

USTULAÇÃO DE UM CONCENTRADO SULFETADO DE COBRE E FERRO

Aluna: Amanda Lemette Teixeira Brandão
Orientador: Eduardo de Albuquerque Brocchi

RESUMO

Este relatório é parte integrante de um projeto que já contava com a participação de outro aluno de iniciação científica, Rodrigo F. M. de Souza, e aborda a ustulação de um concentrado sulfetado de cobre e ferro. Nesta etapa, foi feita uma apreciação termodinâmica voltada para a identificação de condições operacionais que priorizem a formação do sulfato de cobre e do óxido de ferro. Em seguida, foi apresentada uma série de resultados experimentais obtidos a partir dos ensaios de ustulação, conduzidos em diferentes condições operacionais, tendo em vista uma apreciação da cinética do sistema reacional e, também, sobre o efeito do enriquecimento, com oxigênio e SO₂, da atmosfera reinante no reator, sobre os níveis de conversão. Finalmente, foi realizada uma caracterização dos materiais envolvidos no projeto (matéria-prima, material ustulado e material filtrado após solubilização em água).

SUMÁRIO

1. Introdução (pg.2)
2. Avaliação Termodinâmica (pg.3)
 - 2.1 Ustulação gerando dois sulfatos (pg.3)
 - 2.2 Ustulação gerando dois óxidos (pg.4)
 - 2.3 Ustulação gerando um óxido e um sulfato (pg.5)
 - 2.4 Tabela consolidada das variações de massa (pg.7)
 - 2.5 Análise das dissociações do sulfatos (pg.8)
 - 2.6 Diagrama de distribuição de espécies (pg.11)
- 3 Estudo Experimental (pg.12)
 - 3.1 Metodologia Experimental (pg.12)
 - 3.2 Metodologia Analítica (pg.14)
 - 3.3 Resultados Experimentais (pg.14)
 - 3.3.1 Ustulação com O₂ (pg.14)
 - 3.3.2 Ustulação com O₂ e reciclo do SO₂ (pg.15)
 - 3.3.3 Estudo cinético (pg.16)
 - 3.3.4 Caracterização dos materiais envolvidos (pg.17)
 - 3.3.4.1 Matéria-prima (pg.18)
 - 3.3.4.2 Material ustulado (pg.20)
 - 3.3.4.3 Material filtrado após solubilização (pg.24)
- 4 Conclusões (pg.26)

1 Introdução

Este relatório refere-se ao projeto no qual participei a partir do segundo semestre de 2008 junto com outro aluno de iniciação científica, Rodrigo F. M. de Souza, o qual já estava envolvido desde o início do ano. Atualmente, o projeto de IC no qual estou trabalhando está associado com a obtenção e caracterização de filmes finos nano-estruturados. O trabalho referente ao ano passado foi sobre a ustulação de um concentrado de calcopirita, que pode gerar diferentes produtos, de acordo com as condições experimentais. Contudo, nesta etapa, priorizou-se a formação de sulfato de cobre, tendo em vista atender ao interesse específico de uma empresa, interessada na produção de materiais para uso no setor de fertilizantes.

Uma abordagem teórica é realizada neste relatório. Ela inclui estudos termodinâmicos e cinéticos que permitem identificar o comportamento do sistema reacional e, assim, o estabelecimento de condições operacionais que privilegiem a obtenção do sulfato de cobre e do óxido de ferro.

A caracterização da matéria-prima já havia sido feita anteriormente pelo Rodrigo. Ela é constituída por, aproximadamente, 83% de calcopirita e 17% de quartzo. Os ensaios de ustulação que realizei foram feitos com amostras desse mesmo concentrado de calcopirita.

Os testes foram realizados nas temperaturas de 600, 650, 700 e 750°C, visto que, pelo estudo termodinâmico, as dissociações dos sulfatos de ferro e cobre ocorrem a partir de 500°C e 700°C respectivamente. Dessa forma, buscou-se não variar muito a temperatura dessa faixa, pois o foco final era a maior formação de sulfato de cobre.

Buscando uma alternativa adicional de favorecimento da reação desejada, foi implementado, experimentalmente, o reciclo de parte do SO_2 (g) produzido pela reação de ustulação. Após essa etapa, os produtos puderam ser analisados por meio de um teste de solubilização em água.

Finalmente, o relatório faz uma abordagem sobre a caracterização dos materiais envolvidos (matéria-prima, material ustulado e material filtrado após a solubilização).

2. Avaliação Termodinâmica

Com base nos dados obtidos na primeira etapa deste trabalho, foi realizada uma avaliação termodinâmica complementar no que diz respeito ao comportamento do sistema experimental em estudo. Como no anterior, foi utilizado o software HSC Chemistry for Windows, versão 5.11.

Inicialmente, foi realizada uma apreciação comparativa entre as formações dos sulfatos ou óxidos de cobre e ferro, a partir da ustulação da calcopirita com oxigênio, utilizando a variação da energia livre padrão de Gibbs e as respectivas relações estequiométricas. Em seguida, foi realizada uma análise relacionada com as dissociações do sulfato de cobre e do sulfato de ferro fora das condições de equilíbrio. Finalmente, foi levantado o diagrama de distribuição de espécies (composição de equilíbrio em função da temperatura) em um sistema com a presença de SO₂ como reagente, que simula a reutilização de parte do SO₂ gerado na própria reação.

2.1 Ustulação gerando dois sulfatos

A Figura 1 apresenta a variação da energia livre padrão de Gibbs para a seguinte reação: $\text{CuFeS}_2 + 4\text{O}_2(\text{g}) \leftrightarrow \text{CuSO}_4 + \text{FeSO}_4$.

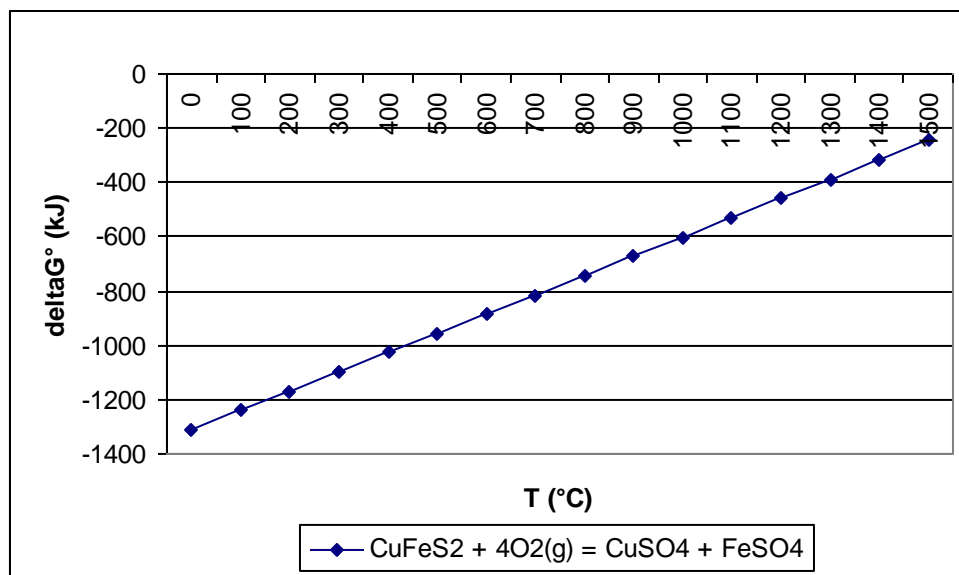


Figura 1 – Ustulação gerando dois sulfatos

Percebe-se que o aumento da temperatura torna a reação menos espontânea, ou seja, desfavorece a formação dos sulfatos, a qual é caracterizada por um ganho de massa, conforme observado na Tabela 1.

