

Introdução

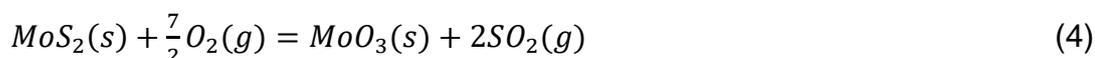
O estudo das operações metalúrgicas aplicada para o tratamento de minerais sulfetados é de grande importância para o engenheiro metalúrgico uma vez que muitos elementos metálicos são obtidos a partir desses minerais, i. e., a principal matéria prima mineral para a produção de vários metais não ferrosos são os minérios sulfetados.

Os minerais sulfetados são aqueles onde o enxofre se encontra no estado de oxidação -2 (S^{2-}) e a Tabela 1 mostra alguns desses minerais de importância econômica e que são a principal fonte mineral do elemento metálico constituinte.

Tabela 1. Minerais sulfetados de importância econômica.

Mineral	Fórmula química
Esfalerita	ZnS
Galena	PbS
Calcopirita	$CuFeS_2$
Molibdenita	MoS_2
Cinábrio	HgS
Pentlandita	$(Ni,Fe)_9S_8$

Uma das principais operações pirometalúrgicas para o processamento de minerais sulfetados é denominada ustulação. Nesse curso, a ustulação será tratada como uma reação química exotérmica de oxidação total ou parcial de um sulfeto metálico onde não ocorre fusão da carga. As equações químicas abaixo mostram algumas reações de ustulação para os minerais sulfetados de importância industrial.



Como será discutido nos próximos tópicos a reação de ustulação de sulfetos metálicos é uma reação exotérmica e os produtos sólidos dessa operação são óxidos, sulfatos e/ou oxi-sulfatos, o principal produto gasoso é o dióxido de enxofre (SO_2). Vale destacar que o dióxido de enxofre é um gás tóxico responsável pela formação de chuva ácida e, sendo assim, esse não é descartado no ambiente e sim convertido em ácido sulfúrico (H_2SO_4) para que seja comercializado e destinado, principalmente, para a indústria de fertilizantes. É comum encontrar na literatura textos que afirmam que esse produto gasoso é um grande problema para o setor ambiental uma vez que muitos países possuem um mercado consumidor limitado para o ácido sulfúrico e, conseqüentemente, o armazenamento desse reagente químico torna-se um problema para a usina.

Alguns pesquisadores relatam que o dióxido de enxofre acaba sendo descartado no meio ambiente em países onde a legislação é mais branda e/ou em usinas que ustulam grandes volumes de minerais sulfetados e não são capazes de comercializar toda a produção de ácido sulfúrico gerada durante o processo. No Brasil, por se tratar de um país agrícola, todo o ácido sulfúrico gerado pelas usinas é comercializado e essa substância deve ser tratada como um subproduto dos processos pirometalúrgicos de tratamento de minérios sulfetados.

A ustulação como uma operação para o tratamento de minerais sulfetados se faz necessária pois as reações clássicas de redução não se aplicam aos minerais sulfetados, i.e., o carbono e o hidrogênio não possuem grande afinidade ao enxofre e, conseqüentemente, não são capazes de reduzir diretamente a maior parte dos sulfetos metálicos de interesse industrial. Em outras palavras, pode-se dizer que o sulfeto de carbono e o sulfeto de hidrogênio não são sulfetos estáveis e, conseqüentemente, esses agentes redutores utilizados para a produção de metais a partir de óxidos metálicos, não são utilizados para promover a redução de sulfetos metálicos.

A Figura 1 mostra o diagrama de Ellingham para diferentes sulfetos metálicos onde é possível observar que o CS_2 e o H_2S são sulfetos instáveis.

