

Minerais - Tema 1

1 - Definições:

Minerais são substâncias inorgânicas com estrutura ordenada e definida que compõem as rochas magmáticas, sedimentares e metamórficas presentes na crosta terrestre e na litosfera (SIAL e SIMA).

Podem ser compostos por um ou mais elementos, à exemplo do ouro e do calcário, respectivamente.

O mineral de interesse em uma rocha é chamado de mineral-minério, enquanto que os outros minerais formadores das rochas são chamados de minerais de ganga. A rocha que contém o mineral-minério é classificada como minério de (nome do metal de interesse), quando o mineral é metálico.

- Classificação quanto ao tipo de mineral:

→ Silicatos → Ex: SiO_2

→ Carbonatos → Ex: CaCO_3 , MgCO_3

→ Óxidos → Ex: Fe_2O_3 , Al_2O_3

→ Sulfetos → Ex: FeS , Hg_2S

→ Sulfatos → Ex: $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$

→ Haletos → Ex: CaF_2

- Classificação quanto aos elementos de interesse:

→ Metálicos

→ não metálicos

- Classificação quanto à funcionalidade

→ Físicos: não sofrem modificação na estrutura para serem usados

Ex: Zeólitos para adsorção

→ Químicos: precisam sofrer alterações seja na estrutura ou na composição para serem utilizados
Ex: CaCO_3 para produção de cimento

- Propriedades Físicas

→ Estrutura Cristalina → Como se organiza a estrutura

- * Cúbico (Simples, Face centrada, corpo centrado)
- * Trigonal
- * Tetraédrico
- * Hexagonal
- * Ortorrômbico
- * Clínico
- * Monoclínico
- * Triclínico

→ Clivagem → maneira em que ocorrem as fraturas do mineral

- * Sem Clivagem → Ex: caulinita
- * Clivagem Excelente
- * Clivagem Perfeita → Ex: Muscovita

→ Dureza → resistência a uma compressão (escala Vickers) ou poder de riscar outros minerais (escala Mohs)

↳ Importante diferenciar de tenacidade

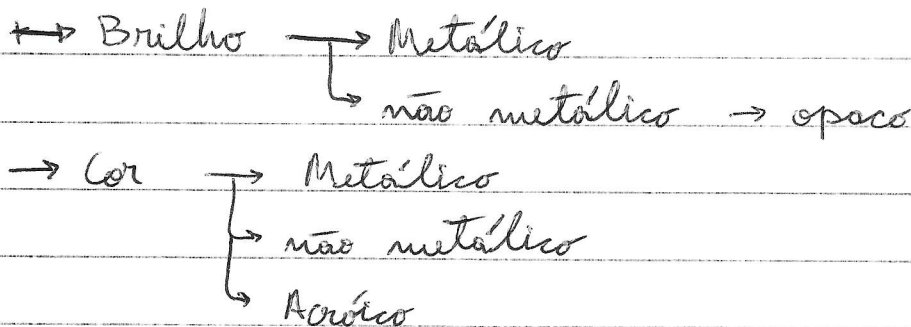
Tenacidade é a resistência à fratura

→ Densidade → número de elementos que compõem a célula unitária considerando seus respectivos pesos