Composto	Massa molar (g/mol)
CuFeS ₂	183.51
CuSO ₄	159.60
FeSO ₄	151.91
Massa ganha	128.00
% de ganho	69.75

Tabela 1 – Variação de massa da amostra para a formação de dois sulfatos

Caso ocorresse, unicamente, a formação simultânea dos sulfatos de cobre e ferro a reação seria acompanhada por um ganho de massa de aproximadamente 70%, quando comparada com a amostra inicial.

2.2 Ustulação gerando dois óxidos

Um estudo semelhante foi realizado para a apreciação da reação de ustulação da seguinte reação: $2\text{CuFeS}_2 + 6.5\text{O}_2(\text{g}) \leftrightarrow 2\text{CuO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + 4\text{SO}_2(\text{g})$.

A Figura 2 apresenta a variação da energia livre padrão de Gibbs para a reação citada.

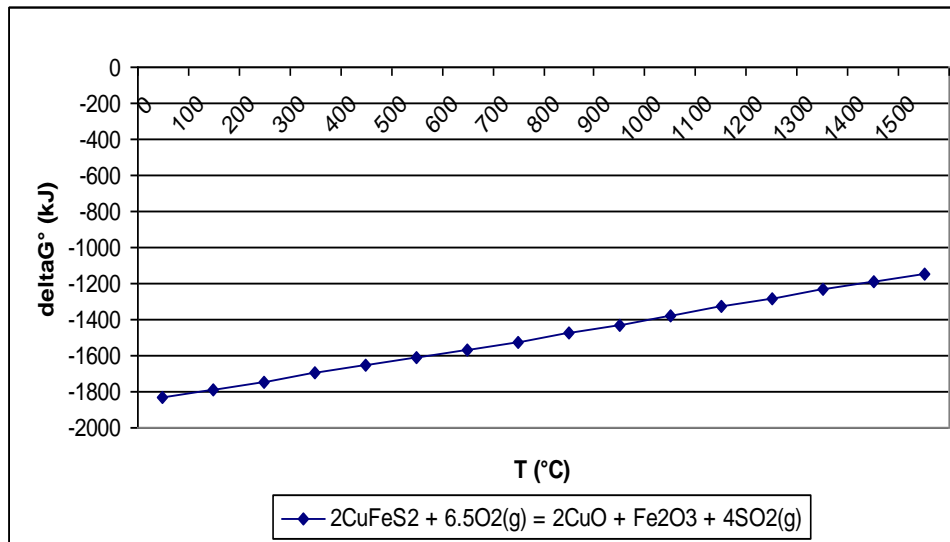


Figura 2 – Ustulação gerando dois óxidos

Analisando o gráfico, verifica-se que a reação gerando dois óxidos possui uma maior tendência termodinâmica em comparação com a reação que produz dois sulfatos. Diferentemente da primeira análise, a ustulação da calcopirita é caracterizada por uma perda de massa, a qual pode ser observada na Tabela 2.

Composto	Massa molar (g/mol)
CuFeS ₂	2 x183.51
CuO	2 X 79.55
Fe ₂ O ₃	159.69
Massa ganha	-48.24
% de ganho	-26.29

Tabela 2 – Variação de massa da amostra para a formação de dois óxidos

É possível verificar que, estequiometricamente, a formação de dois óxidos a partir da calcopirita é caracterizada por uma perda de massa de aproximadamente 26%

2.3 Ustulação gerando um óxido e um sulfato

Em primeiro lugar, será analisada a formação do óxido de cobre e do sulfato de ferro, como é descrito na seguinte reação: $\text{CuFeS}_2 + 3.5\text{O}_2(\text{g}) \leftrightarrow \text{CuO} + \text{FeSO}_4 + \text{SO}_2(\text{g})$

A Figura 3 descreve o comportamento da variação da energia livre padrão de Gibbs conforme se aumenta a temperatura do sistema.

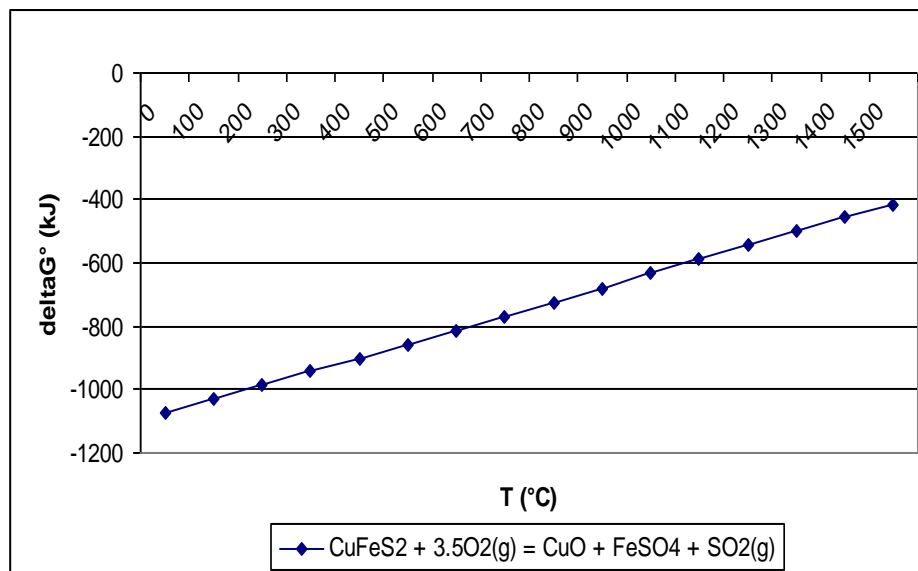


Figura 3 – Ustulação gerando óxido de cobre e sulfato de ferro

Verifica-se que com o aumento de temperatura a reação vai se tornando termodinamicamente menos favorável. Mais uma vez, pode se analisar a reação no que diz respeito a sua variação de massa. Tal estudo está descrito na Tabela 3.

Composto	Massa molar (g/mol)
CuFeS_2	183.51
CuO	79.55
FeSO_4	151.91
Massa ganha	47.94
% de ganho	26.12

Tabela 3 – Variação da massa da amostra para a formação seletiva do CuO e do FeSO_4

Observa-se que a reação é caracterizada por um ganho de massa de cerca de 26%.

