100 mesh ao passo que cerca de 10% era menor que 250 mesh. Verificou-se, também, que aproximadamente 21% se caracterizavam por um aspecto mais grosseiro, ficando retido em peneiras de pelo menos 24 mesh. Tais características são um importante indicador da existência de uma variação marcante no que diz respeito à granulometria da amostra. Desta forma, com o intuito de gerar um material mais homogêneo no que diz respeito aos tamanhos médios de partícula, optou-se pela realização de um procedimento de cominuição, antes da secagem e dos respectivos ensaios de ustulação, conferindo ao concentrado uma granulometria inferior às aberturas de uma peneira de 150 mesh.

Levando em consideração essas informações, o mesmo procedimento de ajuste de tamanho de partícula também foi adotado antes dos ensaios experimentais empregando o concentrado após armazenamento sujeito às intempéries do meio.

No que diz respeito à caracterização por meio de microscopia eletrônica de varredura, verificou-se que o concentrado recebido apresentava uma morfologia heterogênea, sem uma forma geométrica predominante e com partículas de tamanho variado. Tal característica também foi observada em nova análise por meio de MEV e a imagem capturada segue apresentada na Figura 36.

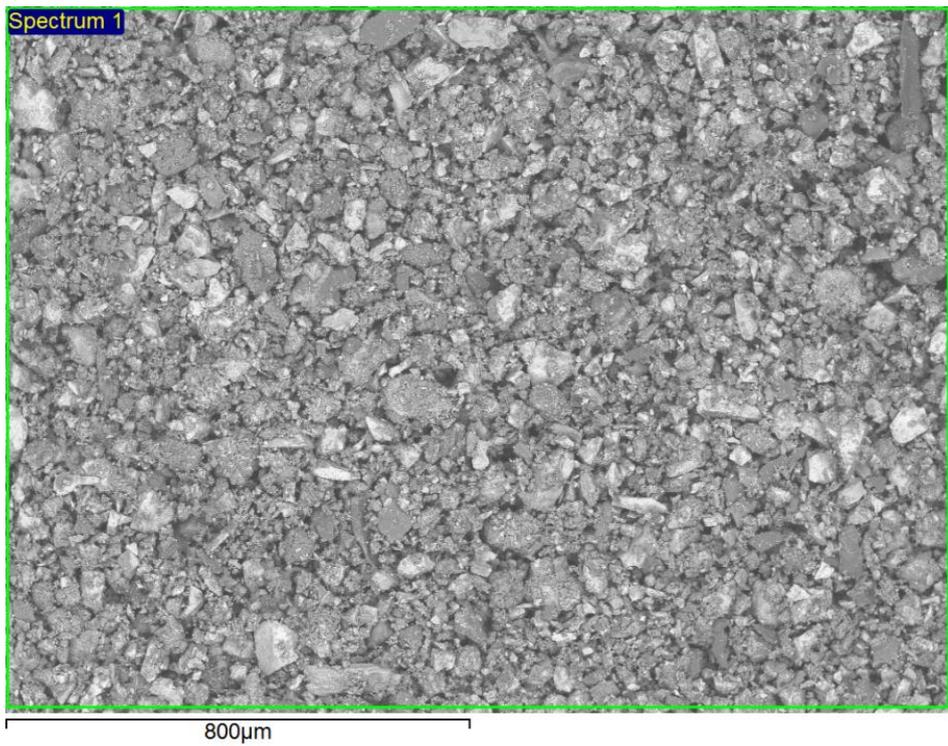


Figura 36. Aspecto morfológico do concentrado sulfetado de baixo teor de cobre (MEV)

Em ambos os casos, as composições químicas elementares foram apreciados por EDS. Os resultados para os dois concentrados encontram-se disponibilizados na Tabela 5.

Tabela 5. Análise química por meio de EDS

Elemento	Concentração original (Média %)	Concentração intemperismo (Média %)
O	25,09	33,54
Mg	0,84	0,63
Al	2,46	1,82
Si	4,16	3,99
S	19,57	11,27
K	0,76	0,46
Ca	1,11	1,55
Mn	0,93	1,10
Fe	21,21	21,43
Cu	20,57	16,62
Zn	3,30	5,01
C	Não detectado	2,60

Observa-se que o processo de intemperismo/oxidação do concentrado, de fato, alterou a composição química do material de forma significativa. Nota-se, claramente, que houve um aumento na concentração de oxigênio o que, por sua, sugere que a amostra passou por um processo de oxidação. Um fator que corrobora essa expectativa é a diminuição significativa no teor de enxofre contido na amostra, caindo de 19,57% para 11,27%, reduzindo a fração mássica deste elemento, possivelmente, decorrente de processos de lavagem a que o concentrado foi submetido ao longo deste intervalo de tempo. No que diz respeito ao metal de interesse, o cobre também apresentou uma queda de concentração, saindo de 20,57% para 16,62%. Em ambos os casos, é possível afirmar que o concentrado é de baixo teor devido ao fato da concentração desse ser inferior a recomendação de 25% em peso [6,9].