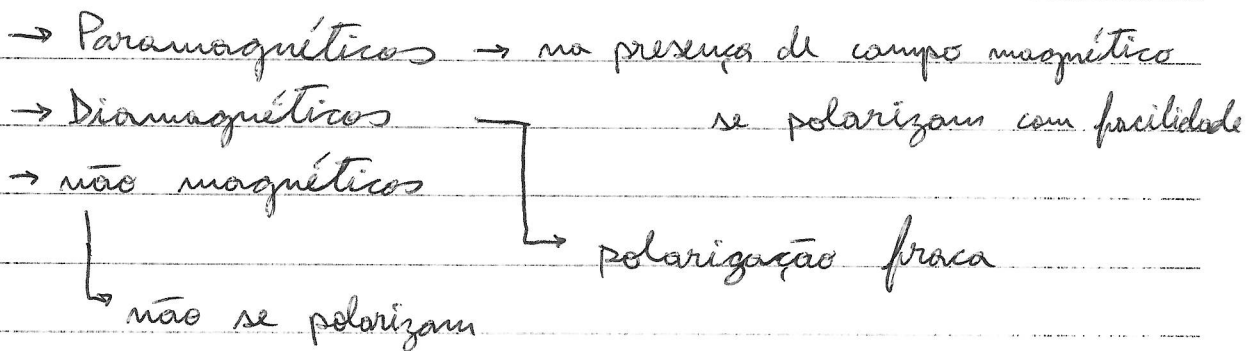
AP

M

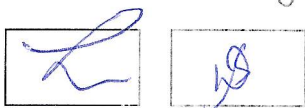
- Propriedades Ópticas



- Propriedades Magnéticas



As propriedades físicas e químicas de um mineral são cruciais para a determinação de onde serão aplicados. O diamante, por exemplo, pode ser comercializado como jóia, devido às suas propriedades ópticas, mas também pode ser usado em ferramentas de corte, devido à sua elevada dureza. ~~Os~~ Os minerais ferromagnéticos como Fe e Co são largamente aplicados em equipamentos que precisam conduzir bem a eletricidade e reagir a campos magnéticos. As argilas e os óxidos são muito utilizados em cerâmicos e peças estruturais, devido à resistência a elevadas temperaturas. As zeólitas são muito utilizadas para adsorção, devido à estrutura porosa.



Tema 2: Rocha Fosfática e Ácido fosfórico

②

A rocha fosfática tem como principal mineral a apatita. Porém, muitos são os minerais de ganga, como quartzo, feldspatos e minerais como fluorita, calcário, fluoro-apatita e muitas vezes a magnetita e a barita.

O beneficiamento da rocha fosfática consiste em uma série de etapas de cominuição, classificação, separação e concentração para remover os minerais de ganga.

A rocha passa primeiramente por uma peneira, onde o passante vai para uma peneira e o retido passa pela britagem primária, e o passante na peneira após o britador se junta às frações passante na peneira para a próxima etapa de peneiramento. O retido desta etapa é

encaminhado para a britagem secundária, cujas partículas resultantes são peneiradas e o passante se junta ao passante da primeira peneira, onde são encaminhados para a pilha de Homogeneização. O material homogeneizado é levado para a moagem primária e posteriormente

passa por um separador magnético de baixo campo, que remove a magnetita. O material livre de magnetita passa por classificação em ciclones, onde o overflow passa por espessamento e é encaminhado para as colunas de flotação da apatita fina. O underflow é encaminhado

para espessadores e depois levado para as colunas de flotação para remoção da barita. O material livre de barita passa por classificação e espessamento para ser flotado, gerando a apatita grossa.

L

FB

A apatita entra no circuito de beneficiamento com teores entre 4 e 15% de P_2O_5 , saindo com teores por volta de 45%.

Este material é então levado para a etapa de purificação. Nesta etapa, o concentrado fosfórico reage com H_2SO_4 em um reator com temperaturas entre 70 e 100°C. Os produtos da reação são o H_3PO_4 e o $CaSO_4$. Dependendo da temperatura utilizada forma-se o $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (gesso ou fosfogesso) ou o $CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ (gipsita). O primeiro se forma a 70-80°C e o segundo a 90-110°C. O ideal é formar o primeiro, pois o segundo pode entupir as tubulações do sistema. A reação entre a rocha e o H_2SO_4 é autolimitada, devido à formação de uma camada de $CaSO_4$ nas partículas, impedindo o H_2SO_4 de atingir o núcleo das mesmas. Para isso, três medidas são tomadas: a primeira é recircular uma parte do H_3PO_4 produzido. Este composto reage previamente com a rocha, formando ~~um~~ um composto mais solúvel na solução e, portanto, mais disponível. A segunda medida é usar H_2SO_4 em concentrações mais baixas no reator para que o processo ocorra de forma gradativa. A terceira medida é usar um outro tanque após o primeiro reator com adição de H_2SO_4 concentrado, aumentando assim a eficiência de produção do H_3PO_4 . A mistura de $CaSO_4$ e H_3PO_4 passa por um filtro, que retém as partículas precipitadas de $CaSO_4$ e libera um filtrado rico em H_3PO_4 . Este filtrado é levado a um separador, onde as partículas sólidas são encaminhadas para a comercialização como fertilizante na concentração de 60%