A Figura 4, por sua vez, representa a variação da energia livre padrão de Gibbs para a formação do sulfato de cobre e do óxido de ferro, conforme a reação a seguir:

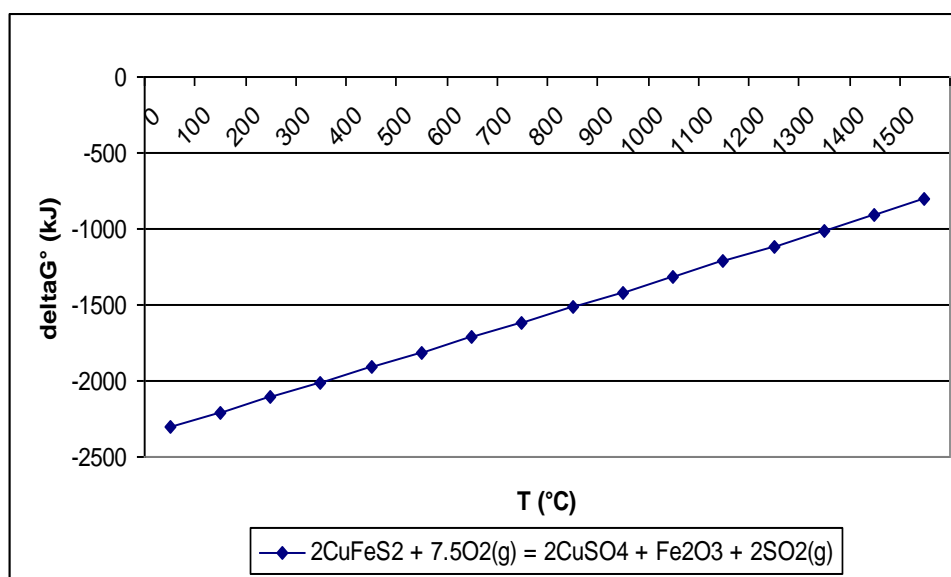
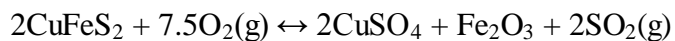


Figura 4 – Ustulação gerando sulfato de cobre e óxido de ferro

Mais uma vez, a reação é apreciada no que diz respeito a sua variação de massa, conforme dados inclusos na Tabela 4. A reação é caracterizada por um ganho de massa de aproximadamente 30%.

Composto	Massa molar (g/mol)
CuFeS ₂	2 X 183.51
CuSO ₄	2 X 159.60
Fe ₂ O ₃	159.69
Massa ganha	111.87
% de ganho	30.48

Tabela 4 – Variação da massa da amostra para a formação seletiva do CuSO₄ e do Fe₂O₃

2.4 Tabela Consolidada das Variações de Massa

A Tabela 5 ilustra, de forma consolidada, os resultados descritos nos itens anteriores. É interessante observar que a variação mássica oscila entre uma perda de 26% até um ganho da ordem de 70%. Verifica-se que o aumento de massa mais significativo está relacionado à formação dos dois sulfatos e que a oxidação completa é caracterizada por uma perda de peso. Constata-se, também, que a reação que gera a seletividade desejada é caracterizada por um ganho teórico de cerca de 30%.

Espécies formadas	Variação Mássica
CuSO₄ + FeSO₄	69.75
CuO + Fe₂O₃	-26.29
CuO + FeSO₄	26.12
CuSO₄ + Fe₂O₃	30.48

5 – Variação comparativa entre os possíveis produtos da ustulação da calcopirita

Tais fatos são importantes referências e podem ser utilizadas no acompanhamento de ustulações levadas a efeito em reatores de batelada. Por exemplo, perda de peso indica a formação em excesso das espécies oxidadas ao passo que um ganho de peso que se aproxime de 30% deve estar em torno da conversão desejada.

2.5 Análise das dissociações do sulfato de cobre e do sulfato de ferro fora das condições de equilíbrio

A maneira clássica de se apreciar a tendência de uma reação é através da variação da energia livre padrão de Gibbs. Todavia, através dela pode-se, também, identificar condições fora do equilíbrio, a partir da qual se imponha o sentido desejado de uma determinada reação. É interessante apreciar este fato no que diz respeito as dissociações dos sulfatos de cobre e ferro pois a presença adicional de SO₂ pode levar a formação de uma atmosfera reacional capaz de permitir a seletividade destas dissociações. As variações da energia livre padrão de Gibbs para cada uma destas dissociações estão apresentadas na Figura 6.

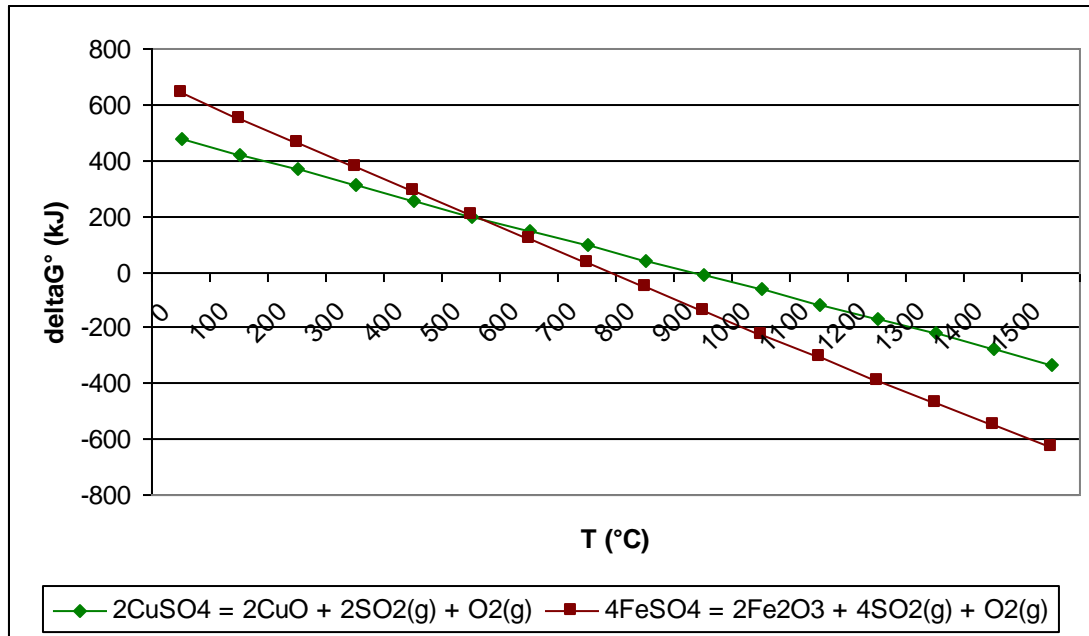


Figura 5 – Energias livres padrão de Gibbs para o CuSO_4 e FeSO_4

Observa-se que a partir de 550°C a dissociação do sulfato de ferro é mais favorável termodinamicamente do que a dissociação do sulfato de cobre embora ambas comecem a ocorrer a partir de temperaturas em torno de 600°C e 750°C , respectivamente, onde as constantes de equilíbrio se aproximam da unidade (vide Figuras apresentadas no relatório anterior). Os valores das constantes de equilíbrio para as duas reações, em função da temperatura, estão fornecidas na Tabela 6.