No que tange à difração de raios-x, o estudo anterior identificou que os constituintes majoritários do concentrado eram *quartzo* (SiO_2), e duas fases da *calcopirita* (CuFeS_2), totalizando cerca de 83% desta [41]. A fim de apreciar alterações na composição mineralógica do concentrado em sua nova condição, foi gerado um novo difratograma através da rotina mesma pré-programada para evitar a influência de elementos com fluorescência. O difratograma ajustado e a respectiva análise deste pelo método de Rietveld seguem apresentados na Figura 37.

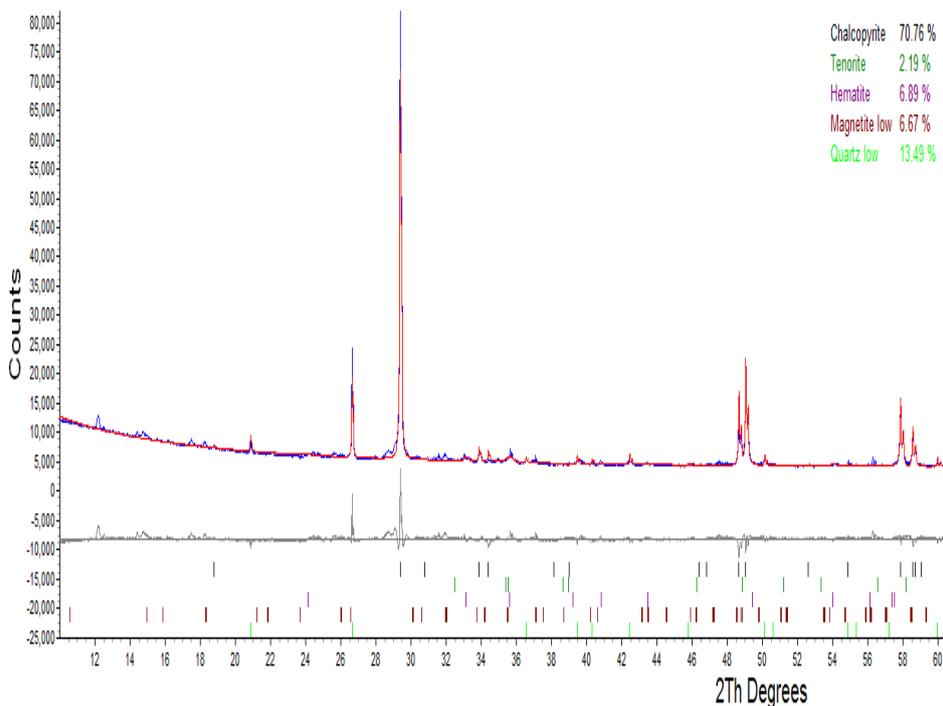


Figura 37. Difratoograma do concentrado de baixo teor intemperizado e análise mineralógica pelo método de Rietveld

Fazendo uma apreciação do difratograma, é possível notar claramente os efeitos decorrente do ataque químico a que se submeteu o concentrado original. Verificou-se uma queda de aproximadamente 17% na quantidade de *calcopirita* e 4% no teor de *quartz*. Tal diminuição nos teores dos minerais originais do concentrado foi acompanhada pelo surgimento de certas quantidades de *tenorita* (CuO), *magnetita* (Fe_3O_4) e *hematita* (Fe_2O_3). Assim sendo, fica claro que o material incorporou uma certa quantidade de oxigênio e que a presença dessas novas fases está de acordo com a observação do aumento de teor de oxigênio feita na análise química elementar, em caráter semi-quantitativo, por meio de EDS.

Tendo finalizado a caracterização do concentrado em dois estágios distintos de sua vida útil, esta etapa do trabalho de pesquisa tem prosseguimento com a avaliação comparativa da formação seletiva de CuSO_4 e Fe_2O_3 considerando o efeito dessa mudança de característica do material original assim como o uso de técnicas de recirculação de $\text{SO}_2(\text{g})$, visando ampliar a janela de operação em que a seletividade é favorável.

4.4. Processamento químico de concentrados sulfetados com baixo teor de cobre

A fim de manter o mesmo procedimento usado anteriormente [41], em todos os procedimentos experimentais de ustulação as amostras do concentrado sulfetado de baixo teor de cobre foram previamente quarteadas e submetidas a procedimento de secagem em estufa por pelo menos 6 horas.

Conforme identificado no estudo com o concentrado original, as melhores condições para a seletividade desejada eram baseadas em um fluxo de oxigênio enriquecido pela recirculação de uma fração dos produtos reacionais gasosos. As temperaturas mais favoráveis foram identificadas como sendo 873 e 923 K [41]. Os resultados para a variação mássica percentual dessas segue apresentada na Tabela 6.

