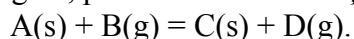


4 USTULAÇÃO

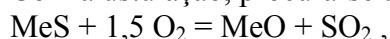
4.1 INTRODUÇÃO

É a transformação de um composto sólido em outro, mais adequado ao processamento metalúrgico, por meio de uma reação química *heterogênea*¹ do tipo:

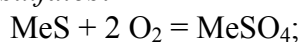


O produto *C* – dependendo do valor da temperatura – também pode acontecer de estar no estado líquido ou no gasoso – principalmente quando se tratar de cloretos ou oxi-cloretos.

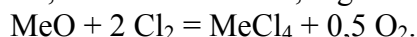
Com a ustulação, procura-se transformar *sulfetos* em (i) *óxidos*:



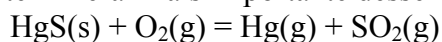
ou (ii) *sulfatos*:



e, também, *óxidos* em *haletos*, segundo:



As razões para o emprego da ustulação são variadas, por exemplo: os sulfetos são de difícil *redução* pelo carbono, os sulfatos podem ser *dissolvidos seletivamente* em água e os haletos, por causa do seu baixo ponto de fusão ou ebulição, podem ser *destilados* de uma massa contendo impurezas. O mercúrio é o único metal *obtido* por ustulação, a partir do HgS – a fonte mineral mais importante desse metal –, e pode ser representada por:

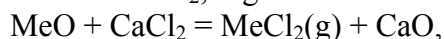


O gás empregado nas diferentes reações de ustulação varia de acordo; normalmente usa-se o *oxigênio* do ar com os sulfetos (por exemplo, na metalurgia extrativa do Zn, Cu e Pb) e *cloro* ou *flúor* com os óxidos (na obtenção de Ti, Zr e U – entre outros).

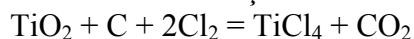
A ustulação dos *sulfetos* é realizada normalmente em uma temperatura *abaixo* do ponto de fusão das duas fases sólidas envolvidas, usualmente abaixo de 900-1000°C; por outro lado – de ordem para que as reações se realizem com uma *velocidade* suficiente – em geral acima dos 500-600°C. Para a produção de sulfatos, a temperatura não pode ser muito elevada; idealmente, o tratamento deve ser conduzido entre 600 e 800°C, pois estas substâncias tendem a se decompor quando submetidas à temperaturas muito altas.

Uma característica importante da ustulação dos sulfetos é a sua *exotermicidade*; se isto, por um lado, permite a economia de combustível, por outro, traz o risco de transformações indesejadas (fusão, ebulição) de substâncias da carga, provocadas pelo aquecimento excessivo.

A ustulação cloretante (*halogenação*) dos *óxidos* é realizada por volta dos 900-1000°C. Caso seja feita com o uso de compostos químicos *sólidos* como, por exemplo, de CaCl₂, ao invés de Cl₂, segundo:

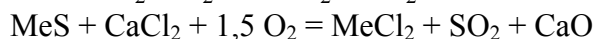
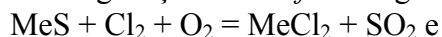


a temperatura deve ser ainda mais elevada, por volta dos 1250°C. Ela pode ainda ser combinada com uma redução carbotérmica – como na cloretação do rutilo:



Uma possível complicação na halogenação dos óxidos é a produção paralela de oxi-cloretos como, por exemplo, WOCl₄, VOCl₃, NbOCl₃, que freqüentemente são voláteis e de difícil separação dos outros cloretos gasosos (posteriormente, na redução do cloreto à metal, o oxigênio contaminará o produto).

A halogenação dos *sulfetos* segundo:



¹ Ou seja, com o envolvimento de diferentes *fases*.

também é possível, mas não é explorada comercialmente.

No passado, um reator muito empregado foi o ‘forno de prateleiras’ (de soleira múltipla); hoje a ustulação é feita em reatores do tipo leito fixo (em grelha rotativa e forno de cuba) e leito fluidizado.

4.2 TERMODINÂMICA DA USTULAÇÃO

A ustulação pode ser estudada sob o ponto de vista de uma reação heterogênea gás-sólido – *um equilíbrio entre fases sólidas e uma gasosa*. O objetivo é, aqui, averiguar como se deve manipular as condições termodinâmicas de um reator – uma vez conhecido o equilíbrio termodinâmico – para se obter uma determinada fase.

