

Questão 2

A principal matéria-prima utilizada para a produção de ~~rocha~~ ácido fosfórico é a rocha fosfática, cujo mineral mais proeminente é a apatita $[CaX_2 \cdot 3Ca_3(PO_4)_2]$ onde X se refere, usualmente, a ânions Cl^- , F^- ou OH^- . A rocha fosfática pode ser de origem ígnea ou sedimentar. No caso da rocha sedimentar, a apatita contida na rocha pode apresentar ânions CO_3^{2-} como substituto parcial do ânion PO_4^{3-} na estrutura cristalina, o que, apesar de reduzir o percentual de fosfato presente, que é o ~~elemento~~ ânion de interesse produtivo, facilita o processo de dissolução da rocha durante o seu beneficiamento.

O processo de beneficiamento da rocha fosfática visa à produção do chamado "concentrado fosfático", sólido com maiores concentrações de P_2O_5 se comparado à rocha. No Brasil, por exemplo, as rochas fosfáticas tendem a apresentar percentual de P_2O_5 em torno de 5%. Enquanto o concentrado obtido durante o beneficiamento pode apresentar percentuais em torno de 30%.

O beneficiamento de minérios visa separar, ainda que parcialmente, o mineral de interesse (chamado mineral de minério) dos demais minerais presentes no agregado do minério e que não possuem valor comercial (chamados de ganga). Além disso, o beneficiamento é responsável pela liberação do mineral de minério, ou seja, a sua exposição à superfície, no caso de cristais ocultos pela ganga.

O beneficiamento da rocha fosfática, em específico, pode ocorrer em muitas etapas até a produção do concentrado. Uma rota de beneficiamento possível é apresentada a seguir:

JP MW

1- lavra - compreende a remoção da rocha de sua jazida. Ocorre por dinamitação e produz blocos de rochas de dimensões próximas a 1 metro.

2- britagem - visa a redução da granulometria dos blocos. Pode ser dividida, de forma grosseira, em britagem primária (1 m \rightarrow 100 mm), secundária (100 mm \rightarrow 10 mm) e terciária (10 mm \rightarrow 2-3 mm). Muitos britadores são usados para isso.

3- pulverização - similar à britagem, visa a produzir um pó a partir dos grãos da britagem.

4- separação magnética - o material produzido pela cominuição é submetido a um campo magnético de baixa intensidade para a separação da magnetita contida na ganga. Como a magnetita é um mineral ferromagnético (muito suscetível a campos magnéticos) o processo de separação a baixa intensidade garante a separação seletiva de magnetita, evitando perdas de apatita.

5- classificação - visa a separação granulométrica dos grãos da rocha cominuída. Uma granulometria homogênea é importante para o processo produtivo do ácido fosfórico para garantir um ataque ácido uniforme, evitando perdas de P_2O_5 . Pode ocorrer a seco, com o uso de peneiras, ou a úmido, pelo uso de classificadores de fluxo de água ascendente, em que os grãos mais finos são carregados pelo fluido ascendente enquanto os mais grossos sedimentam devido à diferença de velocidades terminal de sedimentação dessas partículas, que obedece à lei de Stokes e, portanto, é influenciada pelo diâmetro da partícula. Uma sequência de classificadores úmidos

com diferentes velocidades de ascensão do fluido garantem a classificação granulométrica desejada para o processo. Os grossos retornam à cominuição e os finos são separados.

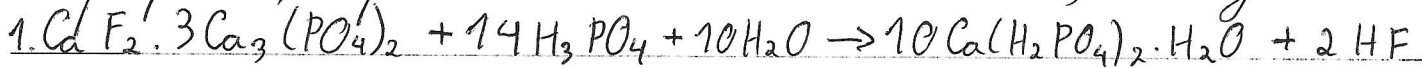
6 - deslamagem - atua como um clarificador para a remoção dos finos que, porventura, ainda estejam presentes na granulometria adequada (geralmente, argilas). A separação dessas argilas é importante para evitar dificuldades na etapa de filtração do ácido fosfórico, etapa crítica do processo.