Tabela 6. Resultado de estudo anterior considerando ensaios de ustulação empregando o concentrado original em condições favoráveis a seletividade CuSO_4 e Fe_2O_3 [41]

Temperatura (K)	Variação mássica (%) Oxigênio Puro	Variação mássica (%) Recirculação livre de produtos gasosos
873	19,71	25,59
923	10,96	24,60

É possível notar que a implementação da condição de recirculação livre de produtos gasosos foi responsável por um significativo incremento nos valores do balanço material. Tendo em vista que a seletividade desejada possui uma variação mássica teórica de 30,48% e que 83% das amostras eram constituídas por *calcopirita*, pode-se afirmar que a variação mássica desejada nos experimentos é da ordem de 25,3%. Esse valor, por sua vez, está bem próximo dos valores encontrados utilizando a recirculação livre dos produtos gasosos. Essas amostras foram submetidas a ensaios de solubilização onde foi possível constatar a formação de um licor azulado, provavelmente associado com a formação de CuSO_4 , e um resíduo sólido insolúvel de cor vermelho acastanhada que foi caracterizada como sendo constituído por Fe_2O_3 e SiO_2 [41].

No entanto, com a transformação do concentrado original e perda significativa de enxofre assim como oxidação do material, é esperado que o concentrado se comportasse de forma diferente. Além disso, com a reconstrução desse aparato experimental buscou-se otimizar alguns aspectos que pudessem otimizar a recirculação dos gases oriundos do forno. Essas, por sua vez, seguem apresentadas na seção de Materiais e métodos.

Dentro desse contexto, a Tabela 7 apresenta os resultados para os ensaios empregando o concentrado em seu estado atual. Assim como, no estudo anterior, o intervalo de tempo empregado foi de 20 minutos.

Tabela 7. Resultado dos ensaios de ustulação empregando o concentrado intemperizado em condições favoráveis a seletividade CuSO_4 e Fe_2O_3

Temperatura (K)	Variação	Variação	Variação
	mássica (%)	mássica (%)	mássica (%)
	Oxigênio Puro	Abate restrito	Abate intermitente
873	3,38	2,42	10,49
923	1,60	0,90	11,93

Nota-se que o concentrado apresentou um comportamento bastante distinto daquele obtido anteriormente. No que diz respeito aos ensaios com oxigênio puro, acredita-se que com a diminuição do teor de enxofre no concentrado o ataque pelo agente oxidante tornou-se mais favorável para formação de alguns óxidos do que para incorporação deste elemento na forma de sulfato. Mesmo assim, ao se submeter materiais a ensaios de solubilização, constatou-se a formação de um licor levemente azulado. O mesmo pôde ser constatado no ensaio o fluxo gasoso em direção ao abate dos gases era restringido pelo fechamento parcial de uma válvula do tipo agulha. No entanto, os valores de variação mássica percentual foram menores. Tal fato pode estar associado com a divisão do fluxo de entrada de oxigênio e passagem em contracorrente pelo tubo, dificultando a recirculação dos produtos reacionais gasosos. Com a introdução de uma válvula específica para evitar esse tipo de situação, conforme descrito em materiais e métodos, e a adoção de um abate de gases intermitente forçando, assim, o retorno dos gases pelo tubo

de recirculação; observou-se um aumento de 7% nos ensaios a 873 K e 10% nos experimentos conduzidos a 923 K. Esses resultados sugerem uma marcante melhoria no sentido de formação de sulfatos no ambiente de ustulação.

Assim como nos casos anteriores, os ensaios de solubilização produziram um licor azulado que foi submetido a um processo de evaporação no sentido de cristalizar um material que poderia ser caracterizado. A Figura 38 apresenta uma fotografia deste licor durante a concentração da solução por evaporação.



Figura 38. Possível solução de sulfato de cobre sendo evaporada no intuito de produzir um cristal a ser caracterizado

Ao final da evaporação, o material foi coletado e submetido a uma análise por meio de microscopia eletrônica de varredura. A Figura 39 apresenta o aspecto morfológico do cristal enquanto a Tabela 8 expõe os resultados de EDS obtidos nessa amostra.