L

13

de P_2O_5 . Este concentrado ainda tem algumas impurezas como ácido fluorídrico, fluoroapatita e outros traços, mas para fins de utilização como fertilizante não necessita de nenhuma etapa de pré-tratamento ou purificação a mais. A parte líquida do separador é evaporada até certo grau em um evaporador, p/ concentrar o H_3PO_4 e é então encaminhado para etapas de remoção do HF e de outros compostos indesejados para ser comercializado no grau alimentício e veterinário.

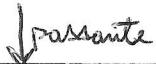
Fluxograma:

Rocha Fosfática

Run of Mine



Gralha $\xrightarrow{\text{Retido}}$ Britagem Primária



Peneira $\xleftarrow{\text{passante}}$ Peneira

↓ passante $\xrightarrow{\text{Retido}}$ Britagem Secundária

Homogeneização $\xleftarrow{\text{passante}}$ Peneira



Moagem Primária



Separação Magnética \rightarrow Magnetita

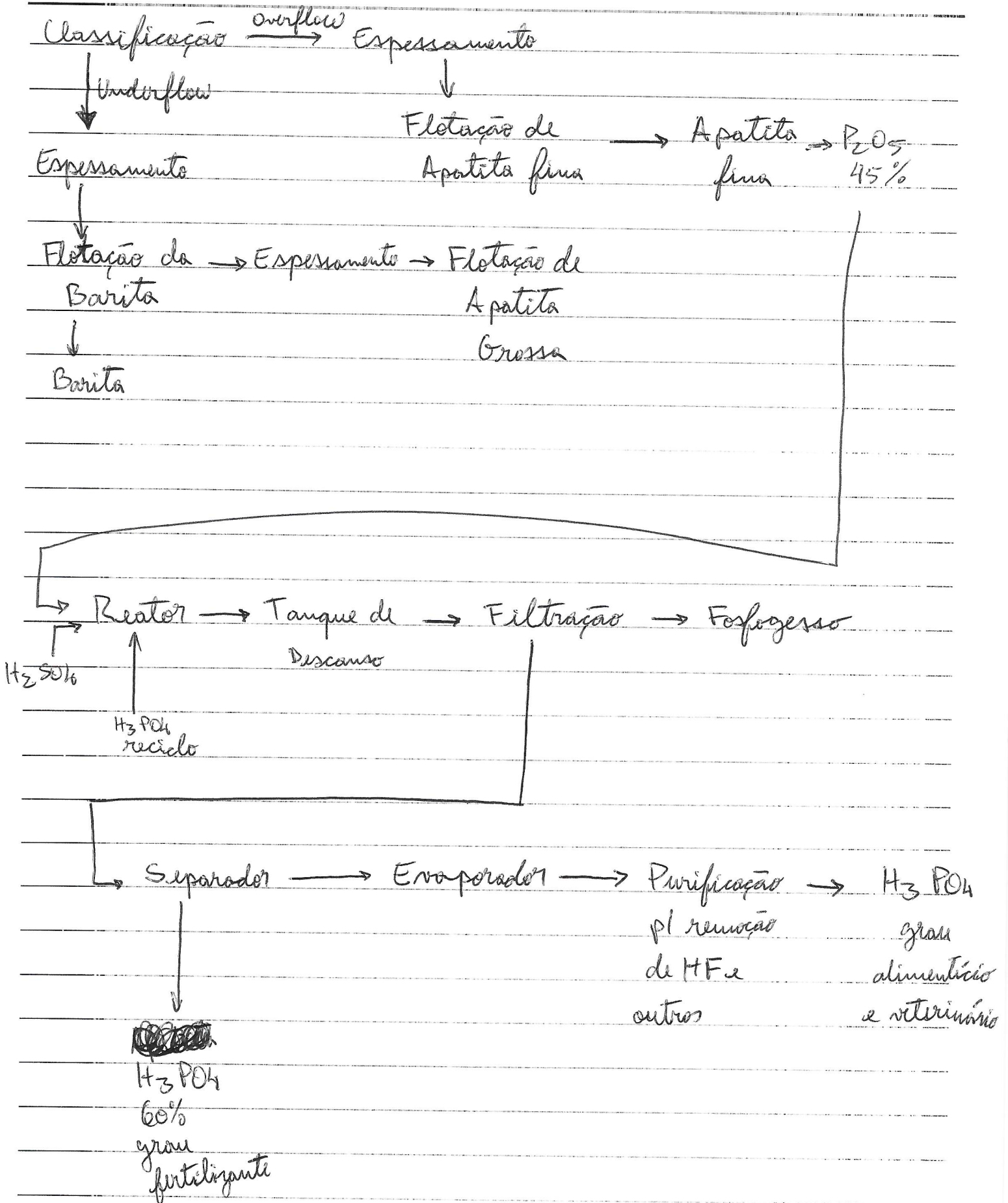


Moagem Secundária ú ú ú ú ú ú ú ú ú ú \rightarrow Classificação \rightarrow Contínuas

na próxima
folha

L

JP



Tema 3 : Mineralogia extrativa3) a) Rota Hidrometalúrgica x Rota Pirometalúrgica

A rota pirometalúrgica consiste em submeter o concentrado mineral a elevadas temperaturas para reagir com determinadas substâncias e formar o metal na forma pura. Os dois processos pirometalúrgicos mais usados são a redução carbotérmica e a ustulação.

A redução carbotérmica utiliza carbono para reagir com o concentrado mineral a elevadas temperaturas, de acordo com a reação a seguir:



A ustulação é mais usada em sulfetos, ~~cuja~~ cuja reação com o carbono não é termodinamicamente favorável. O reagente utilizado é o O_2 , formando o metal na forma pura e SO_2 .