T (°C)	K (CuSO₄)	K (FeSO₄)
0	2.04E-89	5.41E-120
100	6.79E-57	8.56E-75
200	3.67E-38	9.48E-49
300	5.09E-26	7.50E-32
400	1.55E-17	4.97E-20
500	2.74E-11	2.61E-11
600	1.65E-06	1.28E-04
700	9.60E-03	2.56E+01
800	1.05E+01	4.98E+05
900	3.30E+03	1.66E+09
1000	4.04E+05	1.43E+12
1100	2.36E+07	4.32E+14
1200	7.70E+08	5.66E+16
1300	2.26E+10	3.78E+18
1400	4.93E+11	1.46E+20
1500	7.47E+12	3.57E+21

Tabela 6 – Constantes de equilíbrio das dissociações do CuSO₄ e FeSO₄

Teoricamente é possível identificar, para cada temperatura, um quociente reacional (valor intermediário entre as constantes de equilíbrio) que viabilize a seletividade desejada. Na prática, este valor deve oscilar ente 10^{-3} e 1000, o que ocorre na faixa de temperatura entre 600 e 800 °C. A Figura 7 apresenta a variação da energia livre de Gibbs utilizando um quociente reacional duas ordens de grandeza acima da constante de equilíbrio da dissociação do sulfato de cobre, ou seja, impedindo a ocorrência desta dissociação.

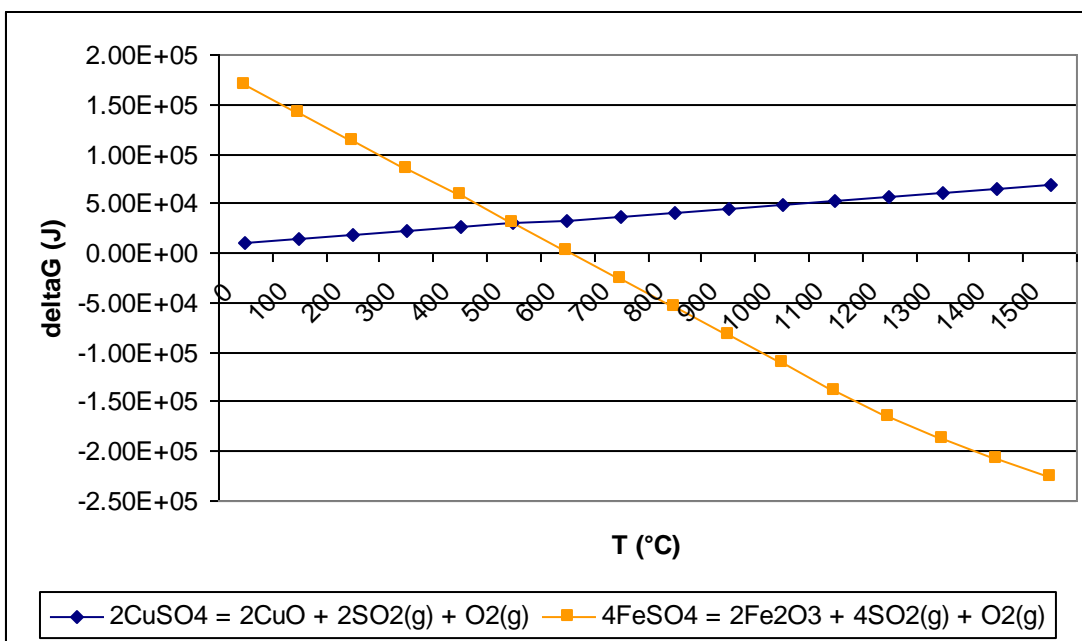


Figura 6 – Energia livre de Gibbs para as duas reações de decomposição

Observa-se que no diagrama fora das condições de equilíbrio a curva do sulfato de ferro cruza o eixo a 650°C, temperatura esta abaixo daquela em relação a energia livre padrão de Gibbs. Por outro lado, verifica-se que a reação de dissociação do sulfato de cobre foi deslocada para a esquerda, ou seja, a formação do óxido de cobre já não é mais a espécie termodinamicamente favorecida. Em linhas gerais pode-se dizer, então, que é possível a implementação de uma atmosfera reacional, um pouco mais rica em SO₂, que facilite e dificulte, respectivamente, as dissociações dos sulfatos de ferro e cobre.

2.6 Diagrama de distribuição de espécies (composição de equilíbrio) – análise da reutilização do SO₂.

Sabendo que a estabilidade das espécies de um sistema reacional é determinada pela sensibilidade à temperatura e pela quantidade dos reagentes envolvidos, é possível gerar um diagrama no qual estejam dispostas as composições de equilíbrio em função da temperatura. Neste caso, optamos pela montagem de um diagrama que permitisse identificar o efeito da presença de SO₂ como reagente, simulando o reciclo de parte do

SO₂(g) produzido pela reação de ustulação da calcopirita. A Figura 8 apresenta o diagrama de distribuição de espécies sólidas geradas nessas condições.

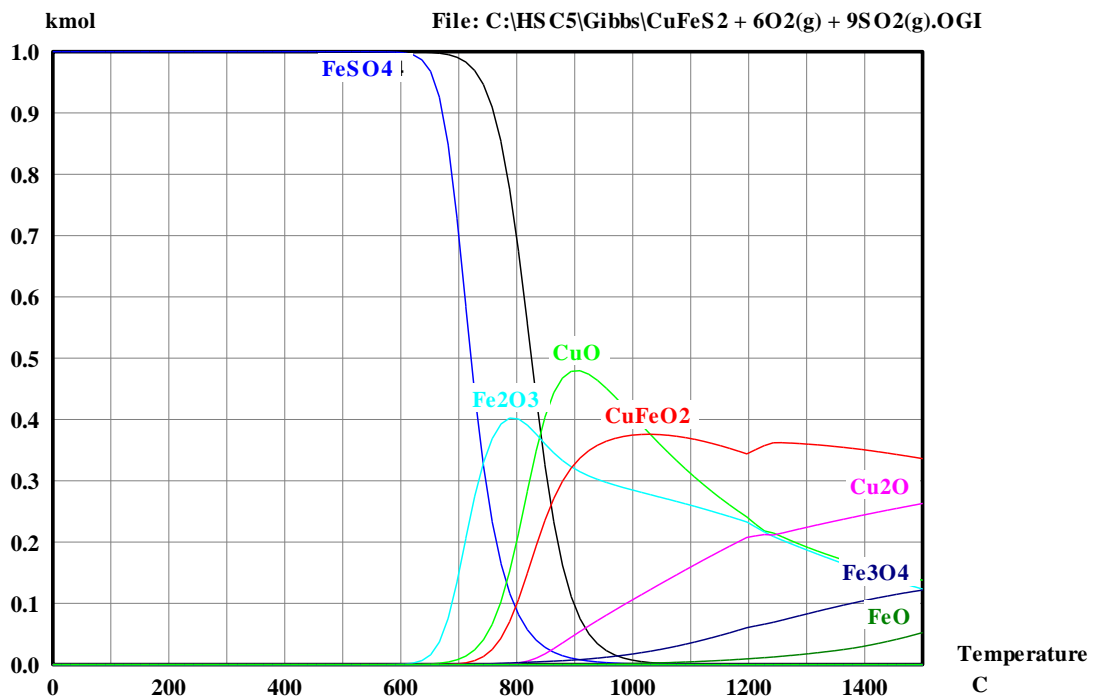


Figura 7 – Composição de equilíbrio das espécies sólidas avaliando o reciclo do SO₂(g)

Observa-se que a dissociação do sulfato de cobre é dificultada em comparação com os estudos anteriores, ou seja, tem início em temperaturas um pouco acima de 700°C, confirmando que esta reação pode se deslocar para a esquerda ainda que permitindo a dissociação do sulfato de ferro. Tal fato está de acordo com a abordagem anterior, onde foi destacada a possibilidade de implementação de uma condição operacional que não prejudique a dissociação do sulfato de ferro mas, ao mesmo tempo, impeça a dissociação do sulfato de cobre.