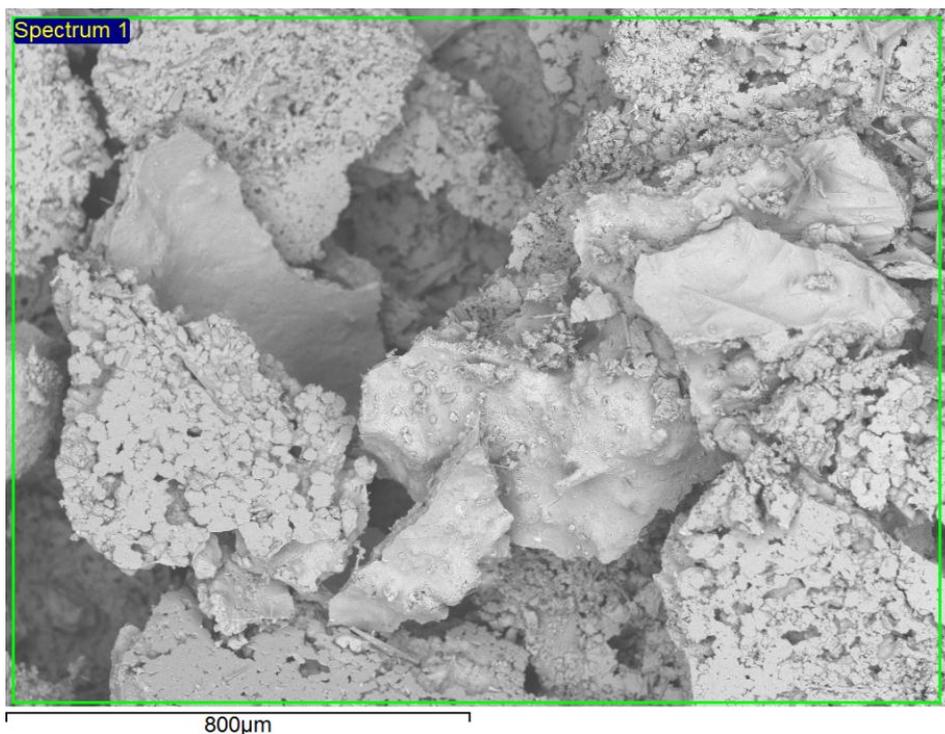


Figura 39. Aspecto morfológico do possível sulfato de cobre cristalizado

Tabela 8. Análise química por meio de EDS do possível sulfato de cobre cristalizado

Elemento	Concentração (%)
C	2,50
O	47,73
Mg	0,60
S	16,05
K	0,76
Ca	1,25
Mn	0,71
Cu	25,24
Zn	5,16

É possível notar que os principais constituintes do material são, respectivamente, oxigênio, enxofre e cobre. A ausência de ferro no material no cristal indica um elevado grau de separação com relação a este elemento. Tais

características indicam a formação de um CuSO_4 com elevado grau de seletividade no que se refere à separação dos elementos químicos cobre e ferro. Esse comportamento foi observado em todos os ensaios de solubilização conduzidos. Por outro lado, no que diz respeito à fração insolúvel, verificou-se a formação de um pós escurecido, magnético e com algumas distinções no que tange à composição química do material.

Nesse sentido, as Figuras 40 e 41 apresentam, respectivamente, o aspecto morfológico das amostras oriundas da solubilização de amostras produzida com abate restrito e abate intermitente ao passo que a Tabela 9 apresenta uma análise comparativa das duas análises por meio de EDS.

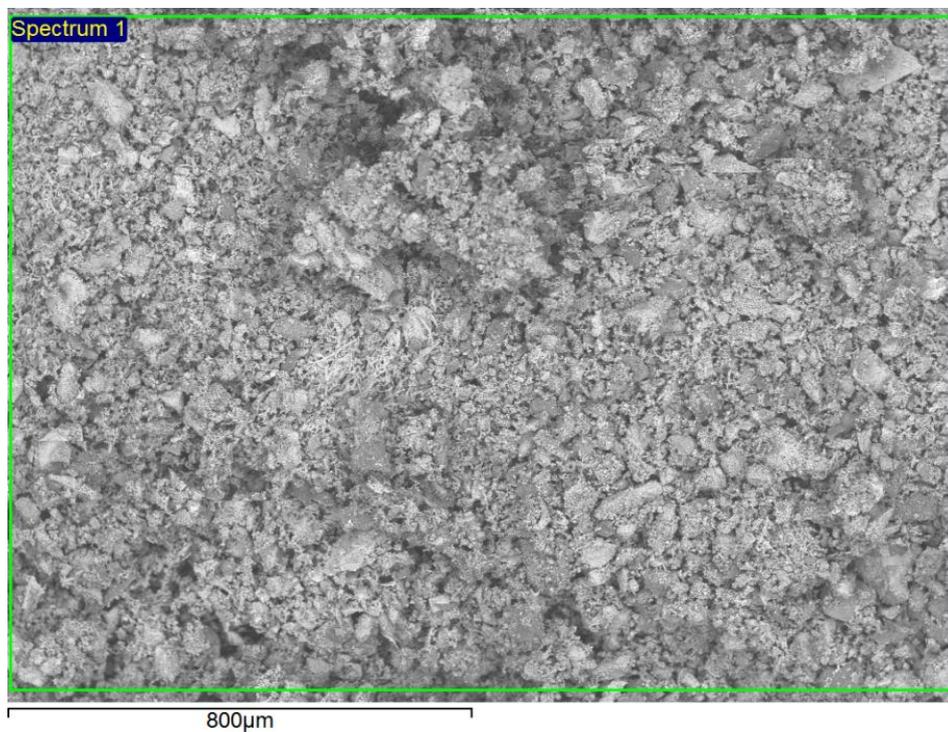


Figura 40. Aspecto morfológico do resíduo insolúvel oriundo de ensaio empregando abate restrito