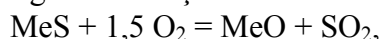
O sistema, na ustulação de sulfetos – tomada como exemplo, por ser a mais comum –, é composto por três *componentes* (espécies atômicas): Me, S e O. Hipoteticamente, as fases condensadas (de nosso interesse) são: MeS e MeO (poderiam haver outras como, por exemplo: MeSO₄, MeO·MeSO₄ e Me); da mesma forma, na fase gasosa as espécies químicas mais conhecidas são: O₂, SO₂, (outras, menos importantes, seriam: SO₃ e S₂).

Segundo a *regra das fases* de Gibbs:

$$P + F = C + 2,$$

(*P* é o número de fases; *F* é o número de graus de liberdade; *C* é o número de componentes). para este sistema, o somatório do número de fases com o número de graus de liberdade deve ser, no máximo, igual a cinco. Se estamos interessados na determinação do equilíbrio entre *duas* fases condensadas, MeS, MeO, e *uma* gasosa – considerando o sistema isotérmico –, então o número de graus de liberdade é igual à unidade – ou seja, a pressão pode ser determinada livremente por nós. Já o equilíbrio entre *três* fases condensadas, numa determinada isoterma, possui uma pressão total *fixa*. O equilíbrio entre *quatro* fases condensadas, por sua vez, restringe ainda mais o sistema, obrigando-o, também, a possuir uma temperatura fixa – estando, portanto, muito *além* do nosso controle! Felizmente, estamos interessados em obter uma fase a partir de outra – ou seja, na determinação do equilíbrio entre *duas* fases condensadas e *uma* gasosa.

Para o caso da ustulação dos sulfetos, onde o oxigênio reage com o sulfeto dando um óxido, segundo a reação:



K, a constante de equilíbrio, é dada por:

$$K = p\text{SO}_2 / [p\text{O}_2]^{1,5}.$$

A *composição da atmosfera* do sistema no equilíbrio termodinâmico (as pressões parciais de equilíbrio dos constituintes) não pode ser determinada somente com a equação de *K*, pois o número de incógnitas é maior do que o número de equações – a menos que se indique a pressão de um deles em função da concentração do outro (ou que se dê o valor da pressão *total* – em termos matemáticos, que se adicione ao sistema uma outra equação, relacionando a pressão total à soma das pressões parciais dos constituintes da atmosfera). O gás escolhido como variável independente, por causa da sua importância como *reagente*, deve ser o oxigênio. Assim, para uma dada temperatura e *pO*₂, fica perfeitamente determinada a composição da atmosfera em equilíbrio com as fases MeS e MeO. Os valores de log (*pSO*₂) obtidos em função de log (*pO*₂) podem ser graficados para uma visão mais clara do equilíbrio entre as fases MeS e MeO do sistema Me-S-O.

O valor da constante de equilíbrio, contudo, já indica que a condição mais favorável para transformação do sulfeto em óxido é aquela em que a composição da atmosfera no

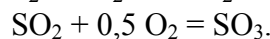
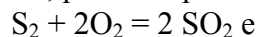
equilíbrio termodinâmico tem uma pressão parcial de SO_2 *elevada*². Uma vez que o sistema esteja nessa condição, o oxigênio colocado em contato com o sulfeto reagirá produzindo óxido e SO_2 . Mantendo-se, pois, um *excesso* de oxigênio na composição da *atmosfera do reator*, o valor da razão $p\text{SO}_2 / [p\text{O}_2]^{1,5}$ (valor conhecido como *quociente de reação, Q*) será inferior à K , e a fase estável será a MeO (o inverso também é verdadeiro – neste caso, a fase privilegiada seria o MeS).

Para se determinar a composição da atmosfera, envolvendo também na composição as espécies químicas SO_2 e SO_3 , são necessárias equações estequiométricas que relacionem entre os reagentes ou produtos esses constituintes.

O número máximo de equações linearmente independentes, R , que podem ser escritas para o sistema *homogêneo*, é dado pela *regra de estequiometria de Gibbs*:

$$R \leq N - C$$

(N é o número de espécies químicas; C é o número de componentes); como $N = 4$ (O_2 , SO_2 , SO_3 e S_2) e $C = 2$, (S e O), nesse caso, o número é igual à *dois*. Estas equações, por facilidade, devem ser escolhidas dentre aquelas reações estequiométricas que se conhecem os valores de ΔG° como, por exemplo:



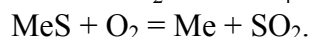
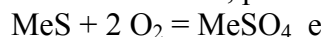
As equações de equilíbrio, correspondentes, são:

$$K_1 = p[\text{SO}_2]^2 / p\text{S}_2 \cdot [p\text{O}_2]^2 \text{ e}$$

$$K_2 = p\text{SO}_3 / p\text{SO}_2 \cdot [p\text{O}_2]^{0,5};$$

elas formam um sistema de *duas* equações e *quatro* incógnitas (as pressões parciais dos gases); adicionando-se ao sistema a reação de ustulação do sulfeto em óxido de que estamos tratando, obtém-se um sistema de três equações e quatro incógnitas que pode ser resolvido se as pressões parciais dos componentes da atmosfera forem definidas em função da concentração de um deles (ou, conforme já visto, com a escolha de uma quarta equação, por exemplo, a da pressão total). O gás escolhido por causa da sua importância como reagente, é novamente o *oxigênio*.