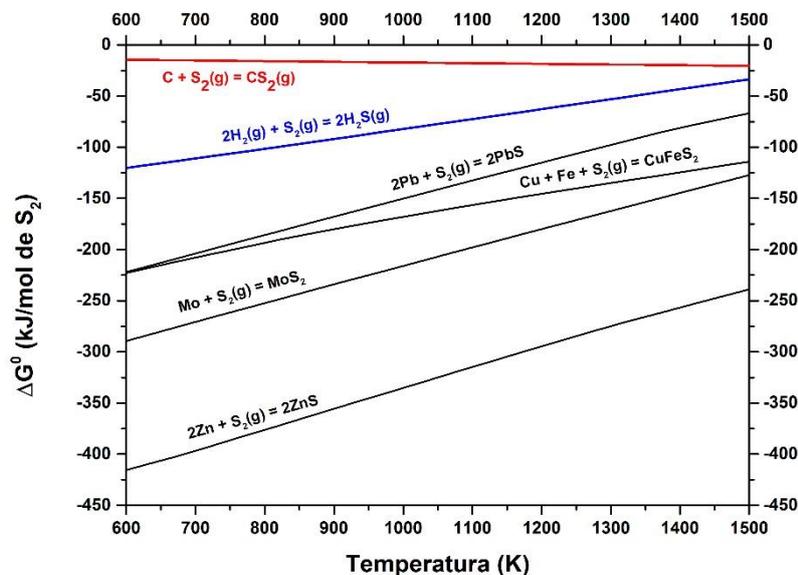
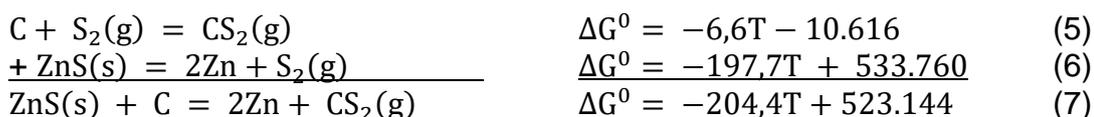
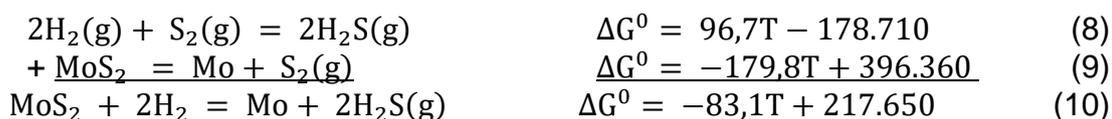


Figura 1. Diagrama de Ellingham para as reações de formação de sulfetos metálicos.

O estudante deve observar que a combinação das reações de formação do sulfeto de hidrogênio (reta azul) ou de formação do sulfeto de carbono (reta vermelha) com o inverso das retas de formação dos sulfetos metálicos, visando à obtenção das equações químicas que representam a reação de redução de sulfetos, acarretará em valores positivos de energia livre de Gibbs para essas reações. Observe os exemplos abaixo para o sulfeto de zinco (esfalerita) e para o sulfeto de molibdênio (molibdenita):



Observe que a redução direta do sulfeto de zinco pelo carbono sólido só será termodinamicamente favorável em temperaturas maiores que 2559 K.



Observe que a redução direta do sulfeto de molibdênio pelo hidrogênio só será termodinamicamente favorável em temperaturas maiores que 2619K.

Aplicação da ustulação na metalurgia extrativa do zinco

A principal fonte primária de zinco é a esfalerita (ZnS) e o principal processo de produção de zinco a partir desse mineral é denominado processo RLE (**R**oasting-**L**eaching-**E**lectrolysis – Ustulação-Lixiviação-Eletrólise)¹. Nesse processo, a esfalerita é ustulada em fornos de leito fluidizado utilizando ar enriquecido em O₂, à temperatura de ≈ 1000°C. A reação de ustulação é representada pela equação química abaixo:



Além de não poder ser reduzida diretamente pelo C, H₂ e/ou CO, assim como a maioria dos sulfetos metálicos, a esfalerita é insolúvel e torna-se necessário promover a sua ustulação à óxido de zinco (ZnO) para que o zinco possa ser lixiviado na próxima etapa do processo.