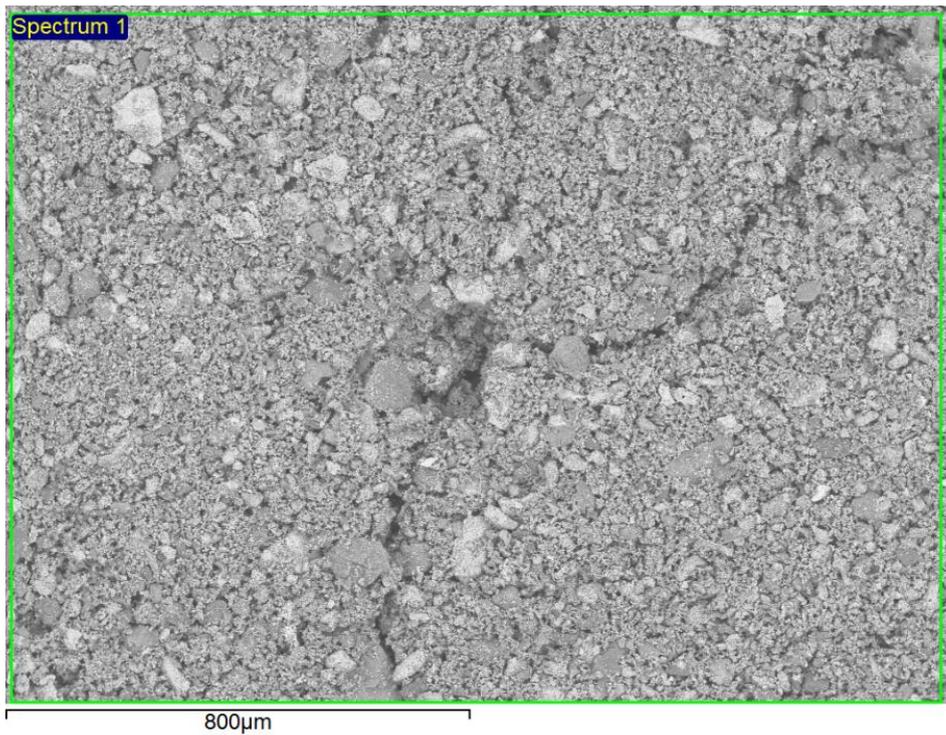


Figura 41. Aspecto morfológico do resíduo insolúvel oriundo de ensaio empregando abate intermitente

Tabela 9. Análise química por meio de EDS das duas amostras de resíduo insolúvel

Elemento	Concentração (%)	
	Abate Restrito	Abate Intermitente
C	3,45	Não detectado
O	25,33	27,54
Mg	0,31	Não detectado
Al	1,39	2,33
Si	4,71	5,35
P	0,29	0,37
S	0,87	0,54
Ca	0,53	Não detectado
Mn	0,53	Não detectado
Fe	45,90	56,44
Cu	16,70	7,43

Verifica-se que o uso de abate intermitente proporcionou uma significativa redução no teor de cobre contido no resíduo insolúvel. Essa diferença poderia ser ainda maior se os elementos não detectados nessa análise também tivessem, assim, se comportado na avaliação empregando o abate restrito. Uma consideração importante que se permite fazer está relacionada com o teor abaixo de 1% de enxofre em ambas as amostras. Tal fato sugere que possivelmente a formação de mais CuSO_4 no licor esteja sendo limitada pela ausência de enxofre ou enxofre removido do material.

Por fim, pode-se concluir que a rota proposta é uma alternativa viável para processamento químico de concentrados de cobre de baixo teor visando à obtenção seletiva de sulfato de cobre e óxido de ferro. Essa, por sua vez, pode ser aprimorada pela recirculação de uma fração dos produtos gasosos contendo $\text{SO}_2(\text{g})$, visto que a termodinâmica dá respaldo para um aumento de estabilidade do CuSO_4 nessa condição. Tal situação é observada na prática a partir do aumento de variação mássica obtida ao final dos ensaios.

5.

Considerações finais

Verificou-se que o fluoreto de cálcio se apresenta como um potencial candidato à fixação do flúor em fase condensada. Tal composto possui uma marcante estabilidade devido à afinidade entre Ca e F, baixa pressão de vapor em uma grande faixa de temperaturas assim como baixa reatividade em atmosferas sem umidade, até 1698 K pelo menos. No entanto, constatou-se que a presença de água favorece o transporte para fase gasosa através da formação de HF(g).