3 Estudo Experimental

3.1 Metodologia Experimental

Os ensaios foram realizados em fornos horizontais a partir de amostras de um concentrado de calcopirita acomodadas em recipientes cerâmicos do tipo barquete. Para o estudo da ustulação utilizando oxigênio, foi montada uma linha experimental exclusivamente dedicada ao projeto e na qual se pudesse avaliar, também, o efeito do reciclo de parte do $\text{SO}_2(\text{g})$ produzido pela reação.

Em todos os ensaios foi utilizado um fluxo gasoso de cerca de 0,3L/min. As amostras foram inicialmente avaliadas em relação a variação de massa obtida ao se alterar a temperatura e o tempo dos ensaios.

As Figuras 8 e 9 apresentam a nova linha experimental utilizada nesta etapa do estudo.



Figura 8 – Linha experimental de ustulação com oxigênio e reciclo de SO_2



Figura 9 – Linha experimental de ustulação com oxigênio e reciclo de SO_2

3.2 Metodologia Analítica

Os materiais recolhidos após os ensaios eram pesados e com os valores relativos à variação do peso percentual das amostras foram construídas as curvas cinéticas representativas dos ensaios. Os materiais oriundos de ensaios selecionados em função da melhor variação de massa foram submetidos a análises por microscopia eletrônica de varredura /EDS, difração de Raios-X e testes de solubilidade em água quente.

3.3 Resultados Experimentais

3.3.1 Ustulação com O_2

Na Figura 10, são apresentados os resultados da ustulação na presença de oxigênio para as temperaturas de 600,650,700 e 750°C.

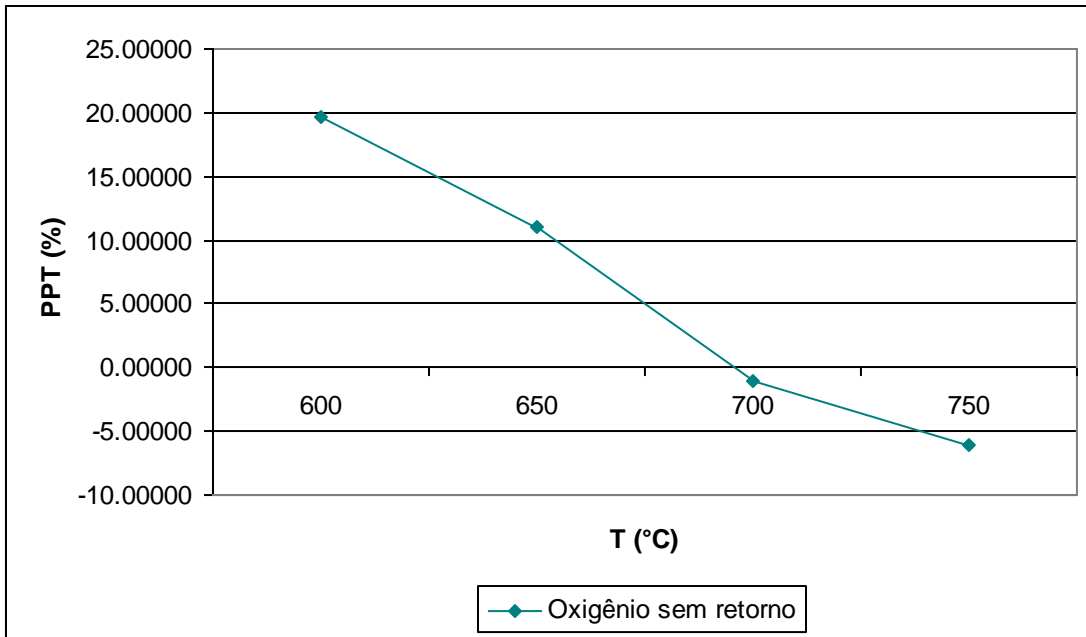


Figura 10 – Ustulação com oxigênio

3.3.2 Ustulação com O₂ e reciclo de parte do SO₂ gerado na própria ustulação

Conforme identificado na análise teórica, uma outra possibilidade de incrementar a formação das espécies desejadas é a implementação de um sistema que aumente a presença de SO₂(g) na atmosfera do forno, deslocando a reação de dissociação do CuSO₄ para a esquerda sem alterar marcadamente a do FeSO₄. A Figura 11 apresenta os resultados experimentais obtidos nas mesmas condições estudadas anteriormente mas, agora, com o reciclo de parte do SO₂ gerado na própria ustulação.

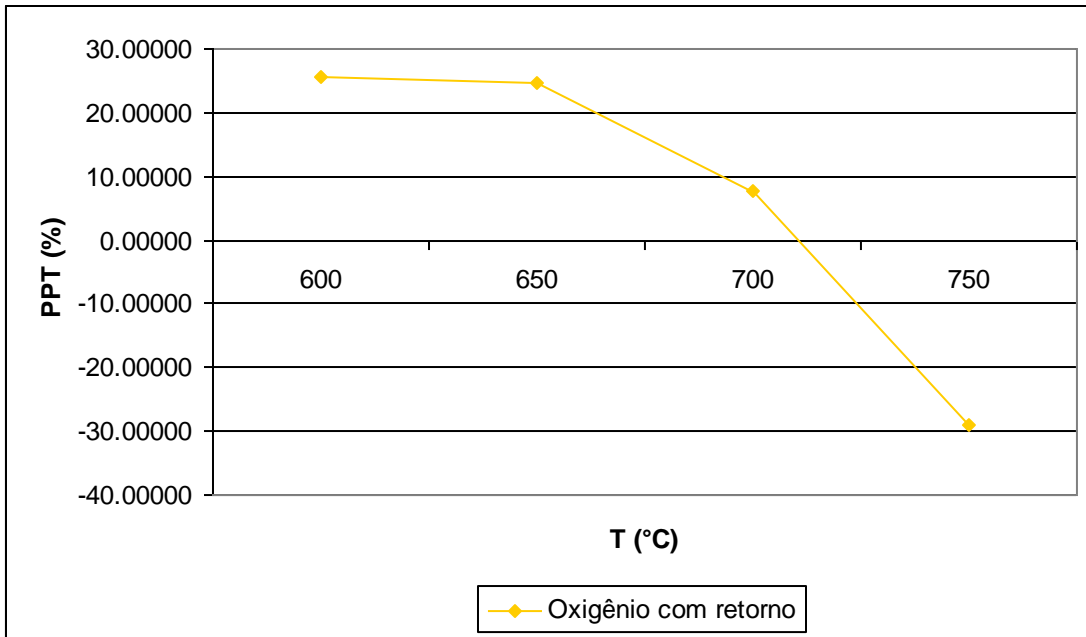


Figura 11 – Ustulação com oxigênio e reciclo de SO₂(g)

Além do aumento relativo ao ganho de massa observa-se que o sistema reacional responde satisfatoriamente a um incremento na temperatura até 650°C, confirmando tratar-se de uma das condições operacionais mais favoráveis para a formação do sulfato de cobre e da hematita.