A reação do oxigênio com o sulfeto pode, teoricamente, produzir simultaneamente outras substâncias como, por exemplo: MeSO_4 e Me, segundo:



além do MeO. Como garantir, então, a produção *daquela*, dentre as três, na qual estamos interessados? Para responder a esta indagação devemos examinar mais atentamente quais são as condições de um equilíbrio termodinâmico entre *múltiplas* fases (*multifásico*).

Repetindo-se o mesmo raciocínio, de se determinar as pressões no equilíbrio entre fases, mudando-se porém a reação para envolver novas fases condensadas, podemos descobrir as composições da atmosfera que definem as condições de equilíbrio entre elas. Os valores de $\log(p\text{SO}_2)$ obtidos em função de $\log(p\text{O}_2)$ podem ser graficados para uma visão *integral* do equilíbrio do sistema Me-S-O. Este gráfico (Figura 4.1) é conhecido pelos nomes de *diagrama de Kellogg* (em homenagem ao seu idealizador: H.H. Kellogg), ou *diagrama de áreas de predominância* – uma vez que as linhas dividem-no em áreas onde, em cada uma delas, apenas uma *única* das fases condensadas é predominante.

O diagrama de Kellogg ficará cada vez mais completo quanto maior for o número de fases que resolvermos considerar. Partindo-se de um sistema contendo MeS e O_2 , podemos – em princípio – produzir qualquer uma delas, bastando para isto seguir as condições

² Esse aparente paradoxo se deve à regra mais difundida da ‘lei da ação das massas’! As duas regras, contudo, não se contradizem, e a aparente incoerência é solucionada quando lembramos do conceito de K – ao lado do conceito de *quociente de reação, Q*, mais associado ao ‘princípio de Le Chatelier’.

determinadas pelo gráfico.

É interessante observar que, para todos os metais, a *inclinação* da reta obtida a partir da equação da constante de equilíbrio da reação genérica da ustulação:

$$\log (p\text{SO}_2) = 1,5 \log (p\text{O}_2) + \log K$$

é a *mesma* para todos! Já a *posição* da linha no gráfico *translada* de um lugar para outro, em conseqüência do coeficiente linear ser dependente do valor da constante de equilíbrio, K , que muda para cada metal. Por conseqüência, a posição relativa e o tamanho *das áreas* também varia!

Esse fato é aproveitado para se eliminar um elemento nocivo (impureza) de um minério: uma vez que as áreas de predominância possuem ‘localizações’ diferentes, pode acontecer que as condições que produzem o *óxido* do metal de valor, levam, simultaneamente, à formação de um *sulfato* do elemento impureza. Assim, na seqüência do processamento, após a ustulação, elimina-se o sulfato pela sua dissolução em água. O caso inverso também é verdadeiro! A ustulação de um concentrado contendo uma mistura de sulfetos $\text{Ni}_3\text{S}_2\text{-FeS}$ à 850°C , por exemplo, produz Fe_2O_3 e NiSO_4 ; este último é separado da mistura mineral pela solubilização em água e a solução (purificada) é usada na obtenção do Ni.