Observou-se que a seletividade CuSO₄ e Fe₂O₃ desejada para esse sistema reacional é favorável em uma faixa de temperaturas de, pelo menos 200 K. Entretanto, essa pode ser estimulada e, portanto, ampliada através da implementação de um quociente reacional maior que a constante de equilíbrio de dissociação do CuSO₄. Nessa situação, o sulfato de cobre permanece estável ao passo que decomposição térmica do FeSO₄ continua sendo favorecida em uma grande faixa de temperaturas.

Identificou-se por meio da técnica de difração de raios-x que a *fluorita* e a *biotita* são minerais portadores de flúor com percentuais em massa de, respectivamente, 2,08 e 2,49% no concentrado de cobre oriundo da Mina do Salobo.

A presença de água no ambiente de ustulação parece se caracterizar como a condição responsável para a transferência desse elemento deletério para a fase gasosa, visto que amostras oriundas de ensaios a seco apresentaram um teor de CaF₂ da ordem de 1,9% ao passo que em condições úmida a presença deste foi quantificada em 1,08%.

Nesse sentido, recomenda-se que processamentos de materiais dessa natureza sejam levados a efeito em condições de ausência de umidade. Tal situação pode ser implementada através da secagem do fluxo gasoso e do concentrado anterior à alimentação do forno assim como minimização do uso de combustíveis sólidos na ignição.

Foi possível constatar que o concentrado original foi submetido, de fato, a um processo de oxidação decorrente de ataques químicos (ex: lavagem e oxidação natural) ao longo dos anos de armazenamento. Tal observação é evidente quando se nota um aumento de 7% no teor de oxigênio na amostra assim como uma diminuição da representatividade da *calcopirita* na amostra, uma vez que seu teor na difração de raios-x caiu de 83 para 70,7%.

Verificou-se que as temperaturas mais favoráveis para a obtenção seletiva de CuSO_4 e Fe_2O_3 são 873 e 923 K e que a atmosfera reinante deve ser constituída por oxigênio puro enriquecido com uma parcela dos produtos reacionais gasosos, particularmente o $\text{SO}_2(\text{g})$.

Os ensaios geraram um licor azulado, tipicamente associado com sulfato de cobre, que ao ser cristalizado e caracterizado mostrou-se ser livre de ferro e constituído majoritariamente por Cu, S e O. Isso aliado ao fato de o resíduo insolúvel ser essencialmente composto por ferro indicam um elevado grau de separação. Todavia, em função de uma limitação com relação à quantidade de enxofre na amostra após o processo de oxidação, é possível que não seja possível separar totalmente cobre e ferro na condição atual do concentrado.

6.

Sugestões para trabalhos futuros

Após o estudo teórico, condução de experimentos, análise dos resultados e subsequentes conclusões algumas possibilidades não exploradas no presente trabalho de pesquisa podem ser objeto de esforços futuros.

6.1. Processamento químico de concentrado de alto teor

Explorar o comportamento do CaF_2 em situações úmidas contendo uma atmosfera rica em $\text{O}_2(\text{g})$ e $\text{SO}_2(\text{g})$, este último considerando a metodologia para reciclo dos produtos reacionais gasosos no processo.

Apreciar o comportamento do concentrado em ensaios conduzidos a seco em uma escala maior.

Observar o comportamento da fluorita em processos de formação de mate e escória.

Verificar a estabilidade dos compostos portadores de flúor após fusão mática.

Considerar desenvolvimento de aparato especializado para coleta do flúor na saída do forno de ustulação (ex: solução de acetato de potássio diluída em ácido acético).

Assim sendo, recomenda-se avançar no desenvolvimento de uma metodologia para determinação do teor de flúor em concentrados sulfetados.

6.2. Processamento químico de concentrado de baixo teor

Dar prosseguimento à otimização do aparato experimental dedicado para a recirculação dos produtos reacionais gasosos.

Avaliar o efeito de possíveis variações no abate intermitente, fluxo gasoso e temperatura que possam melhorar a recuperação de cobre com sulfato.

Considerar a introdução de certa quantidade de enxofre extra no sistema reacional a fim de possibilitar a separação plena entre cobre e ferro.

Avaliar o efeito do reciclo empregando ar atmosférico em vez de oxigênio comercial, verificando se a diluição do agente oxidante em nitrogênio pode modificar o comportamento do sistema reacional.

Aprimorar a caracterização dos materiais envolvidos em particular no que diz respeito aos produtos a fim de constatar de maneira mais contundente a formação seletiva de CuSO_4 e Fe_2O_3 .

7.