7 - flotação - processo de separação do mineral de minério da maior parte de sua ganga. Ocorre por injeção de ar em uma mistura aquosa contendo os grãos classificados, que escoam horizontalmente em regime laminar. A separação ocorrida durante a flotação se dá por diferença de hidrofobicidade, em que os minerais hidrofóbicos tendem a ter maior afinidade pelo ar ascendente e são carregados para o topo enquanto os hidrofílicos permanecem escoando no líquido. Como a maioria dos minerais é hidrofílica, usa-se um composto capaz de interagir com a superfície dos minerais e, com isso, torná-los hidrofóbicos. Esse composto é chamado de coletor e sua adsorção ao mineral é chamada de coleta. No caso de o composto coletor não ser seletivo, adsorvendo em todos os minerais, é possível utilizar um outro composto antes do coletor, capaz de se ligar seletivamente à ganga e, com isso impedir a coleta. Esse composto é chamado de depressor. No caso da flotação da apatita, usa-se, normalmente, óleos ricos em ácido linoleico como coletores (óleos de soja ou arroz, por exemplo) e amido de milho como depressor. O ácido graxo na sua forma disso-

EF MW

ciada atua como coletor enquanto a forma molecular atua na formação de espuma, que ajuda o processo de flotação. Essa espuma formada, contendo a apatita flotada juntamente com parte da ganga, deve ser lavada e seca, dando origem ao concentrado fosfático. Esse concentrado é a matéria prima da produção de ácido fosfórico.

A produção do ácido se dá por ataque ácido do concentrado fosfático, o que ocorre de acordo com as reações a seguir:



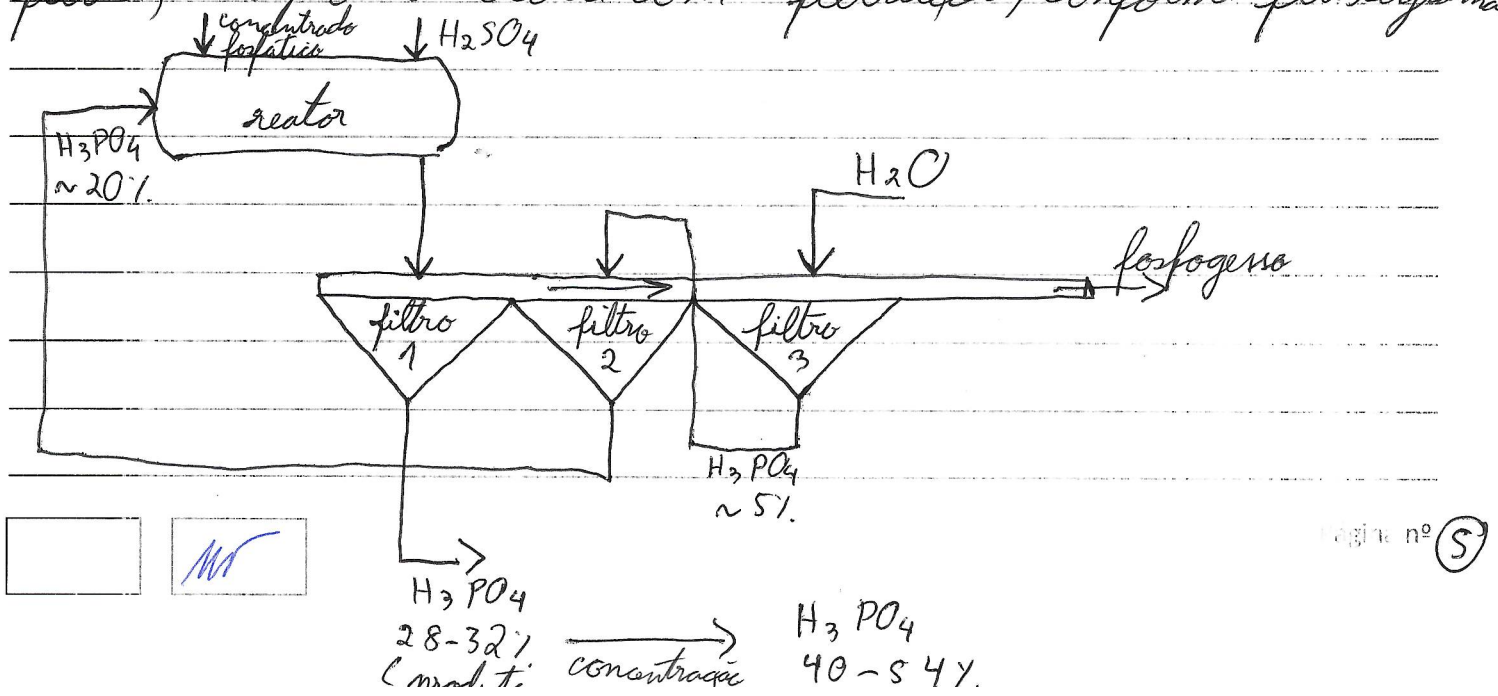
O ataque ácido ao concentrado fosfático deve ocorrer em presença de H_3PO_4 . Caso houvesse apenas H_2SO_4 , haveria formação de CaSO_4 na superfície do concentrado fosfático, o que poderia levar à occlusão de parte do P_2O_5 disponível. No reator, inicialmente o H_3PO_4 faz a liberação do fosfato contido no concentrado na forma de íons H_2PO_4^- para, posteriormente, o H_2SO_4 causar a precipitação do cálcio presente na forma de sulfato. O número de hidratação dos cristais de sulfato ^{de cálcio} formados é importante para o processo uma vez que cristais dihidratos são maiores e mais bem formados, facilitando o processo de filtração posterior. O número de hidratação dos cristais é dependente da temperatura em que o ataque ácido ocorre (quanto menor a temperatura, maior ~~será~~ será "n") e da concentração de P_2O_5 presente no reator (quanto menor, maior será "n"). As proporções de H_3PO_4 e