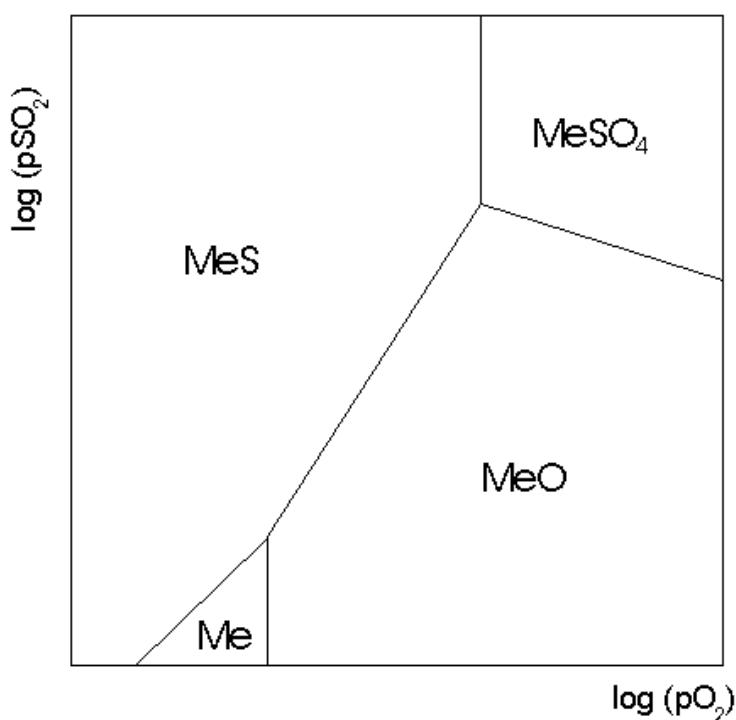
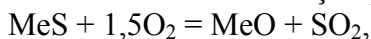
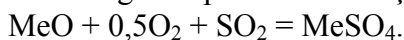


Fig. 4.1 Fases condensadas estáveis (*equilíbrio multifásico*), em condições isotérmicas, do sistema Me-S-O , em função das pressões parciais de O_2 e SO_2 – *diagrama de Kellogg* ou de áreas de predominância

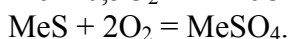
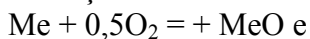
É fácil perceber, pelo que foi exposto acima, que a linha da reação de transformação de sulfeto em metal tem *inclinação* positiva; a inclinação também é positiva para a reação:



mas pode ser negativa para outras reações como, por exemplo, para:



Quando a reação não envolve a espécie química SO_2 , a inclinação é ‘infinita’ (linha vertical):



e, quando não envolve O_2 , é nula (linha horizontal) – este caso não está presente aqui.

Conforme pode ser visto na Figura 4.1, a operação de ustulação também pode ser usada na produção de um metal; a temperatura adequada difere consideravelmente de um metal para outro. Para metais como o Pb e o Cu, a reação ocorre abaixo dos 1000°C – portanto, na faixa usual de ustulação – e, para metais mais ativos, como o Ni, Fe e Zn, a temperatura é tão alta que, para fins práticos, pode ser considerada como ‘impossível’; industrialmente, o *único* metal obtido por este método é o mercúrio.

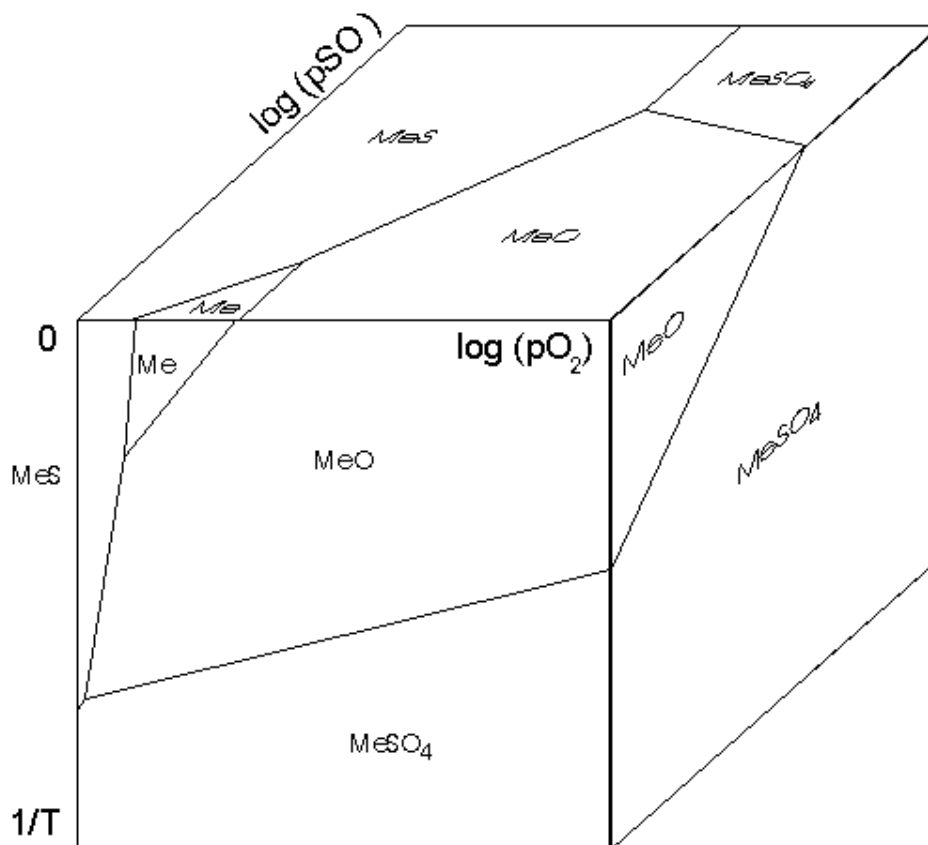


Fig. 4.2 Fases condensadas estáveis do sistema Me-S-O, em função das pressões parciais de O₂, SO₂ e do inverso da temperatura