Já na rota hidrometalúrgica, as reações são todas realizadas em meio líquido, geralmente aquoso. Geralmente é realizada em uma sequência de etapas até a obtenção do metal na forma de íon, purificado, com teores muito baixos de impureza. As principais etapas hidrometalúrgicas são a lixiviação e a extração por solventes (líquido-líquido).

A lixiviação consiste no contato dos concentrados minerais sólidos com um agente lixivante em solução aquosa. O agente

L

D

lixiviante pode ser a própria água, ou um ácido, ou uma ~~base~~ base ou um sal. Agentes ácidos costumam ser mais caros e exigir reatores com material mais caro, devido ao potencial corrosivo desses compostos, principalmente em alta pressão e alta temperatura. Já agentes básicos costumam ser mais baratos e menos corrosivos. No entanto, devido à alta reatividade, os agentes ácidos costumam ter maior eficiência de lixiviação.

Exemplos de aplicação são o H_2SO_4 na lixiviação de cobre e níquel. ~~Entre~~ Dentre os agentes lixiviantes salinos, destaca-se o $NaCN$, aplicado na extração do ouro. A extração por solventes costuma ser a etapa subsequente à lixiviação. A solução lixiviada é submetida à mistura em contra corrente com uma fase orgânica, que é responsável por capturar seletivamente o metal de interesse ou remover os metais indesejados. Geralmente é realizada em 4 etapas: extração, lavagem, reextração e recuperação do solvente orgânico. O solvente orgânico contém o extratante, o diluente e às vezes um agente modificador, responsáveis por capturar o metal da solução aquosa, reduzir a viscosidade da fase orgânica e ajustar fatores como a seletividade do extratante e a imiscibilidade entre as fases aquosa e orgânica, respectivamente.

