

COMPORTAMENTO TERMOQUÍMICO DE SULFETOS METÁLICOS EM PROCESSOS PIROMETALÚRGICOS DE EXTRAÇÃO

Eduardo A. Brocchi; Rodrigo F. M. de Souza, Ana C. S. Wimmer
Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro
Rua Marquês de São Vicente, 225. Gávea - CEP 22453-900
Rio de Janeiro-RJ, Brasil

Resumo

Os sulfetos metálicos representam uma das mais importantes fontes de matéria-prima para os processos de extração dos metais. Sabe-se, porém, que nesses processos, dependendo das condições operacionais implementadas, podem ser gerados diferentes produtos, finais ou intermediários, tais como óxidos, sulfetos menores, sulfatos e até mesmo os próprios metais. Nesse sentido, a fim de que os produtos desejados sejam aqueles que, de fato, serão obtidos, é importante conhecer a tendência química do sistema reacional em questão, o qual inclui uma abordagem sobre o comportamento térmico dos reagentes. Dentro desse contexto, o presente trabalho visa fornecer uma visão integrada das características básicas associadas com diversos sulfetos metálicos, a fim de facilitar o acesso e aumentar o entendimento com relação ao comportamento reacional desses minerais nos diferentes processos industriais. Assim sendo, é apresentado, por exemplo, a afinidade de metais pelo enxofre onde se percebe a grande estabilidade do CaS, enquanto outros são bem menos estáveis na forma sulfetada (ex: PtS₂). Foi conduzido um estudo termodinâmico sobre as possíveis transformações dos sulfetos quando estes reagem com o oxigênio, destacando-se as condicionantes para a formação de sulfatos ou de óxidos. Foram avaliados alguns sistemas reacionais (Ni-S-O, Mo-S-O, Ca-S-O, Cu-S-O, Fe-O-S) a partir de diagramas de predominância e de composições de equilíbrio, simulando a combinação de dois ou mais sulfetos a fim de estudar a viabilidade de obtenção seletiva de produtos específicos. Foram relatados alguns resultados de testes experimentais que confirmaram a previsão decorrente da análise termodinâmica para os sistemas contendo inicialmente os sulfetos de cobre e ferro. Investigou-se também a quantidade de calor liberado nas reações de sulfetos com oxigênio, onde se observou uma significativa influência da quantidade de átomos de enxofre presentes na composição do sulfeto, resultando numa maior liberação de calor nos sulfetos do tipo Fe₇S₈. Também é apresentada a relação entre a granulometria e a temperatura em que os sulfetos entram em ignição. Além disso, observou-se uma certa proporcionalidade entre essa temperatura e a quantidade de enxofre contido no mineral.

PALAVRAS-CHAVE: sulfetos metálicos, ustulação, comportamento térmico

1. INTRODUÇÃO

Os minerais se constituem na principal matéria-prima dos processos de obtenção de metais. Normalmente, esses compostos encontram-se disseminados em extensos depósitos naturais que, por sua vez, são denominados minérios, quando estão associados com interesse econômico. Na maioria dos casos tais minérios são submetidos a uma etapa de beneficiamento de onde é obtido o concentrado do mineral de interesse, o qual é submetido a processos químicos que viabilizam a extração do metal desejado. Os minerais sulfetados se enquadram dentro desta perspectiva e uma das alternativas mais empregadas pela indústria metalúrgica é aquela conduzida através de reações em altas temperaturas; seja visando a formação de um composto intermediário (caso dos sulfetos de Zn, Pb e Mo) ou através de reduções efetivadas antes do refino (caso dos sulfetos de Cu e Ni). Estas possíveis vertentes tornam evidente que alguns metais podem ser obtidos, diretamente, a partir dos seus sulfetos (ex: Cu e Ni) enquanto outros necessitam de uma transformação prévia, por exemplo de sulfeto para óxido, antes da extração metálica (ex: Zn, Pb e Mo). Estes processos são conduzidos de tal forma que, dependendo do sistema reacional e das condições operacionais implementadas, são obtidos óxidos, sulfatos, sulfetos menores ou até mesmo os próprios metais.

Dentro desse contexto, este trabalho tem por objetivo apresentar um estudo relacionado com o comportamento termo-químico dos principais sulfetos metálicos em processos extrativos. Inicialmente é conduzida uma apreciação termodinâmica sobre a estabilidade desses compostos e do comportamento dos mesmos quando submetidos a uma reação com oxigênio em altas temperaturas. Assim, é possível identificar algumas condições operacionais que se fazem necessárias para a obtenção de compostos químicos específicos. Em seguida, são apresentadas algumas características dos sulfetos metálicos, as quais podem ser determinantes no que se refere aos resultados obtidos ao longo de uma ustulação. Espera-se que os dados disponibilizados, de forma concisa e integrada, possam servir como um instrumento útil na visualização comparativa e no entendimento do comportamento de certos sistemas reacionais contendo sulfetos metálicos.

As informações apresentadas foram selecionadas a partir de dados disponíveis na literatura especializada assim como através do uso de software específico para cálculos termodinâmicos.

2. FORMAÇÃO E ESTABILIDADE DOS SULFETOS

Uma apreciação inicial sobre os sulfetos metálicos pode ser feita no que diz respeito à tendência termodinâmica das suas formações. A Figura 1 apresenta o diagrama Delta Go X T para as reações de diferentes elementos com o enxofre, a qual está relacionada com uma maior ou menor estabilidade dos sulfetos.