3.3.3 Estudo cinético

O estudo cinético foi realizado utilizando o reciclo de parte do SO₂(g) gerado na ustulação uma vez que nestas condições obteve-se, para temperaturas estabelecidas, as maiores percentagens de ganho de peso. Os ensaios foram conduzidos em diferentes tempos até um tempo total (máximo) de 60 minutos. A Figura 12 apresenta as curvas cinéticas geradas para 600, 650 e 700°C.

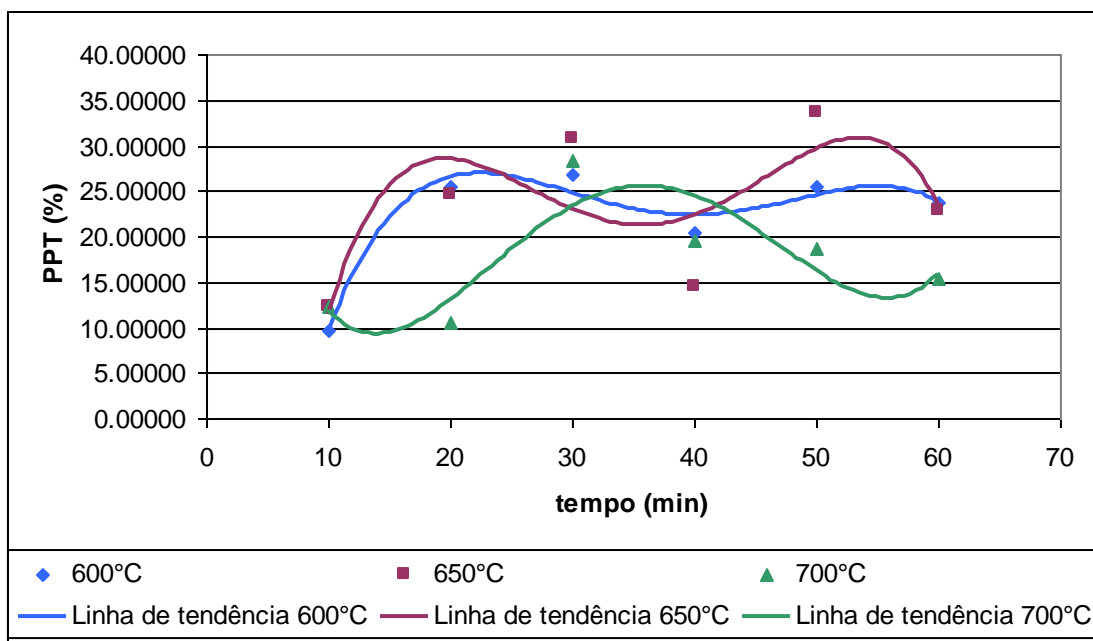


Figura 12 – Curvas Cinéticas da Ustulação com reciclo de SO₂(g)

Observa-se que as três curvas alcançam os níveis desejados de conversão em torno de 30 minutos, sendo que aquela que produz a maioria dos valores mais elevados está associada com a temperatura de 650°C. Tempos de reação superiores a 30 minutos tornam-se responsáveis por alterações, até mesmo diminuições, nos níveis de conversão, indicando um comportamento errático, possivelmente relacionado com a dissociação do sulfato de cobre, do sistema reacional.

3.3.4 Caracterização dos Materiais envolvidos

3.3.4.1 Matéria-prima

A matéria-prima pode ser caracterizada de diversas formas. Através do método de Difração de Raios-X identificou-se que o concentrado sulfetado de cobre e ferro estudado é constituído, majoritariamente, por calcopirita (83%) e por sílica (17%). Por intermédio da análise química, conduzida por ICP-MS, observou-se que a matéria-prima possui percentuais de cobre, ferro e enxofre condizentes com os sulfetos desta natureza, conforme ilustrado na Tabela 7.

Amostra	Cu (%)	Fe (%)	S (%)
1	21.51	21.24	22.99
2	21.34	20.98	23.06
Média	21.42	21.11	23.03

Tabela 7 – Resultados do ICP-MS

Caracterizações do mesmo concentrado, por MEV/EDS também foram implementadas, indicando a presença de cristas facetados e de grãos constituindo um material com porosidade adequada para reações do tipo gás-sólido. Nesse estudo, também foi obtida uma análise semi-quantitativa por EDS, realizada em uma área representativa da amostra, e cujo resultado está apresentado na Tabela 8.

Elemento	Massa %
O	25,09
Mg	0,84
Al	2,46
Si	4,16
S	19,57
K	0,76
Ca	1,11
Mn	0,93
Fe	21,21
Cu	20,57
Zn	3,3
Total	100

Tabela 8 – Resultados de EDS para uma área representativa da amostra original

Verifica-se que os resultados coincidem com os valores gerados pelo ICP-MS, em particular, para o Cu e Fe. Portanto, é razoável dizer que os resultados gerados pelo MEV/EDS são consistentes e podem atender, satisfatoriamente, às necessidades analíticas voltadas para uma apreciação inicial dos resultados experimentais. Desta forma, para a confecção desta sessão do relatório, os métodos analíticos se concentraram nos resultados obtidos no MEV/EDS, na Difração por Raios-X e nos testes de solubilidade.

Assim sendo e considerando ainda a conveniência da comparação de resultados analíticos obtidos em equipamentos operando em condições idênticas, a matéria-prima foi, novamente, caracterizada pelos métodos citados. Os resultados no que diz respeito a uma amostra representativa do material original estão apresentados nas Tabelas 9 e 10 e na Figura 15.

Elemento	Massa %
O	22.98
Al	3.03
Si	5.45
S	18.3
K	0.55
Ca	1.42
Fe	23.06
Cu	21.83
Zn	3.39
Total	100

Tabela 9 – Resultados de EDS para uma área representativa da amostra original

Observa-se que os teores de Cu, Fe e S permanecem dentro dos valores esperados.

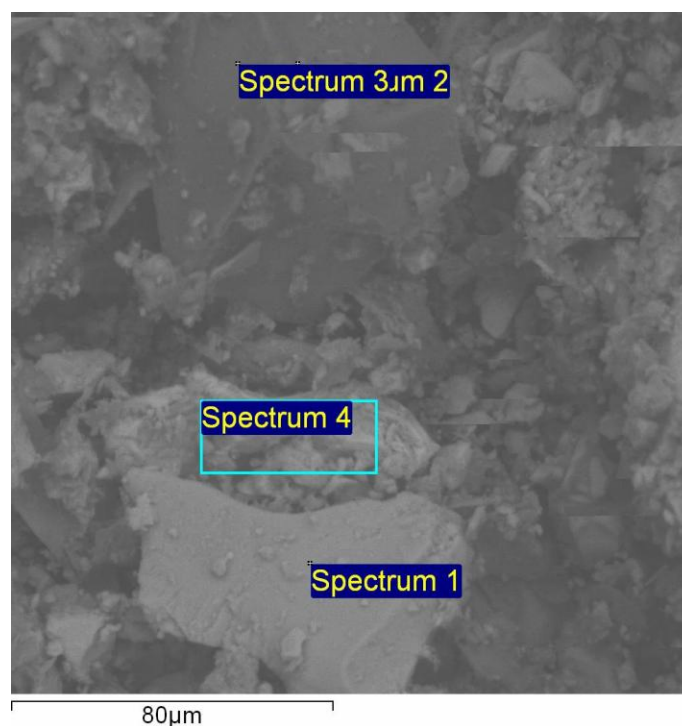


Figura 13 – Localização das regiões submetidas a análise por EDS

Por sua vez, a Tabela 10 ilustra os valores obtidos na análise por EDS em regiões específicas da amostra, identificadas como “spectrums”.