Referências bibliográficas

- [1] AGRICOLA, G. **De Re Metallica**. Mineola, NY (EUA): Dover Publication, 1950, 672p.
- [2] BIRINGUCCIO, V. **The Pirotechnia of Vannoccio Biringuccio: The Classic Sixteenth-Century Treatise on Metals and Metallurgy**. Mineola, NY (EUA): Dover Publication, 2006, 512p.
- [3] CALLISTER JR, W.D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. Rio de Janeiro, RJ (Brasil): LTC Editora, 2002, 589p.
- [4] ASHBY, M.; SHERCLIFF, H.; CEBON, D. **Materiais: Engenharia, Ciência, Processamento e Projeto**. Amsterdam (Holanda): Elsevier, 2012, 650p.
- [5] GOLDSCHMIT, V.D. **The Principles of Distribution of Chemical Elements in Minerals and Rocks**. The Principles of Distribution of Chemical Elements, etc. p.655-672, 1937
- [6] HABASHI, F. (Ed.) **Handbook of Extractive Metallurgy**. Weinheim (Alemanha): WILEY-VCH, 1997, 2000p.
- [7] GILCHRIST, J.D. **Extraction Metallurgy**. Oxford (Reino Unido): Pergamon Press, 1989, 431p.
- [8] MOORE, J. J. **Chemical Metallurgy**. Londres (Reino Unido): Butterworth-Heinemann Ltd, 1994, 380p.

- [9] SCHLESINGER, M.E.; KING, M.J.; SOLE, K.C.; DAVENPORT, W.G. **Extractive Metallurgy of Copper**. Amsterdam (Holanda): Elsevier, 2011, 455p.
- [10] UNITED STATES GEOLOGICAL SURVEY. **2015 Mineral Commodities Summary: Copper**. Reston, VA (EUA): USGS, 2015, 2p.
- [11] UNITED STATES GEOLOGICAL SURVEY. **2013 Minerals Yearbook: Copper Advanced Release**. Reston, VA (EUA): USGS, 2013, 30p.
- [12] PRICEWATERHOUSECOOPERS. **Gold, silver and copper price report 2015**. Londres (Reino Unido): PwC, 2015, 22p.
- [13] DEAUX, J.; DE SOUSA, A. Título: **Freeport Slumps Most Since '08 as Copper Prices Drag Down Miners** Disponível em: <<http://www.bloomberg.com/news/articles/2016-01-11/metals-rout-deepens-dragging-bhp-billiton-to-lowest-in-decade>> Acessado em: 12/01/16 às 12:20
- [14] GOLDIE, R.; TREDGER, P. **Net Smelter Return Models and Their Use in the Exploration and Exploitation of Polymetallic Deposits**. Geoscience Canada, v. 18, n.4, p.159-171, 1989.
- [15] WELLMER, F.W.; DALHEIMER, M. WAGNER, M. **Economic Evaluations in Exploration**. Nova York, NY (EUA): Springer Publishing, 2008, 250p.
- [16] VIGNES, A. **Extractive Metallurgy 2**. Hoboken, NJ (EUA): Wiley & Sons, 2011, 347p.
- [17] ROSENQVIST, T. **Principles of Extractive Metallurgy**. (India): McGraw-Hill Inc., 1983, 506p

- [18] FOUNTAIN, C. **The Whys and Wherefores of Penalty Elements in Copper Concentrates**. In: Metallurgical Plant Design and Operating Strategies (MetPlant 2013). 2013, Perth (Austrália), p.502-518.
- [19] Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC) Reference Document on Best Available Techniques in the Non Ferrous Metals Industries. **European Comission**. 2001, 807p.
- [20] DIRECTIVE 2010/75/EU OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 24 November 2010 on industrial emissions (integrated pollution prevention and control). **Official Journal of the European Union**, 2010, 103p.
- [21] VIANNA JR, A.; ANDRADE, P.M.; DUARTE NETO, J.; PEREIRA, G.S.P.; TORRES, V.M. **New process to remove fluorine from copper concentrates**. Mining Engineering. p.61-64, 1998.
- [22] MICHAUD, D. Título: **Fluorine F Levels -Penalties and Marketability of Copper Concentrate** Disponível em: <<https://www.911metallurgist.com/blog/fluorine-f-levels-penalties-and-marketability-of-copper-concentrate>> Acessado em: 12/01/16 às 14:14
- [23] MICHAUD, D. Título: **Understand Fluorine in Copper Concentrate (F in Cu Conc)** Disponível em: <<https://www.911metallurgist.com/blog/understand-fluorine-in-copper-concentrate-f-in-cu-conc>> Acessado em: 12/01/16 às 14:16
- [24] AGORHOM, E. A.; LEM, J.P.; SKINNER, W.; ZANIN, M. **Challenges and opportunities in the recovery/rejection of trace elements**. Minerals Engineering. v. 78, p.45-57, 2015.