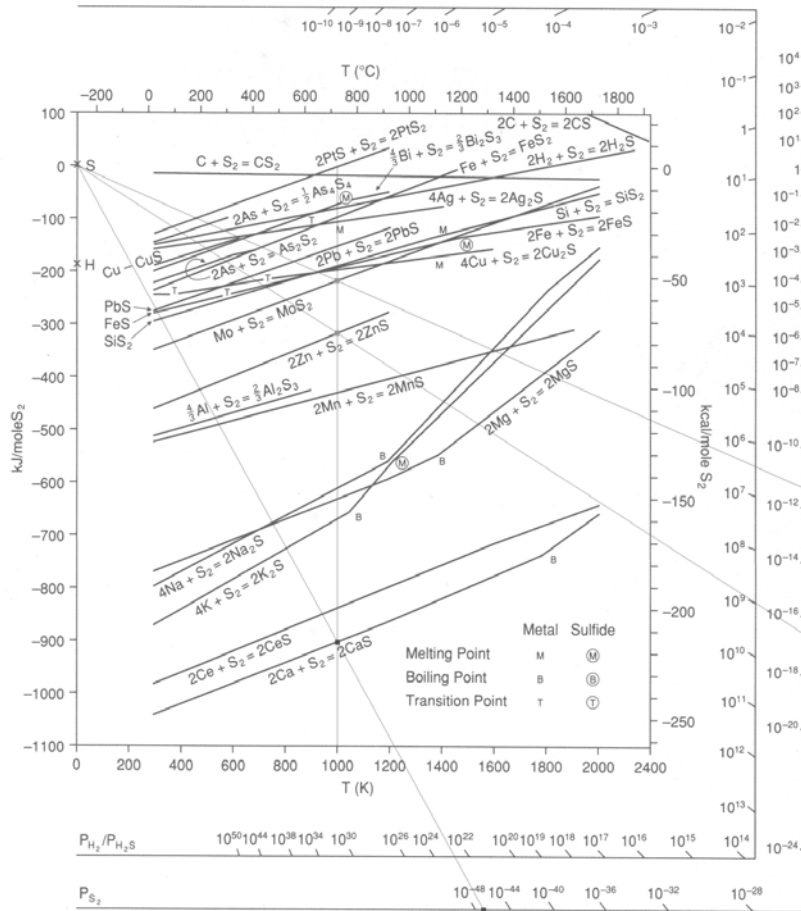
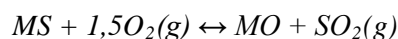


Fig.1 – Diagrama Delta Go X T para a formação de sulfetos (Evans, 1991)

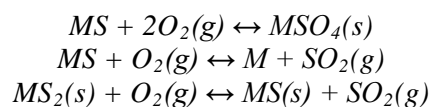
Observa-se que alguns metais (ex: Pt e Bi) se encontram dentre os elementos menos reativos na presença do $S_2(g)$ enquanto outros, tais como Ca e Ce, possuem uma nítida tendência de maior estabilidade na sua forma sulfetada. A escala de $S_2(g)$ ilustra essa afirmação, uma vez que os metais mais ávidos pelo enxofre necessitam de diminutas pressões parciais para formar sulfetos metálicos (ex: CaS a 1000K; $p_{S_2}(g) \approx 10^{-47}$) enquanto que aqueles menos reativos necessitam de maiores pressões (ex: MoS2 a 1000K; $p_{S_2}(g) \approx 10^{-11}$). Assim, como conseqüência dessa maior afinidade de alguns elementos pelo enxofre, torna-se possível a implementação de reações seletivas, capazes de viabilizar separações de interesse, seja em etapas intermediárias (ex: formação do mate), como nos estágios finais (ex: refino), de uma rota de extração metálica.

3. TERMODINÂMICA DAS REAÇÕES DE USTULAÇÃO COM OXIGÊNIO: PRODUTOS POSSÍVEIS

Como já mencionado, em diversos casos a transformação de um concentrado sulfetado é levada à efeito visando a obtenção do óxido do respectivo metal.



Todavia, dependendo do sulfeto e das condicionantes operacionais, é possível a obtenção de outros produtos, a partir de reações do tipo:



Desta forma, um estudo termodinâmico das reações envolvendo os sulfetos metálicos contribui para o entendimento teórico do sistema reacional e, conseqüentemente, para o estabelecimento das condições operacionais do processo, de modo que os produtos desejados sejam aqueles que, de fato, serão obtidos.

3.1 Variação da energia livre

Primeiramente, pode ser conduzida uma avaliação da variação da energia livre padrão de Gibbs para as reações mais comumente relacionadas com a ustulação dos sulfetos em uma atmosfera oxidante, ou seja, a formação de óxidos ou sulfatos. As Figuras 2, 3, 4 e 5 ilustram esta abordagem para os sulfetos de Pb, Zn, Fe e Cu, respectivamente.