Spectrum	O	Al	Si	S	K	Ca	Mn	Fe	Cu	Zn	Total
Spectrum 1	1.88			32.02				31.19	34.9		100
Spectrum 2	44.64	9.64	11.85	6.64	1.26	2.98	6.99	6.58	7.65	1.77	100

Tabela 10 – Massas percentuais dos elementos para as regiões selecionadas

Observa-se que a região do Spectrum 1 é constituída principalmente por Cu, Fe e S sugerindo que a partícula selecionada é bastante representativa da calcopirita, onde se nota a morfologia facetada. Já o Spectrum 4 representa uma região constituída essencialmente por óxidos, vide a grande presença do oxigênio (cerca de 45%), dentre eles o que mais se destaca é o SiO₂ em função da maior presença do Si perante os outros elementos.

3.3.4.2 Material ustulado

As amostras utilizadas neste estudo foram ustuladas em condições consideradas próximas das ideais para a seletividade da reação (600 a 700°C, de 20 a 30 min numa atmosfera enriquecida com O₂ e SO₂). A Tabela 11 apresenta os resultados do EDS gerados numa área representativa de uma amostra obtida a partir de um teste realizado a 600°C por 20 minutos.

Elemento	Massa %
O	36.25
Al	0.9
Si	2.29
S	14.23
Ca	0.9
Fe	18.31
Cu	27.13
Total	100

Tabela 11 – Resultados de EDS para uma área representativa do material ustulado

Observa-se que a queda da massa percentual do enxofre na amostra é acompanhada por um respectivo aumento da quantidade de oxigênio. Na Figura 14, são apresentadas regiões onde se avaliou de forma mais precisa a presença destes elementos no material ustulado.

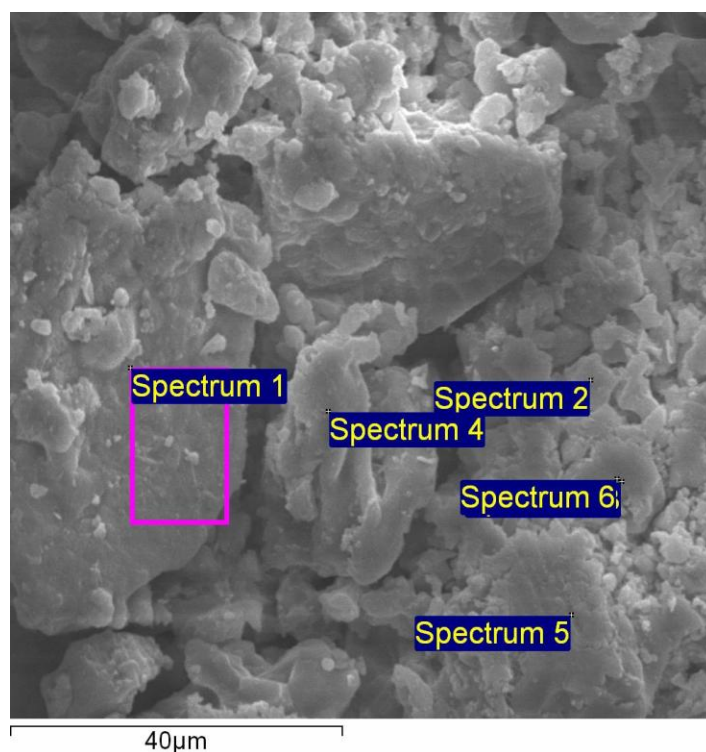


Figura 14 - Localização das regiões submetidas a análise por EDS no material ustulado

Por sua vez, a Tabela 12 apresenta os resultados do EDS para algumas das regiões demarcadas na Figura 13.

Spectrum	O	Si	S	Cr	Mn	Fe	Cu	Total
Spectrum 1	45.04	0.76	13.98			23.58	16.64	100
Spectrum 6	31.11		23.07			8.88	33.45	100

Tabela 12 – Massas percentuais dos elementos para as regiões selecionadas

Observa-se que, morfologicamente, o material ustulado é mais rugoso do que a matéria-prima original, demonstrando o efeito, também físico, da reação. Pelos spectrums pode-se notar que diferentes regiões da amostra apresentam algumas variações nas suas composições locais. Por exemplo, a área associada ao spectrum 1 tem o ferro e o oxigênio como os seus principais constituintes. Por outro lado, o spectrum 6 representa uma região típica da amostra, onde se nota a maior presença de cobre, oxigênio e enxofre, elementos formadores do sulfato de cobre.

Análise por Difração de Raios-X foi realizada no material gerado na ustulação conduzida a 700°C por 20 minutos e o difratograma obtido está ilustrado na Figura 15.

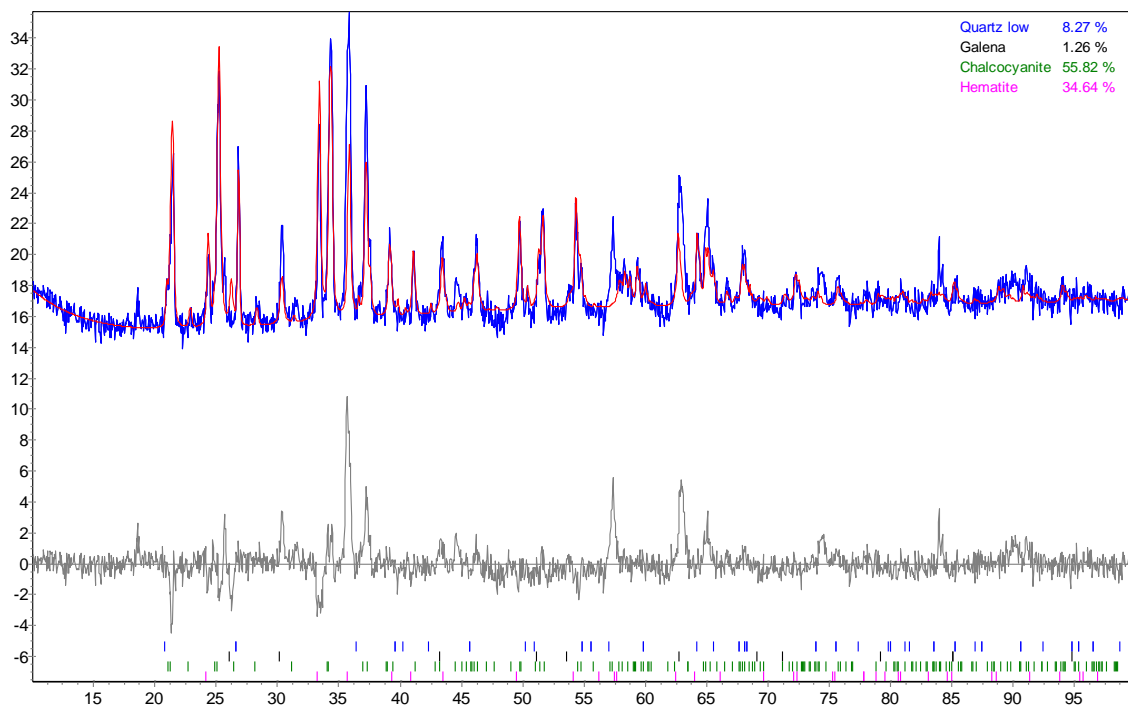


Figura 15 – Espectro de Raios-X do material ustulado

Observa-se que o sulfato de cobre é o composto que está presente de forma mais significativa na amostra (cerca de 56%) seguido pela hematita.