Jff

MW

H_2SO_4 no reator são importantes, pois elevada concentração de H_2SO_4 pode levar à oclusão do P_2O_5 , como já explicado, e excesso de H_3PO_4 pode levar à precipitação de cálcio na forma de sais de fosfato insolúveis, acarretando em perda de produto na torta filtrada.

O processo de filtração do $CaSO_4 \cdot nH_2O$, chamado de fosfogesso, ocorre em filtros rotativos de forma contínua. A mistura resultante do ataque ácido é continuamente alimentada em uma calha sobre a qual gira um tambor cilíndrico com eixo horizontal. As paredes do cilindro compõem um meio filtrante e há aplicação de pressão negativa em seu interior, de modo que a fase líquida é filtrada e coletada por um duto no interior do tambor enquanto a fase sólida forma uma torta sobre o meio filtrante. Pode haver lavagem da torta durante a rotação para aumentar o aproveitamento de H_3PO_4 retido por ela. A lavagem é feita com fluidos distintos a depender da etapa de filtração. Ao final da rotação, a torta de fosfogesso é raspada por uma faca e segue por uma esteira para a destinação adequada e o meio filtrante retorna à calha para continuar a filtração. O processo ocorre com 3 filtrações, conforme fluxograma:



O H_3PO_4 permeado da 1ª filtração segue para etapas de concentração por evaporação a vácuo, podendo chegar a 54% de concentração de P_2O_5 , o que corresponde ao produto. O permeado da 3ª filtração é usado como líquido de lavagem da 2ª filtração e o permeado desta alimenta o reator, permitindo que o ataque ácido ocorra em presença de H_3PO_4 . O fosfogesso segue para reaproveitamento ou disposição final. Como a produção supera em muito a demanda por gesso, devido às impurezas presentes, a maior parte do fosfogesso é disposta em pilhas ou em água salgada, onde é mais solúvel. As perdas de P_2O_5 no processo podem ocorrer por oclusão do concentrado (excesso de H_2SO_4 no reator), por precipitação do cálcio na forma de sais de fosfato, insolúveis, que são filtrados com o fosfogesso (excesso de H_3PO_4 no reator) ou por retenção de H_3PO_4 na torta (lavagem / filtração inadequadas).

Questão 1

Minerais podem ser definidos como compostos inorgânicos de ocorrência natural, sólidos, que apresentam composição definida, mas não fixa e que apresentam estrutura organizacional que se repete de maneira ordenada por quase toda a sua extensão, formando cristais. Alguns compostos apresentam a maior parte dessas características, mas não todas, e são comumente chamadas de minerais por suas características geológicas e forma de extração, como o carvão mineral (orgânico) ou a água mineral (líquida). Esses compostos são ditos mineralóides.

291

M

Costumemente, confunde-se os conceitos de mineral e rocha, porém a rocha, na verdade, engloba o conceito de mineral, mas não se limita a isso. As rochas são sólidos existentes na crosta terrestre, que podem representar minerais puros (o que é raro), ou serem compostas por um agregado de diferentes minerais.

Os minerais, de composição química definida, podem ser formados por uma combinação de várias formas de ligação química e interações físicas, que determinam as suas propriedades químicas e físicas. Pode haver uma combinação de ligações iônicas (em que uma espécie eletropositiva doa elétrons para outra espécie, eletronegativa e, com isso, se ligam por uma forte atração eletrostática), covalentes (em que duas espécies eletronegativas sobrepõem os orbitais de seus elétrons de valência, compartilhando-os, sem perdê-los, para atingir a estabilidade), metálicas (em que muitas espécies eletropositivas se aproximam de modo a obter sua estabilidade pela formação de uma rede eletrônica entre os elétrons mais externos, de modo que tais elétrons transitam pelos orbitais de várias dessas espécies) ou, ainda, pelas interações intermoleculares, mais fracas, de ligações de hidrogênio (em que um H ligado covalentemente a átomos de F, O ou N, bastante eletronegativos, tem o único elétron de sua órbita atraído fortemente pelo elemento eletronegativo, comportando-se como um cation e gerando, assim, um dipolo que pode ocasionar forças da atração eletrostática) ou forças de van der Waals (ainda mais fracas que as anteriores e que ocorrem pela formação de dipolos momentâneos devido às ligações covalentes entre espécies de diferentes eletronegatividades).