- [25] LAUDER, D.W., MAVOTOI, M., GLATTHAAR, J.W. **Fluorine Removal from OK Tedi Copper/Gold Concentrates**, In: Proceedings Eighth Mill Operators' Conference, AusIMM. 2003, Austrália, p. 203–209.
- [26] BARNES, K.E., COLBERT, P.J., MUNRO, P.D. **Designing the Optimal Flotation Circuit-The Prominent Hill Case**, In: In: Proceedings Tenth Mill Operators' Conference. AusIMM. 2009, Austrália, p.173-182.
- [27] VELOSO, T. C., PAIVA, P.R.P., SILVA, C.A., LEÃO, V.A. **Leaching of Bornite Produced from the Sulfurization of Chalcopyrite**. Metallurgical and Materials Transactions B, v. 47, p. 2005-2014, 2016.
- [28] SICUPIRUA, L.; VELOSO, T.; LEÃO, V. **Assessing metal recovery from low-grade copper ores containing fluoride**. Hydrometallurgy, v. 109, p.202-210, 2011.
- [29] YANG, J.G.; ZHANG, X. L.; YANG, J.Y. Separation of Silver from a Zinc Sulfide Concentrate by a Co-smelting Process. Journal of Materias, v. 67, n.2, p.477-483, 2015.
- [30] LIU, Z.; YIN, Z.; HU, H.; CHEN, Q. **Leaching kinetics of low-grade copper ore containing calcium-magnesium carbonate in ammonia-ammonium sulfate solution with persulfate**. Trans. Nonferrous Met. Soc. China. v.22, p. 2822-2830, 2012.
- [31] GOK, G.; ANDERSON, C. G. **Dissolution of low-grade chalcopyrite concentrate in acidified nitrite electrolyte**. Hydrometallurgy, v. 134-135, p. 40-46, 2013.
- [32] HUANG, K.; LI, Q.; CHEN, J. **Recovery of copper, nickel and cobalt from acidic pressure leaching solutions of low-grade sulfide flotation concentrates**. Minerals Engineering, v.20, p.722-728, 2007.

- [33] YANG, Y.; DIAO, M; LIU, K.; QIAN, L.; NGUYEN, A.V.; QIU, G. **Column bioleaching of low-grade copper ore by *Acidithiobacillus ferrooxidans* in pure and mixed cultures with a heterotrophic acidophile *Acidiphilium sp.*** Hydrometallurgy, v.131-132, p.93-98, 2013.
- [34] AFRICA, C. J.; VAN HILLE, R. P.; HARRISON. S. L. T. **Attachment of *Acidithiobacillus ferrooxidans* and *Leptospirillum ferriphilum* cultured under varying conditions to pyrite, chalcopyrite, low-grade ore and quartz in a packed column reactor.** Applied Microbiology Biotechnology, v. 97, p. 1317-1324, 2013.
- [35] BALASANOV, A. V. ; VEREIN, V. G.; TUPIKOV, A.A; USACHEV, A. B. **Producing a matte from low-sulfur copper concentrate with use of coal.** Metallurgist, v. 54, n. 7–8, p. 556-558, 2010.
- [36] KIM, B. S.; LEE, H. L.; PARK, J. T.; SOHN, J. S.; LEE, J. C.; **Oxidative Sulfur Removal from Complex Copper Concentrate.** Materials Transactions, v. 49, n. 8, p. 1889-1892, 2008.
- [37] PRASAD, S.; E PANDEY, D. B. **Sulphation roasting studies on synthetic copper-iron sulphides with steam and oxygen.** Canadian Metallurgical Quarterly, Vol. 38, 4, pp. 237-247, 1999.
- [38] ROINE, A. **Outokumpu HSC-Chemistry for Windows**, 06120-ORC-T, Versão 6.0, Outokumpu Research Oy, Information Service, Pori (Finlândia), 2006.
- [39] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard Test Method for Determination of Total Chlorine and Fluorine in Uranium Dioxide and Gadolinium Oxide.** West Conshohocken, PA (EUA): ASTM International, 2013, 5p.

- [40] DAVENPORT, W.G.; JONES, D.M.; KING, M.J.; PARTELPOEG, E.H. **Flash Smelting: Analysis, Control and Optimization**. Warrendale, PA (EUA): TMS Publication, 2004, 338p.
- [41] SOUZA, R.F.M. **Ustulação seletiva de um concentrado sulfetado com baixo teor de cobre**. 2012. 119f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos) – Departamento de Engenharia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro (Brasil).
- [42] ADAMIAN, R.; ALMENDRA, E. **Físico-química: uma aplicação aos materiais**. Rio de Janeiro, RJ (Brasil): Setor de Publicações e Programação Visual COPPE, 2002, 640p.
- [43] MINERALS INDUSTRY CONSULTANTS INTERNATIONAL LIMITED. **Technical Report on the Mineral Reserves and Mineral Resources of the Salobo Copper-Gold Mine Carajás, Pará State, Brazil**. Toronto, ON (Canadá): micon International, 2013, 200p.
- [44] GOLDSTEIN, J. I.; NEWBURY, D. E.; ECHLIN, P.; JOY, D. C.; LYMAN, C. E.; LIFSHIN, E.; SAWYER, L.; MICHAEL, J. R. **Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis**. Nova York, NY (EUA): Kluwer Academic / Plenum Publishers, 2003, 689p.
- [45] COELHO, A. **Topas Computer Software**, Topas Academic, Coelho Software, Brisbane (Austrália), 2007.