Outra avaliação implementada com o material ustulado foi um ensaio de solubilidade, utilizando uma amostra de 0.995g (em um volume de água de 150mL) oriunda da mesma ustulação conduzida a 600°C por 20 minutos. O resultado é fornecido na Tabela 13.

Massa total	0.995
Massa retida	0.23
Massa solubilizada	0.765
% Retido	23.11558
% Solubilizado	76.88442

Tabela 13 – Resultado do teste de solubilidade do material ustulado

Observa-se que o aumento no ganho de massa obtido na ustulação, como observado anteriormente, foi acompanhado por uma maior solubilidade da amostra, confirmando ter sido priorizada a formação do sulfato de cobre. Neste teste de solubilidade foi gerado um licor azul, característico do sulfato de cobre, e um material

sólido, retido na membrana do sistema de filtragem, que foi encaminhado para uma análise por MEV/EDS, a qual encontra-se relatada a seguir.

3.3.4.3 Material filtrado após solubilização

O material filtrado após o teste de solubilização foi submetido ao MEV/EDS tendo em vista não apenas uma identificação das suas principais características mas, também, uma apreciação sobre a remanescência, ou não, de cobre e enxofre neste material. A Tabela 14 apresenta a relação dos elementos presentes nessa amostra.

Elemento	Massa %
O	25.73
Al	2.78
Si	8.74
Fe	59.63
Cu	3.11
Total	100

Tabela 14 – Resultados de EDS para uma área representativa da amostra

Observa-se que, além da ausência do enxofre (pelo menos em níveis significativos) a quantidade de cobre presente na amostra caiu substancialmente, indicando que uma recuperação marcante deste elemento é obtida na solubilização. A Figura 16 ilustra a morfologia do material e mostra algumas regiões onde foram submetidas análises por EDS, cujos resultados estão fornecidos na Tabela 15.

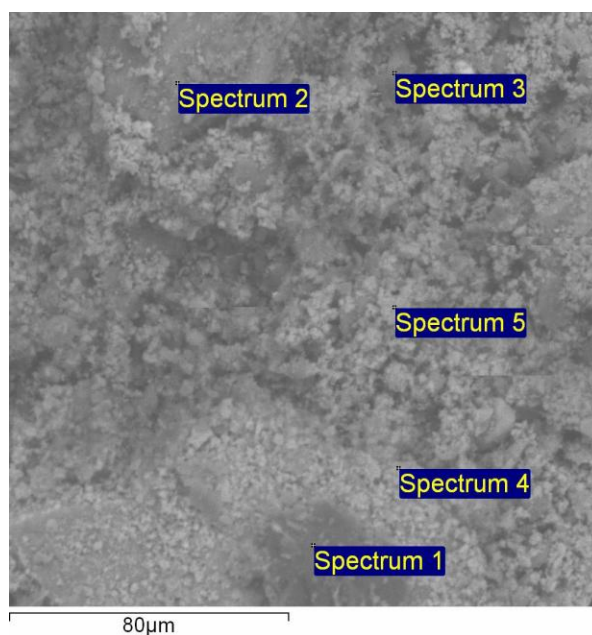


Figura 16 – Localização das regiões submetidas a análise por EDS do material filtrado

Spectrum	O	Al	Si	Fe	Cu	Total
Spectrum 1	54.03		41.13	4.83		100
Spectrum 5	37.23	0.97	2.01	59.21	0.58	100

Tabela 15 – Resultados de EDS para uma área representativa da amostra

Identifica-se um material com certa homogeneidade e, como esperado, a presença de cobre é desprezível nas regiões indicadas. Confirma-se, também, a presença do oxigênio, silício e ferro em regiões específicas da amostra (spectrums 1 e 5) indicando tratar-se da sílica (SiO_2) e da hematita (Fe_2O_3), respectivamente.

4 Conclusões

A matéria-prima original caracteriza-se por um concentrado de calcopirita contendo sílica. Os teores de cobre, ferro e enxofre encontram-se próximos entre si pois oscilam na faixa entre 18% e 23%.

Um estudo teórico indica a viabilidade termodinâmica de formação dos sulfatos de cobre e ferro que, por sua vez, perdem estabilidade com o aumento da temperatura. As dissociações dos sulfatos de ferro e cobre tem início em temperaturas em torno de 600°C e 700°C respectivamente.

A implementação de uma atmosfera reacional contendo uma pressão parcial de SO_2 , que esteja entre aquelas associadas com as constantes de equilíbrio das dissociações dos sulfatos de cobre e ferro, viabiliza a estabilidade do CuSO_4 sem comprometer a dissociação do FeSO_4 .

Esta condição operacional foi simulada a partir do reciclo de parte do SO_2 gerado durante a própria ustulação da calcopirita. Como esperado, os resultados obtidos foram aprimorados no que diz respeito à formação seletiva do sulfato de cobre e óxido de ferro.

Observou-se que para se atingir este objetivo as ustulações devem ser conduzidas acima de 600°C, de forma a favorecer a dissociação do sulfato de ferro. Todavia, quando a mesma é implementada acima de 700°C, nota-se a ocorrência de uma perda de peso, indicativa da formação de óxido de cobre, decorrente da dissociação do respectivo sulfato.

Assim sendo, experimentos realizados nas temperaturas de 600, 650 e 700°C foram conduzidos em tempos crescentes. Observou-se a existência de um ganho de massa, típico das transformações desejadas, até 30 minutos de reação. A partir daí o sistema reacional não apresentou ganhos significativos e, em alguns casos, até mesmo indicou uma queda de produtividade.

As técnicas e métodos adotados para caracterizar os materiais envolvidos indicaram, claramente, a possibilidade de obtenção seletiva do sulfato de cobre e do óxido de ferro. Para isso, devem-se adotar condições operacionais que, dependendo da atmosfera reinante dentro do reator, devem estar na faixa de temperatura entre 600°C e 700°C e não serem conduzidas ao longo de muito tempo (cerca de 30 minutos na escala laboratorial estudada).

Os materiais obtidos dentro destas condicionantes apresentaram teores de cobre e enxofre próximos de 27 % e 14%, respectivamente. Os ensaios de solubilização conduziram a uma perda de massa da ordem de 77%, indicando uma solubilidade quase plena destes elementos e gerando um material filtrado constituído, principalmente, de hematita (Fe_2O_3) e sílica (SiO_2).