No passado, o óxido de zinco produzido através da ustulação era reduzido com carbono sólido à temperatura de ≈ 1100°C para a produção de zinco metálico (Processo Imperial Smelting). Vale destacar que o ponto de ebulição do zinco é 907°C, i.e., a redução desse elemento era feita à temperatura superior ao ponto de ebulição do metal e, conseqüentemente, para evitar a sua oxidação, esse elemento deveria ser condensado antes de ser retirado do forno. Além disso, o zinco assim produzido precisava ser destilado em torres de destilação para que o cádmio e o chumbo pudessem ser removidos. Devido à sua complexidade, atualmente, poucas usinas utilizam o processo Imperial Smelting para a produção de zinco, no Brasil toda a produção é feita através do processo RLE pela empresa Nexa no estado de Minas Gerais.

Finalmente, a operação de ustulação no processo RLE é utilizada com a finalidade de preparar o concentrado de esfalerita para a etapa de lixiviação,

¹ O processo RLE é discutido de forma mais completa no tópico metalurgia extrativa do zinco.

além disso, é nessa etapa que o enxofre, na forma de $\text{SO}_2(\text{g})$, é removido do processo.

Aplicação da ustulação na metalurgia extrativa do molibdênio.

A principal fonte primária de molibdênio é a molibdenita (MoS_2), a ustulação é a primeira operação pirometalúrgica aplicada para a produção de molibdênio metálico a partir desse mineral. Nesse caso, o objetivo da ustulação consiste na produção de óxido de molibdênio de grau técnico (MoO_3) que é a matéria prima básica para todos os produtos comercializados de molibdênio. As ustulação da molibdenita é feita a temperatura de $\approx 600^\circ\text{C}$ e pode ser representada pelas seguintes equações químicas:



A purificação do ustulado pode ser feita através de operações hidrometalúrgicas (lixiviação do MoO_3 em solução amoniacal) ou pirometalúrgica (sublimação do MoO_3). Uma vez que a MoO_2 é praticamente insolúvel em solução amoniacal e possui baixa pressão de vapor, a ustulação da molibdenita visa à obtenção de trióxido de molibdênio (MoO_3) pois, como mostrado acima, as propriedades físicas do dióxido de molibdênio (MoO_2) não permitem que o mesmo seja purificado por lixiviação e/ou sublimação². O trióxido de molibdênio purificado é enviado para a etapa de redução com hidrogênio.

Aplicação da ustulação na metalurgia extrativa do ouro³

O ouro é um metal nobre que é encontrado na natureza em sua forma elementar e, sendo assim, é importante apontar que quando um minério de ouro é ustulado, o objetivo da operação consiste em ustular os sulfetos minerais presentes na ganga do minério.

Os minerais sulfetados são compactos e não possuem poros como mostra a Figura 1 para a pirita e esfalerita, além disso, minérios de ouro podem possuir minerais sulfetados como constituintes de sua ganga. Caso o ouro esteja incluso no mineral sulfetado, ao ser submetido à etapa de cianetação (lixiviação com solução aquosa de cianeto CN^-) esse não será lixiviado e, conseqüentemente, não será extraído. Sendo assim, visando a aumentar a porosidade dos constituintes minerais da ganga (expor o ouro ao agente lixiviante) a ustulação de minérios de ouro é feita. A Figura 3 mostra uma imagem de dois óxidos metálicos obtidos a partir da ustulação de minerais sulfetados, observe que o produto da ustulação é muito poroso⁴.

² A produção de molibdênio é discutida com mais detalhe no tópico Metalurgia Extrativa do Molibdênio.

³ O processo de produção de ouro pode ser estudado com mais profundidade no tópico Metalurgia Extrativa do Ouro.

⁴ A saída do gás SO_2 de dentro da partícula promove a formação de um material poroso.