Eg

MW

Os diferentes tipos de ligação que ocorrem dentro dos minerais levam a diferentes arranjos da rede cristalina que se repete. Nas ligações iônicas, por exemplo, os átomos se comportam como esferas de forma que a sua atração eletrostática fica igualmente distribuída em todas as direções, obtendo o máximo de espécies de carga oposta possível de serem arranjados. Já a ligação covalente tem caráter fortemente direcional uma vez que a sobreposição de orbitais ocorre em uma mesma direção. Seja como for, a unidade de repetição no plano cristalino pode se organizar de formas distintas. Tomando-se os vértices de uma figura geométrica espacial como a posição dos átomos e as suas arestas como as ligações, a unidade pode se organizar de forma cúbica ($a = b = c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$), tetraédrica ($a = b \neq c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$), ortorrômbica ($a \neq b \neq c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$), trigonal ($a = b = c$; $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$), hexagonal ($a = b \neq c$; $\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$), monoclinica ($a \neq b \neq c$; $\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$) ou triclinica ($a \neq b \neq c$; $\alpha \neq \beta \neq \gamma$). Tais arranjos influenciam diretamente os planos de clivagem dos minerais, ou a forma com que eles se desagregam quando submetidos a força externa.

Quanto à classificação, os minerais podem ser classificados de acordo com o seu uso em

- metálicos, quando usados para a produção de metal (Au, por exemplo, ou bauxita, usada na produção de Al²⁰)
- energéticas, usados para obtenção de energia (minerais de U ou Th (radioativos) ou petróleo e carvão mineral, que são mineralóides por serem orgânicos).
- gemas, quando representam pedras preciosas.

Leg MW

- água, no caso da água mineral (mineralizada)
- minerais de aplicação industrial, que englobam os argilominerais usados na produção de cerâmicas, as pedras ornamentais, apatita para a produção do H_3PO_4 , etc.)

Outra forma de se classificar os minerais se dá quanto ao seu ânion constituinte, já que minerais com o mesmo ânion tendem a apresentar características similares. Nessa classificação, os minerais são classificados como:

- elementos nativos (ausência de ânion, caso do Au e Ag)
- óxidos (O^{2-} , caso da hematita (Fe_2O_3))
- hidróxidos (OH^- , caso da gibbsita ($Al(OH)_3$))
- haletados (Cl, F, ..., caso da halita ($NaCl$))
- sulfetos (S^{2-} , caso da pirita (FeS_2))
- sulfatos (SO_4^{2-} , caso da gipsita ($Ca(SO_4) \cdot 2H_2O$))
- carbonatos (CO_3^{2-} , caso da calcita ($CaCO_3$))
- silicatados (SiO_3^{2-} , caso de muitos minerais, entre eles a caulinita ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$))

Os minerais silicatados representam mais de 90% dos sólidos que compõem a crosta terrestre e apresentam química e variabilidade complexa.

Quanto às propriedades físicas dos minerais, elas podem ser usadas para a sua identificação uma vez que cada mineral apresenta propriedades bastante características. Entre as quais, é possível citar:

- arranjo cristalino, já mencionado
- hábito, a forma como o mineral se apresenta na natureza, usualmente, na forma de prismas, filamentos, lâminas, etc.

- dureza, o quanto o mineral é suscetível a ter a sua superfície riscada por um mineral mais duro. Grandeza comparativa, já que o mineral mais duro risca o mais mole e o contrário não acontece. Segue a escala de Mohs, que atribui durezas numéricas de 1 (talco) a 10 (diamante) a minerais conhecidos, mas não é linear.
- tenacidade, que a capacidade do mineral resistir à aplicação de tensão sem se deformar e sem romper. É o índice de coesão do mineral.
- cor, que deve ser observada em fratura recente já que pode sofrer alteração pela exposição à atmosfera.
- brilho, apresentado pela superfície do mineral em função da reflexão da luz.
- traço, cor apresentada pelo sedimento deixado pelo mineral quando riscado em superfície áspera e dura. É uma propriedade importante na identificação dos minerais pois, diferente da cor, não tende a se alterar.
- clivagem, que é a desagregação do mineral quando submetido a tensão em plano ordenado pelo arranjo cristalino. Pode ser excelente, boa, regular, ruim ou ausente.
- fratura, que é a desagregação do mineral quando não há ordenação pelo plano cristalino.
- magnetismo, que é a capacidade do mineral de ser atraído por campos magnéticos. Minerais ferromagnéticos, como a magnetita (Fe_3O_4), são bastante suscetíveis.
- condutividade elétrica, minerais onde há predomínio de ligações metálicas apresentam maior capacidade de conduzir.