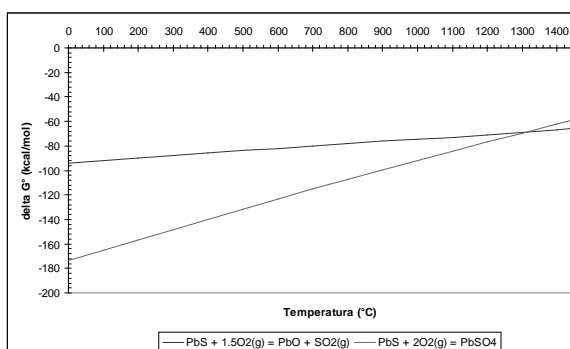


Fig. 2 – ΔG° vs. T Sistema Pb/O/S

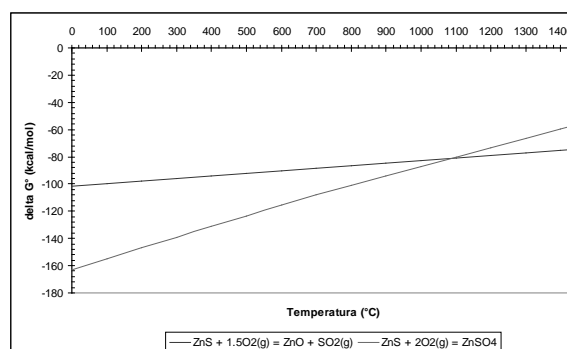


Fig. 3 – ΔG° vs. T Sistema Zn/O/S

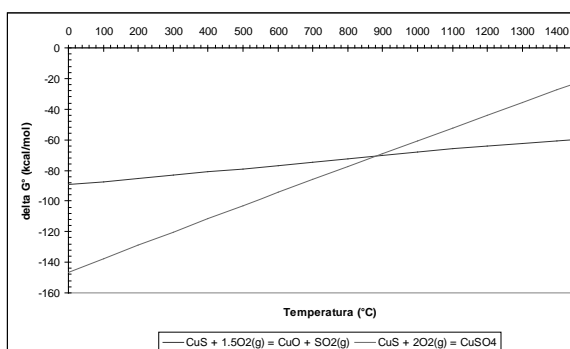


Fig. 4 – ΔG° vs. T Sistema Cu/O/S

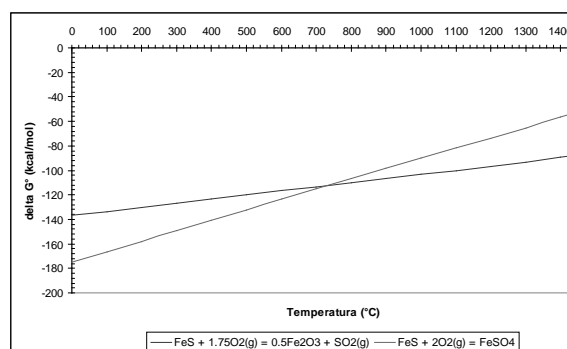


Fig. 5 – ΔG° vs. T Sistema Fe/O/S

Em linhas gerais observa-se que, em todos os casos, a formação dos sulfatos pode ser entendida como preferencial em temperaturas mais baixas (ex: PbSO_4 até 1300°C e FeSO_4 até 750°C) enquanto os óxidos se apresentam como a espécie mais estável em temperaturas mais elevadas. Dentre os sistemas reacionais pode-se dizer que a formação dos óxidos de Fe, Cu, Zn e Pb apresentam, em ordem decrescente, uma maior faixa de estabilidade termodinâmica. Embora esta constatação seja válida, é importante perceber a necessidade de uma abordagem mais ampla, a partir de onde fosse possível identificar a formação de outros produtos, uma visão geral do equilíbrio entre as espécies e a identificação de possíveis formações simultâneas. Tais iniciativas são viáveis a partir do estudo das constantes de equilíbrio de reações específicas, e dos diagramas de “predominância” e de “distribuição de espécies no equilíbrio”.

3.2 Diagramas de predominância

Uma forma de se apreciar o equilíbrio dentre as espécies de um sistema reacional se dá através dos diagramas de predominância que, além das relações de equilíbrio, indicam as regiões de estabilidade das fases presentes. Assim, torna-se possível identificar o efeito de determinadas variáveis operacionais (ex: temperatura e atmosfera gasosa) sobre a formação das

espécies contidas no sistema em questão. As Figuras 6 e 17 apresentam os diagramas de predominância para o sistema Ni-O-S à 500 C e 1000 C, respectivamente.

