

Diagrama de Ellingham para as reações de ustulação

As reações de ustulação para os diferentes sulfetos metálicos podem ser estudadas utilizando os diagramas de Ellingham para sulfetos e óxidos. A Figura 1 mostra o diagrama de Ellingham para as reações de formação de sulfetos e óxidos para três metais: Fe, Zn e Pb.

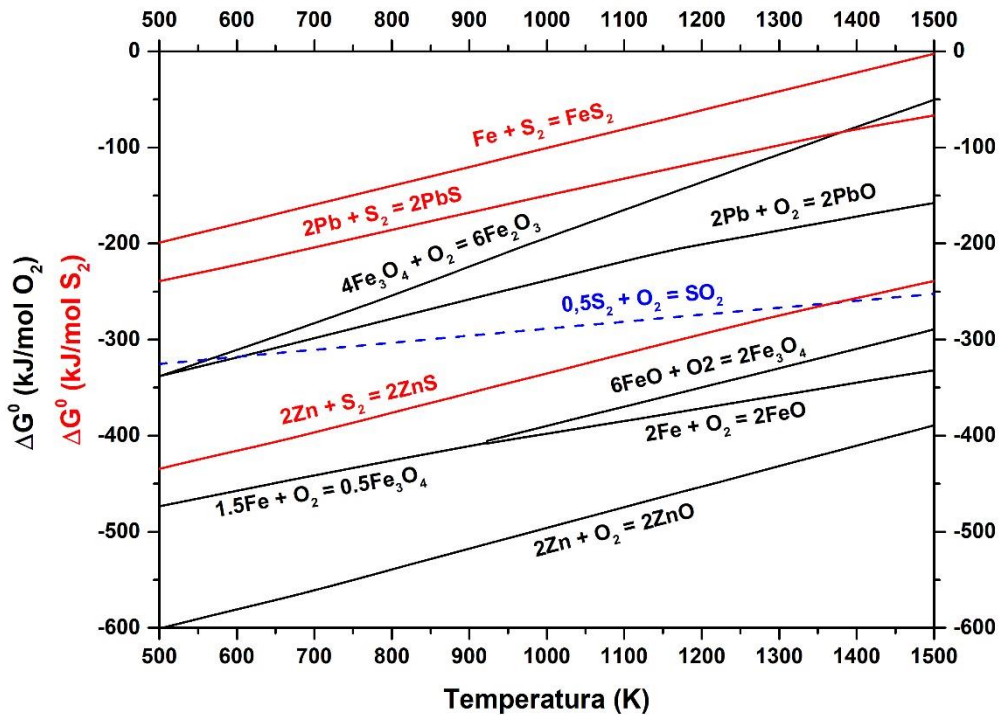
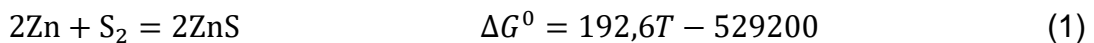


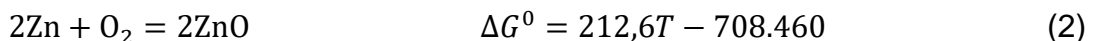
Figura 1. Diagrama de Ellingham para sulfetos e óxidos.

O diagrama mostra que os óxidos dos elementos metálicos são mais estáveis que seus respectivos sulfetos. Sendo assim, a ustulação será uma reação espontânea em toda a faixa de temperatura de interesse industrial. Para mostrar a espontaneidade das reações de ustulação, utilização dos diagramas de Ellingham para óxidos e sulfetos pode ser feita de acordo com o exemplo abaixo:

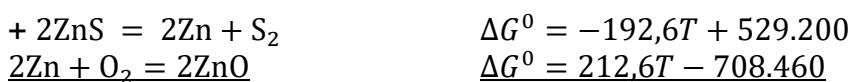
Para a reação de formação do sulfeto de zinco, temos:

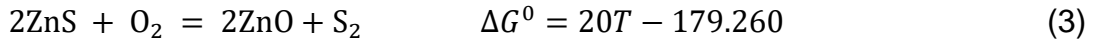


Para a formação de óxido de zinco, temos:

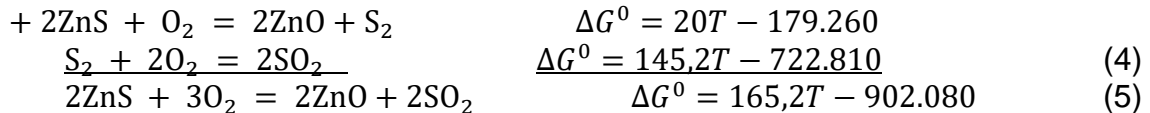


Somando o inverso da equação (1) com a equação (2), temos:





Observe que a reação (3) é espontânea em toda a faixa de temperatura de interesse industrial. Para as condições empregadas nos reatores de ustulação, os principais constituintes da fase gasosa são O_2 e SO_2 , além disso, o controle da mistura gasosa através da adição desses dois gases é uma prática industrial mais fácil que adicionar enxofre (S_2). Sendo assim, é comum representar a reação de ustulação com a formação de SO_2 como produto gasoso. Para isso, deve-se somar a equação (3) com a reação de formação de SO_2 , reta pontilhada em azul (Figura1).



Observe que a reação de ustulação dada pela equação (5) é termodinamicamente favorável em toda faixa de temperatura de interesse industrial.

Finalmente, pode-se concluir que a ustulação de um sulfeto metálico é uma reação exotérmica (todo o calor para aquecimento do forno é gerado pela própria reação¹) e espontânea para toda a faixa de temperatura de interesse industrial, i.e., sobre o ponto de vista termodinâmico na presença de oxigênio, os sulfetos metálicos serão oxidados (ustulados) naturalmente. Nas operações industriais, a reação de ustulação é feita em altas temperaturas pois assim o processo será mais rápido, mas mesmo à temperatura ambiente os sulfetos minerais são oxidados caso estejam em contato com o oxigênio²³.

¹ A reação de ustulação gera mais calor do que o necessário para o processo e, por isso, o calor em excesso é utilizado em outras partes do processo.

² Os depósitos sulfetados são, normalmente, depósitos subterrâneos, i.e., a rocha contendo os sulfetos não está exposta ao intemperismo e, sendo assim, a oxidação do sulfeto é impedida. Vale destacar que ao abrir a cava da mina, a exposição da rocha contendo minerais sulfetados ao oxigênio e à água promove a oxidação do sulfeto e o surgimento de um impacto ambiental de grande relevância para o setor minero-metalúrgico denominado Drenagem Ácida de Mina (DAM). A DAM não é gerada apenas pela mina, rejeitos e minérios marginais contendo sulfetos também são geradores de DAM.

³ A operação em minas subterrâneas é responsável pela maior parte do custo para a produção de metais oriundos de fontes sulfetadas. Essas minas, normalmente, possuem profundidade maior que 1000m!