EM

MT

elétrons devido à mobilidade de elétrons em suas ligações, o que é o oposto para minerais de predomínio de ligações covalentes. Já minerais com predomínio de ligações iônicas são maus condutores quando sólidos mas bons condutores quando em solução.

Questão 3

a) As rotas de obtenção de metais por vias hidrometalúrgicas utilizam solventes ou agentes de lixiviação de forma a recuperar os metais de seus minérios. Já as rotas pirometalúrgicas baseiam tal recuperação no uso de reações exotérmicas que transformem os metais contidos nos minérios em compostos mais facilmente processáveis, seja por reações ~~de oxidação~~ ^{de oxidação} (como a ustulação combustão com gases (ustulação) ou por redução, como a redução carbotérmica. Seja como for, dificilmente esses processos resultam em metais na sua forma metálica, sendo necessários outros processos para essa finalidade, como a eletroredução. Uma exceção a isso é a redução carbotérmica de minérios de ferro que acontece nos alto-fornos, onde minérios de ferro como a hematita (Fe_2O_3) são alimentados no topo juntamente com sua ganga, compostos fundentes para a fusão da ganga e coque, fonte de carbono que atua como combustível para o forno, agente de redução carbotérmica e como aditivo para o produto formado (ferro-gusa). Mais abaixo no forno, é alimentado ar quente que atua fluidizando o leito com os sólidos e gerando CO para a redução carbotérmica do ferro.

Os óxidos de ferro são reduzidos pela seguinte reação não balanceada:

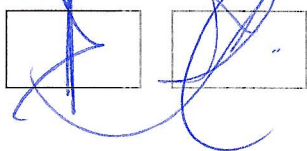


No fundo do forno, abaixo da alimentação de ar, dois líquidos imiscíveis se separam: ferro gusa, mais denso, ao fundo, contendo pequena quantidade de C (~4%) e escória, gerada pela fusão da ganga com o fundente. O ferro gusa segue, ainda líquido para o tratamento para a produção de aço.

Já na ustulação, a sua forma mais comum serve para a transformação de sulfetos metálicos, de difícil recuperação, em óxidos pela combustão com ar. Os óxidos podem ser recuperados por lixiviação, por exemplo.

Já nos processos hidrometalúrgicos, a lixiviação pode ser usada para a separação dos cátions metálicos de seus ânions, de modo que o cátion possa ser posteriormente recuperado por eletroredução. São processos que, em geral, dispensam o beneficiamento prévio dos minérios. O agente lixivante mais comumente utilizado é o H_2SO_4 diluído, como no caso da lixiviação de sulfetos metálicos. Porém, caso o mineral apresente como ânion sulfato, a lixiviação em água pode ser suficiente.

Outro tipo de processo hidrometalúrgico é a extração com solvente que se baseia na diferença de afinidade química das espécies metálicas. Pode ser usada após a lixiviação para aumentar a concentração de Me^{n+} em solução antes da eletroredução, diminuindo o volume de líquido a ser processado. Na extração,



a solução diluída de Me^{n+} colocada em contato com agente extratante em contra-corrente e, assim, se transfere da solução aquosa diluída para a fase extratante. Em seguida, o Me^{n+} pode ser transferido para volume menor de solução aquosa que pode apresentar mais afinidade pelo Me^{n+} que a fase extratante caso o pH seja baixo. Em pHs altos, o cátion tende a migrar para a fase extratante e, em pHs mais ácidos, ele apresenta mais afinidade pela fase aquosa.

b) Para a calcopirita, mineral que representa a principal fonte de Cu, ($CuFeS_2$), a recuperação pode ocorrer tanto por rota hidrometalúrgica, por lixiviação com H_2SO_4 , quanto por rota pirometalúrgica, num processo chamado fusão a matte, um tipo de sinterização.

Na lixiviação, o contato entre a calcopirita e o H_2SO_4 dá origem a uma solução de sulfato de cálcio, solvatada pela água, que pode ser posteriormente recuperada por eletroredução.

Já na fusão a matte, a reação da calcopirita com O_2 dá origem a uma mistura de óxidos ~~fundidos~~ fundidos que podem ser posteriormente recuperados.