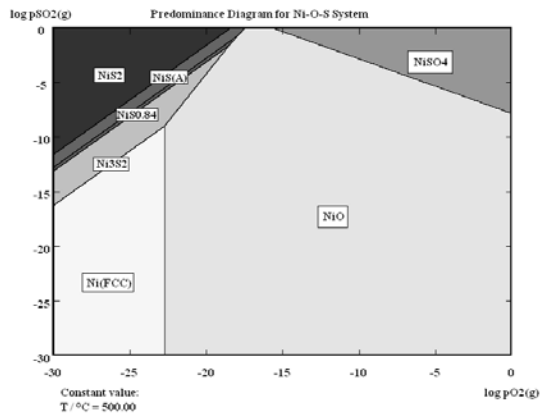


Fig. 6 – Diag. de Predominância Ni/O/S à 500°C

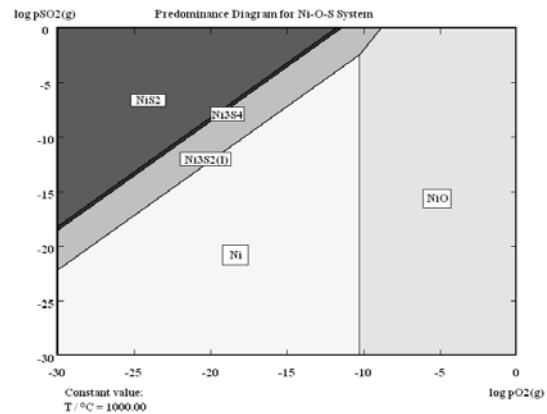


Fig. 7 – Diag. de Predominância Ni/O/S à 1000°C

Observa-se que, à 500 C, dependendo das pressões parciais de $\text{SO}_2(\text{g})$ e $\text{O}_2(\text{g})$, é possível a estabilidade do NiS_2 , NiSO_4 , NiO assim como do próprio Ni . Verifica-se ainda que esses compostos encontram-se alocados nos extremos do diagrama. Dessa forma, percebe-se que o NiSO_4 se apresenta de forma mais estável quando o sistema está submetido à elevadas pressões parciais de $\text{SO}_2(\text{g})$ e $\text{O}_2(\text{g})$ enquanto o níquel metálico só é predominante em baixas pressões desses dois gases. Nesse sentido, pode-se ressaltar que o NiS_2 tende a ser formado em altas pressões de $\text{SO}_2(\text{g})$ e baixas de $\text{O}_2(\text{g})$, ao passo que o NiO apresenta-se em uma área de estabilidade mais abrangente. Conforme comentado previamente, o efeito do aumento da temperatura é claro no sentido de favorecer a estabilidade do óxido em relação ao sulfato e, também, de exigir uma maior pressão de oxigênio necessária para oxidação do metal.

É interessante mencionar que alguns sistemas reacionais não apresentam compostos na sua forma sulfatada (ex:Mo), visto não existirem registros nos bancos de dados dos softwares de cálculos termodinâmicos, como ilustra a Figura 8. Por outro lado, existem sistemas (ex:Ca) que, na mesmas condições, apresentam regiões de predominância razoavelmente equilibradas e sem a presença do metal, como ilustra a Figura 9.

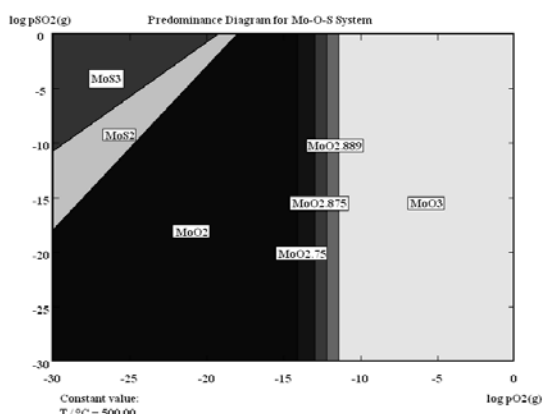


Fig. 8 – Diagrama de Predominância para o sistema Mo-O-S a 500°C

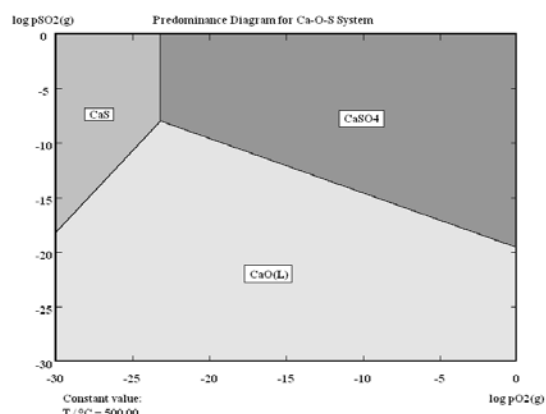


Fig. 9 – Diagrama de Predominância para o sistema Ca-O-S a 500°C

Tais fatos corroboram com a idéia de se implementar reações seletivas capazes de viabilizar a separação de espécies, tais como a formação simultânea de mate (prioritariamente constituído por sulfetos) e escória (prioritariamente constituída por óxidos).

Dentre os processos de extração a partir de minerais sulfetados, os que produzem sulfatos se distinguem dentre aqueles capazes de viabilizar uma separação subsequente através solubilização seletiva. Nestes casos, os diagramas de predominância também se estabelecem como um importante suporte teórico. A Figura 10, por exemplo, ilustra os sistemas Cu-SO₂-O₂, Co-SO₂-O₂ e Fe-SO₂-O₂. Por estar inserido totalmente dentro da área de estabilidade do CoSO₄, é possível perceber que nenhum sulfato de ferro pode ser gerado, seletivamente, em relação ao sulfato de cobalto. Por outro lado, constata-se a existência de condições operacionais, em termos de pSO₂ e pO₂, onde ocorre, simultaneamente, a estabilidade do sulfato de cobalto e do Fe₂O₃.

O diagrama do sistema Cu-SO₂-O₂ permite-nos constatar a existência das fases sulfetos, sulfato e óxidos, característica também identificada nos outros dois diagramas, mas tendo, nitidamente, uma maior região de estabilidade da fase metal, no caso o Cu, fato este que vai permitir a sua obtenção, em condições específicas, a partir da fase sulfeto.