Além das representações isotérmicas já vistas, também pode-se construir gráficos que representam $\log(pO_2)$ em função de $1/T$ – para valores *constantes* de $\log(pSO_2)$. A inclinação, I , da linha que representa o equilíbrio entre duas fases condensadas quaisquer pode ser calculada por:

$$I = d \log(pO_2) / d 1/T.$$

Como K é o único termo na equação que é função da temperatura (e, portanto, de $1/T$), a inclinação pode ser expressa por:

$$I = d \log(K) / d 1/T.$$

Como a *equação de van't Hoff* nos diz que:

$$d \ln(K) / d 1/T = - \Delta H^\circ / 2,303 \cdot R,$$

então:

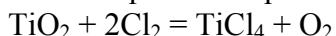
$$I = - \Delta H^\circ / 2,303 \cdot R.$$

Essa equação é válida para todas as reações estequiométricas, porém, pela necessidade de se normalizar as equações para a comparação, torna-se imperativo que a variação da entalpia da reação seja fornecida numa mesma base – por exemplo, *por mol de O₂*. Mesmo que o valor da entalpia varie consideravelmente, de um metal para outro, os diagramas

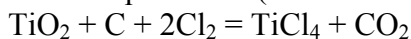
obtidos são basicamente semelhantes.

Com o diagrama tridimensional da ustulação (Figura 4.2) – obtido tanto pela superposição de diagramas isotérmicos, quanto pelo uso da equação de van't Hoff – pode-se imaginar os dois ‘caminhos’ mais comuns na ustulação dos sulfetos: (i) formação de MeO com o aumento súbito da temperatura e o enriquecimento da atmosfera com oxigênio, havendo, no final, durante o resfriamento, a possibilidade de formação de algum sulfato; (ii) formação, no início, em baixa temperatura, do MeSO₄ que, na seqüência, por meio de calor adicional, se decompõem em MeO, O₂ e SO₂. A temperatura de decomposição é elevada para o Pb e o Zn (700-900°C), intermediária para o Ni e o Cu e baixa (< 600°C) para o Fe.

Algumas reações de ustulação não são termodinamicamente possíveis nas condições desejadas de temperatura e pressão; por exemplo, a ustulação cloretante do rutilo segundo:



apresenta $\Delta G^\circ = +97 \text{ kJ}$ à 500°C. Isso demonstra que o composto produzido é mais estável do que o composto inicial; neste caso, pode-se combinar a reação de ustulação com outra, de forma que a ΔG° (ou mesmo ΔG) da reação *global* seja negativo, por exemplo:



onde $\Delta G^\circ = -295 \text{ kJ}$.

4.3 CINÉTICA DA USTULAÇÃO

A ustulação é um processo onde tipicamente um gás reage com um sólido para formar outro sólido e outro gás. O produto sólido forma estratos ou camadas concêntricas entre o sólido original e o gás reagente; por exemplo, na ustulação do FeS formam-se capas superpostas, de fora para dentro, de Fe₂O₃ e Fe₃O₄; na ustulação do Cu₂S os estratos são: CuO, Cu₂O e CuSO₄. Assim, para a ustulação prosseguir, materiais gasosos (reagentes *entram* e produtos *saem*) têm que ser transportados através destas camadas por difusão.

A capa dos óxidos é relativamente densa, por isto, a taxa de ustulação usualmente é controlada pela difusão de oxigênio para o interior da partícula e de SO₂ para o exterior. A taxa de ustulação segue normalmente uma função do tipo $t^{1/2}$ (t é o tempo), conhecida pelo nome de *lei parabólica*; isso significa, que, para oxidar os últimos traços de sulfeto, leva-se cada vez mais tempo.

A produção de sulfato é ainda mais lenta; o sulfato ocupa um volume maior do que o óxido; isto, em termos práticos, provoca uma camada com elevada densidade e a difusão dos gases através dela é mais difícil; o resultado é que a quantidade de sulfato produzido normalmente é menor do que a esperada.