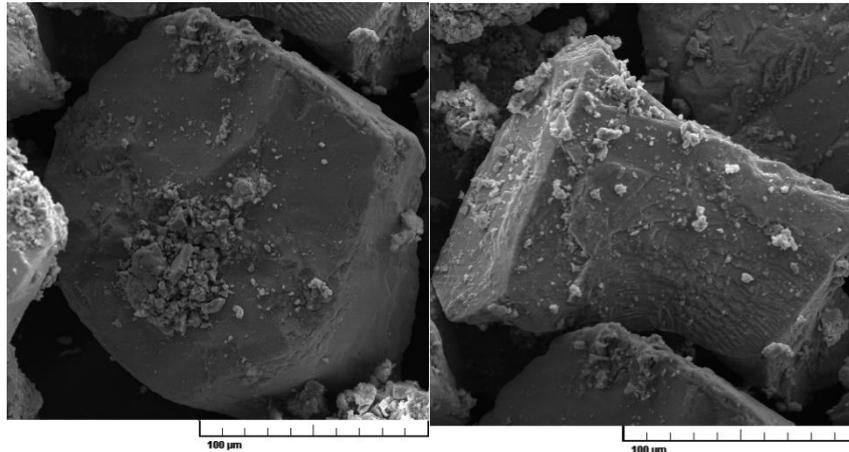


Figura 2. Imagem de microscopia eletrônica de varredura de uma partícula mineral de esfalerita (ZnS - esquerda) e pirita (FeS_2 - direita).

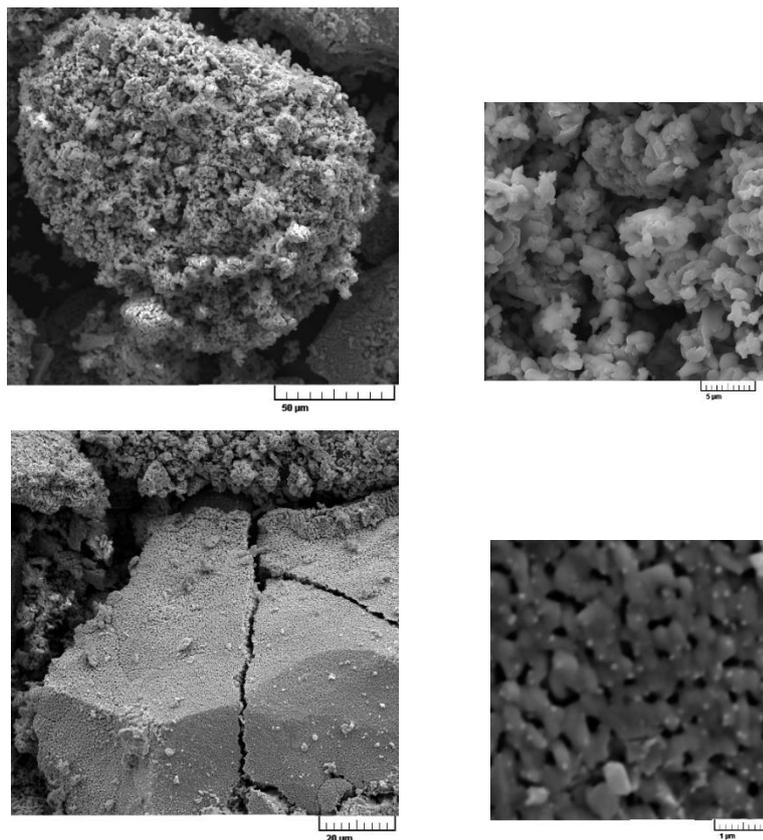


Figura 3. Imagem de microscopia eletrônica de varredura do produto da ustulação de dois minerais sulfetados – (Superior) ZnO com diferentes aplicações (Inferior) Fe_2O_3 com diferentes ampliações. Observe a grande porosidade do material.

A equação química abaixo mostra uma das possíveis reações químicas que ocorrem durante a ustulação do mineral pirita, um mineral muito encontrado como constituinte da ganga de minérios de ouro.