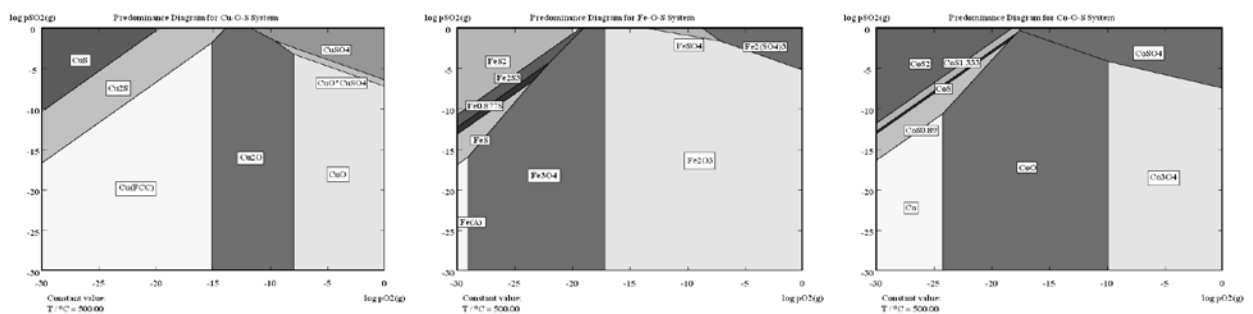


Figura 10 – Diagramas de Predominância dos sistemas Cu/O/S, Fe/O/S e Co/O/S à 500°C

Tais diagramas termodinâmicos são extremamente úteis e podem indicar possibilidades de separação/extração, todavia, não se envolvem com o estudo, dentro do mesmo sistema reacional, associado com a formação simultânea de espécies, o qual pode ser conduzido através dos diagramas de distribuição no equilíbrio.

3.3 Diagramas de distribuição de espécies no equilíbrio

Sabe-se que, embora existam temperaturas teóricas de evaporação e dissociação de espécies, de fato, estes fenômenos ocorrem em temperaturas inferiores, desde que as respectivas pressões de vapor no equilíbrio sejam relativamente altas (acima de 10⁻⁴ atm) e que os sistemas estejam abertos. Nestes casos, as espécies gasosas começam a ter uma participação significativa no estabelecimento do estado de equilíbrio do sistema e não devem ser desprezadas nos cálculos relacionados com o mesmo. A dissociação de sulfatos é um exemplo típico desta situação, uma vez que ela tem início não apenas em temperaturas superiores àquela onde a variação de energia livre da reação é zero ($K_{eq} = 1$), mas sim a partir das quais a pressão de equilíbrio do gás liberado é, relativamente, significativa. A Figura 11 ilustra este comentário através dos diagramas de distribuição de espécies no equilíbrio para as reações de dissociação dos sulfatos de cobre e ferro. Pode-se perceber, claramente, a faixa de temperatura onde se dá o início e o fim da dissociação assim como as espécies em equilíbrio ao longo deste processo.

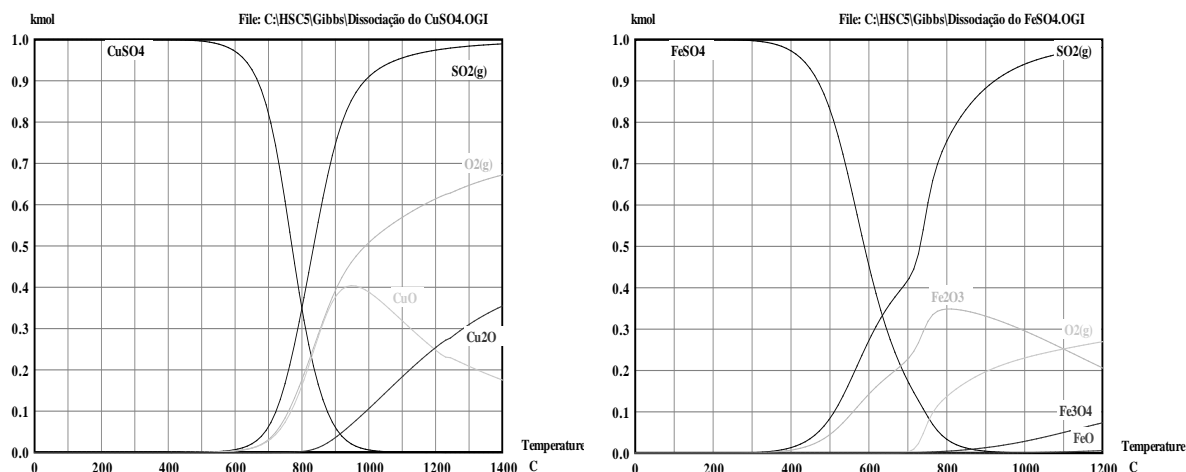
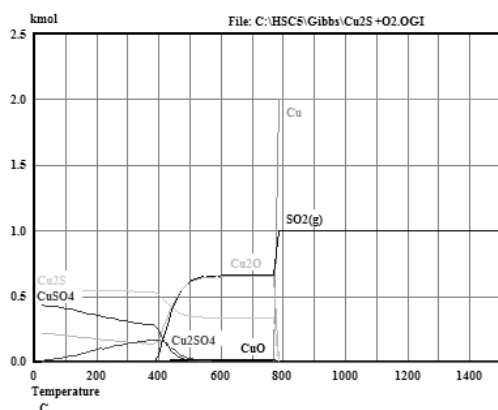
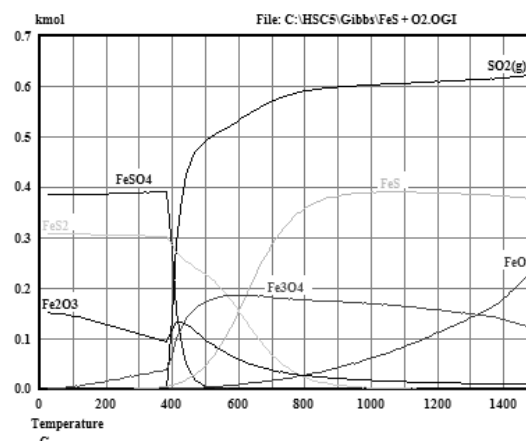


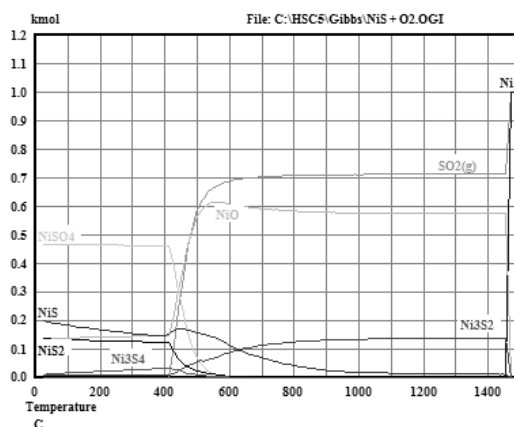
Fig. 11 – Dissociações dos sulfatos de Cu e Fe em função da temperatura

Observa-se que, enquanto o sulfato de cobre começa a se dissociar em uma temperatura em torno de 600°C , o sulfato de ferro tem o seu início de dissociação em uma temperatura inferior ($\approx 400^{\circ}\text{C}$). Esta abordagem é uma outra forma de se constatar a possibilidade de obtenção de espécies diferenciadas durante uma ustulação, visto estar claro que, caso estejamos partindo de uma matéria-prima contendo os dois sulfetos (de cobre e ferro), o sulfato de cobre pode ser obtido junto com o óxido de ferro, ao passo que o inverso é, termodinamicamente, impossível. Para o estudo em questão, o uso destes diagramas complementa, deixando ainda mais claro, aquele realizado através dos diagramas de predominância (Figura 10).

É interessante mencionar que testes experimentais com fluxos gasosos ricos em $\text{O}_2(\text{g})$ confirmaram tais estudos teóricos. Verificou-se que para ensaios de ustulação de uma calcopirita conduzidos a 800°C , por 30 minutos, ocorre a formação simultânea dos dois óxidos. Por outro lado, nos experimentos a 650°C , também por 30 minutos, foi gerado um material, identificado como CuSO_4 e Fe_2O_3 , que ao ser solubilizado gerou um licor azulado e um resíduo vermelho acastanhado (Brocchi, 2010).

O diagrama de distribuição de espécies no equilíbrio também permite observar a possível, ou não, formação do metal a partir da reação de alguns sulfetos com oxigênio. As Figuras 12, 13 e 14 apresentam os sistemas reacionais $\text{Cu}_2\text{S} + \text{O}_2$, $\text{FeS} + \text{O}_2$ e $\text{NiS} + \text{O}_2$.

Fig. 12 – Diagramas de distribuição de espécies para $\text{Cu}_2\text{S} + \text{O}_2$ Fig. 13 – Diagramas de distribuição de espécies para $\text{FeS} + \text{O}_2$

Fig. 14 – Diagramas de distribuição de espécies para NiS + O₂

É interessante observar que até 800 °C os três sistemas apresentam uma certa competitividade entre as espécies com maior tendência de serem formadas, ao passo que para temperaturas superiores esta competitividade permanece, embora entre outras espécies, apenas para os sistemas Fe e Ni, já que no sistema Cu fica evidenciada a viabilidade termodinâmica de obtenção, preferencial, do metal. Esta tendência também pode ser apreciada no sistema Ni para temperaturas superiores a 1400 °C. Estas observações são importantes uma vez que contribuem no entendimento teórico das diferenças de comportamento entre os diversos sistemas reacionais e, naturalmente, confirmam a viabilidade de obtenção de determinados metais (Cu e Ni) a partir da reação dos seus respectivos sulfetos com oxigênio. Estes comportamentos distintos estão relacionados com o mecanismo químico estabelecido para esta reação e podem ser apreciados através de um estudo associado aos valores das constantes de equilíbrio das etapas reacionais que constituem tal mecanismo.

3.4. Estudo das constantes de equilíbrio de reações específicas

A conversão de alguns sulfetos em metais, $MS + O_2(g) \leftrightarrow M + SO_2(g)$, é possível quando da ocorrência de duas reações sequenciais. A primeira está relacionada com a ação do oxigênio e a formação dos respectivos óxidos, ao passo que a segunda pode ser descrita como a reação dos óxidos formados com os sulfetos ainda presentes no sistema reacional. Como já observado por diferentes maneiras, sabe-se que a primeira etapa desse mecanismo é viável na maioria dos casos, conforme ilustra a Tabela 1.

Tab. 1 – Constantes de equilíbrio das reações de oxidação de sulfetos

Temperatura (°C)	FeS + 1,75O ₂ (g) → 0,5Fe ₂ O ₃ + SO ₂ (g)	MoS ₂ + 3,5O ₂ (g) → MoO ₃ + 2SO ₂ (g)	NiS + 1,5O ₂ (g) → NiO + SO ₂ (g)	ZnS + 1,5O ₂ (g) → ZnO + SO ₂ (g)	Cu ₂ S + 1,5O ₂ (g) → Cu ₂ O + SO ₂ (g)
600	1,59E+29	4,91E+52	6,36E+22	3,68E+22	6,52E+17
1000	5,71E+17	1,57E+33	1,62E+14	1,56E+14	1,74E+10
1400	4,78E+11	2,71E+23	2,49E+09	6,76E+09	2,89E+06

Observa-se que todas as reações apresentadas possuem um K_{eq} bem maior do que 1, caracterizando uma variação da energia livre negativa e a tendência da reação ocorrer no sentido indicado. Todavia, para que a conversão se viabilize é fundamental que a segunda etapa também tenha tendência termodinâmica, o que só acontece em temperaturas superiores a 1000 e 1400 °C para os sistemas Cu e Ni, respectivamente, conforme ilustrado na Tabela 2.

Tab. 2 – Constantes de equilíbrio das reações de sulfetos com os óxidos respectivos

Temperatura (°C)	$\text{FeS} + 0,66\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow 1,66\text{Fe} + \text{SO}_2(\text{g})$	$\text{MoS}_2 + 1,33\text{MoO}_3 \rightarrow 2,33\text{Mo} + 2\text{SO}_2(\text{g})$	$\text{NiS} + 2\text{NiO} \rightarrow 3\text{Ni} + \text{SO}_2(\text{g})$	$\text{ZnS} + 2\text{ZnO} \rightarrow 3\text{Zn} + \text{SO}_2(\text{g})$	$\text{Cu}_2\text{S} + 2\text{Cu}_2\text{O} \rightarrow 6\text{Cu} + \text{SO}_2(\text{g})$
600	4,04E-14	4,04E-21	1,41E-06	4,44E-25	1,02E-01
1000	3,43E-08	1,78E-09	6,71E-02	2,14E-13	7,40E+00
1400	2,42E-05	4,95E-04	7,65E+00	2,38E-07	7,42E+01

Esta abordagem, baseada na análise das K_{eq} das reações citadas, está consistente com o que foi observado através do diagrama de distribuição de espécies e justifica procedimentos industriais.

4. EXOTERMICIDADE DAS REAÇÕES E TEMPERATURAS DE IGNIÇÃO

Uma outra importante característica dos processos extrativos envolvendo sulfetos metálicos está relacionada com a exotermicidade das reações de oxidação. O histograma abaixo (Figura 15) ilustra o calor liberado para a reação de diversos sulfetos.

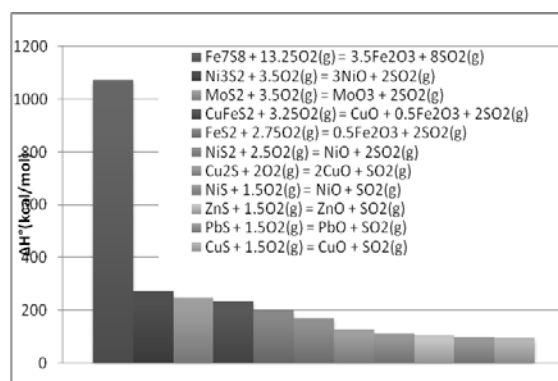


Fig. 18 – Histograma de avaliação da exotermicidade das reações de ustulação oxidante

Verifica-se que a pirrotita (Fe_7S_8) é o mineral que libera mais calor quando ustulado na presença do $\text{O}_2(\text{g})$. Tal fato pode vir a ser explicado pela maior quantidade de átomos de enxofre contidos na sua estrutura cristalina. No que diz respeito aos demais sulfetos, observa-se que da menor liberação de energia (CuS) para a maior (Ni_3S_2), pode-se ter um acréscimo de até 150% no calor liberado (de ≈ 100 kcal/mol para ≈ 250 kcal/mol). A título de ilustração, estes valores podem ser comparados com o calor liberado por reações consideradas de alta exotermicidade, tais como as de combustão do CH_4 (g), 191 kcal/mol e de aluminotermia do Fe_2O_3 , 203 kcal/mol.

Outro aspecto relevante destas reações está relacionado com a maneira como elas se iniciam, uma vez que os sulfetos requerem uma certa temperatura de ignição. Tais temperaturas são específicas para cada sulfeto e estão associadas com algumas características do material, tal como a granulometria e a presença de enxofre na composição do sulfeto. A Tabela 3 e as Figuras 19 e 20 ilustram estes comentários.

Tab. 3 – Temperaturas de ignição de alguns minerais sulfetados

Mineral	Fórmula	T(°C) → f(Granulometria)	
		≈ 1mm	> 2mm
Pirita	FeS ₂	472	-
Calcocita	Cu ₂ S	430	679
Esfarelita	ZnS	647	810
Mineral	Fórmula	T(°C) → Sem Moagem	
Molibdenita	MoS ₂	470	

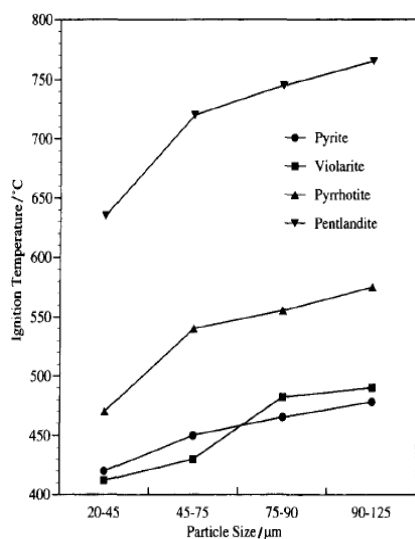


Fig. 19 – Efeito da granulometria na temperatura de ignição (Dunn, 1997)

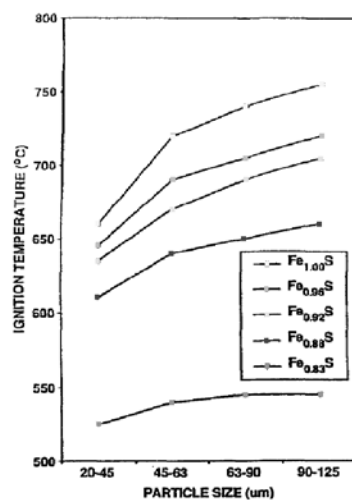


Fig. 20 – Efeito da estequiometria na temperatura de ignição (Dunn, 1992)

Dentre os sulfetos apresentados observa-se que o FeS₂ e o ZnS apresentam, respectivamente, a maior e a menor temperaturas de ignição. No que se refere ao efeito da granulometria, percebe-se que a temperatura de ignição é sempre mais baixa para menores tamanhos de partícula, o que está diretamente associado com a maior área superficial disponível em contato com o oxigênio (por exemplo, no caso da Pirita a T_{ignição}(20-45μm) é da ordem de 420°C enquanto a T_{ignição}(90-125μm) é de aproximadamente 470°C). Verifica-se ainda que, para as diferentes estequiometrias da Pirrotita, existe uma diminuição da temperatura de ignição para aquelas composições químicas mais ricas em enxofre, sugerindo a existência de uma relação inversa entre a quantidade de enxofre presente na estrutura do mineral e a temperatura em que este entra em ignição.

6. CONCLUSÕES

Sulfetos de Ca e Ce se apresentam como alguns dos sulfetos mais estáveis enquanto outros, tal como o PtS₂, podem ser dissociados em temperaturas relativamente baixas. Desse modo, os metais mais ávidos pelo enxofre necessitam de pressões parciais menores de S₂(g) para formar sulfetos (ex: CaS (1000K); pS₂(g) ≈ 10⁻⁴⁷) em comparação aos demais (ex: MoS₂ (1000K); pS₂(g) ≈ 10⁻¹¹).

No que diz respeito às possíveis reações de ustulação observou-se, a partir da variação da energia livre padrão de Gibbs, que os sulfatos tendem a ser mais estáveis em temperaturas

moderadas (ex: CuO até 850°C e Fe₂O₃ até 750°C) enquanto os óxidos se formam nas temperaturas mais elevadas.

Os diagramas de predominância apresentam relevante contribuição ao estudo relacionado com a estabilidade dos sulfetos, uma vez que mostram as condições de equilíbrio entre as possíveis espécies formadas. Permite, também, observar que alguns sistemas do tipo M-O-S não apresentam espécie na forma sulfatada (ex: Mo) ao passo que outros possuem uma região bastante ampla associada com a formação do sulfato (ex: Ca).

Verificou-se que, dependendo das condições operacionais utilizadas é possível a obtenção simultânea do CuSO₄ e do Fe₂O₃ enquanto o inverso se mostra inviável, devido a menor temperatura de início da dissociação da hematita. Testes experimentais conduzidos a 650°C confirmaram esta informação, uma vez que a dissolução em água aquecida do material obtido gerou um licor azulado, característico do CuSO₄, e um resíduo vermelho acastanhado identificado como Fe₂O₃ através Difração R-X.

Os estudos mostraram a viabilidade de obtenção de alguns metais através da reação dos seus sulfetos com oxigênio, contribuindo para o entendimento teórico da reação de conversão que ocorre, por exemplo, durante o processo de extração do cobre.

A reação de ustulação oxidante da pirrotita (Fe₇S₈) se destaca pela grande quantidade de calor liberado, mesmo quando comparada às reações tipicamente exotérmicas (ex: oxidação de sulfetos, combustão e aluminotermia). Esse fato tem relação com a maior quantidade de átomos de enxofre contidos na sua estrutura cristalina. No que diz respeito aos demais sulfetos, observa-se uma variação de até 150% da reação menos exotérmica (CuS) para aquela que disponibiliza a maior quantidade de calor (Ni₃S₂).

Foram apresentadas as temperaturas de ignição nas quais alguns sulfetos entram em combustão com destaque para a influência da granulometria. Materiais mais finos possuem menores temperaturas de ignição, como no caso da Pirita onde a T_{ignição}(20-45µm) é da ordem de 420°C enquanto a T_{ignição}(90-125µm) é de aproximadamente 470°C. Além disso, essa temperatura diminui conforme aumenta a quantidade de átomos de enxofre presente na estrutura cristalina do sulfeto, conforme ilustrado para as diferentes estequiometrias da Pirrotita.

7. REFERÊNCIAS

EVANS, J.W.; DE JONGHE, L.S.. The Production of Inorganic Materials. Nova York, NY – EUA: Macmillan Publishing Company, 1991.

BROCCHI, E. A.; DE SOUZA, R. F. M.; BRANDAO, A. L. T.; QUEIRÓZ, C. A. R.; CAMPOS, J. B.. Roasting of a Copper Sulfide Concentrate. In: International Mineral Processing Congress, 2010, Brisbane - Austrália. XXV International Mineral Processing Congress. Victoria - Austrália : The AusIMM - Publications, 2010. p. 1495–1504.

DUNN, J.G.. The Oxidation of Sulphide Minerals. Thermochemica Acta, Perth, W.A. – Austrália, volume 300, p.127–139, 1997.

DUNN, J.G.; MACKAY, L.C.. The Measurement of The Ignition Temperature of Commercially Important Sulfide Minerals. Journal of Thermal Analysis. Perth, W.A. – Austrália, volume 38, p.487–494, 1992.