Na extração, a fase orgânica captura o metal de interesse. O extrato é lavado com solução aquosa para remoção de impurezas e o refinado é recirculado na extração. A solução orgânica lavada é levada para a reextração, onde o metal é capturado por uma fase aquosa, que fica rica no metal de

L

58

interesse. A fase aquosa é encaminhada para a recuperação de suas propriedades e posteriormente recirculada na etapa de extração.

Dito isso, dentre as principais diferenças entre a rota hidrometalúrgica e a pirometalúrgica, destacam-se:

- Rota pirometalúrgica é mais barata, menos complexa, porém exige temperaturas elevadas e emite grande quantidade de gases poluentes ~~da~~^{na} atmosfera. Processos de tratamento dos gases são necessários para que não haja prejuízo ~~a~~ ao meio ambiente e à vida humana.
- Rota hidrometalúrgica é muito menos poluente, podendo utilizar temperaturas mais baixas para recuperar os metais, porém ~~exige~~ exige equipamentos mais complexos e insumos mais caros. Além disso gera resíduos sólidos que podem gerar impacto ambiental, a exemplo dos rejeitos de cianetação do ouro, exigindo maior controle no acondicionamento dos resíduos.
- Rota pirometalúrgica obtém o metal na forma pura, enquanto que a hidrometalúrgica obtém os metais dissolvidos em solução aquosa, necessitando de etapas eletrometalúrgicas como a eletrorecuperação e o eletrorefino para obtenção do elemento na forma metálica.

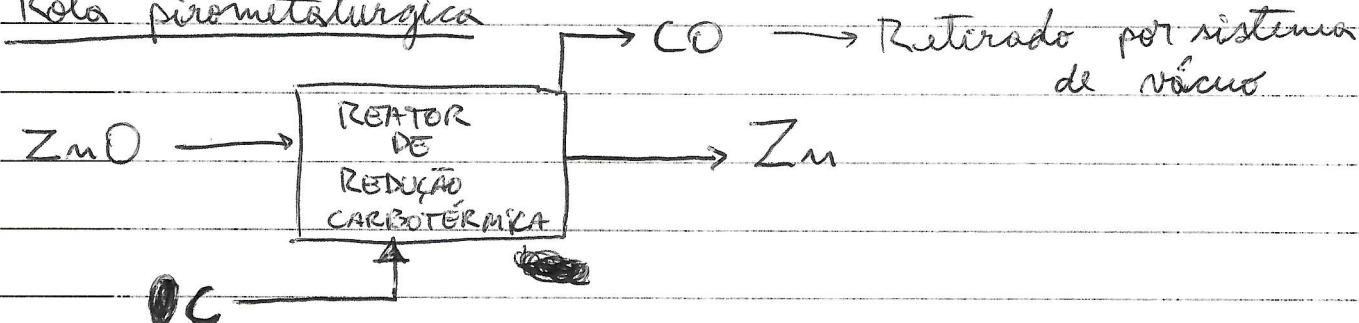
R

10

Tema 3: Mineralogia Extrativa

3) b) Zn a partir de ZnO

Rota pirometalúrgica

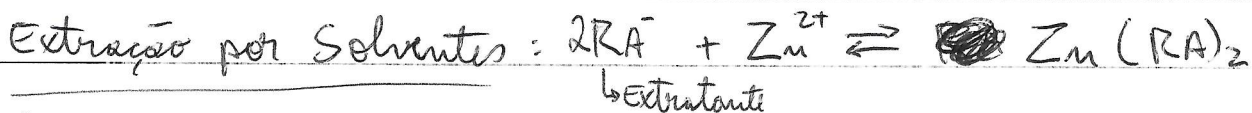
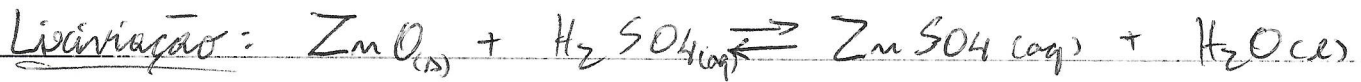
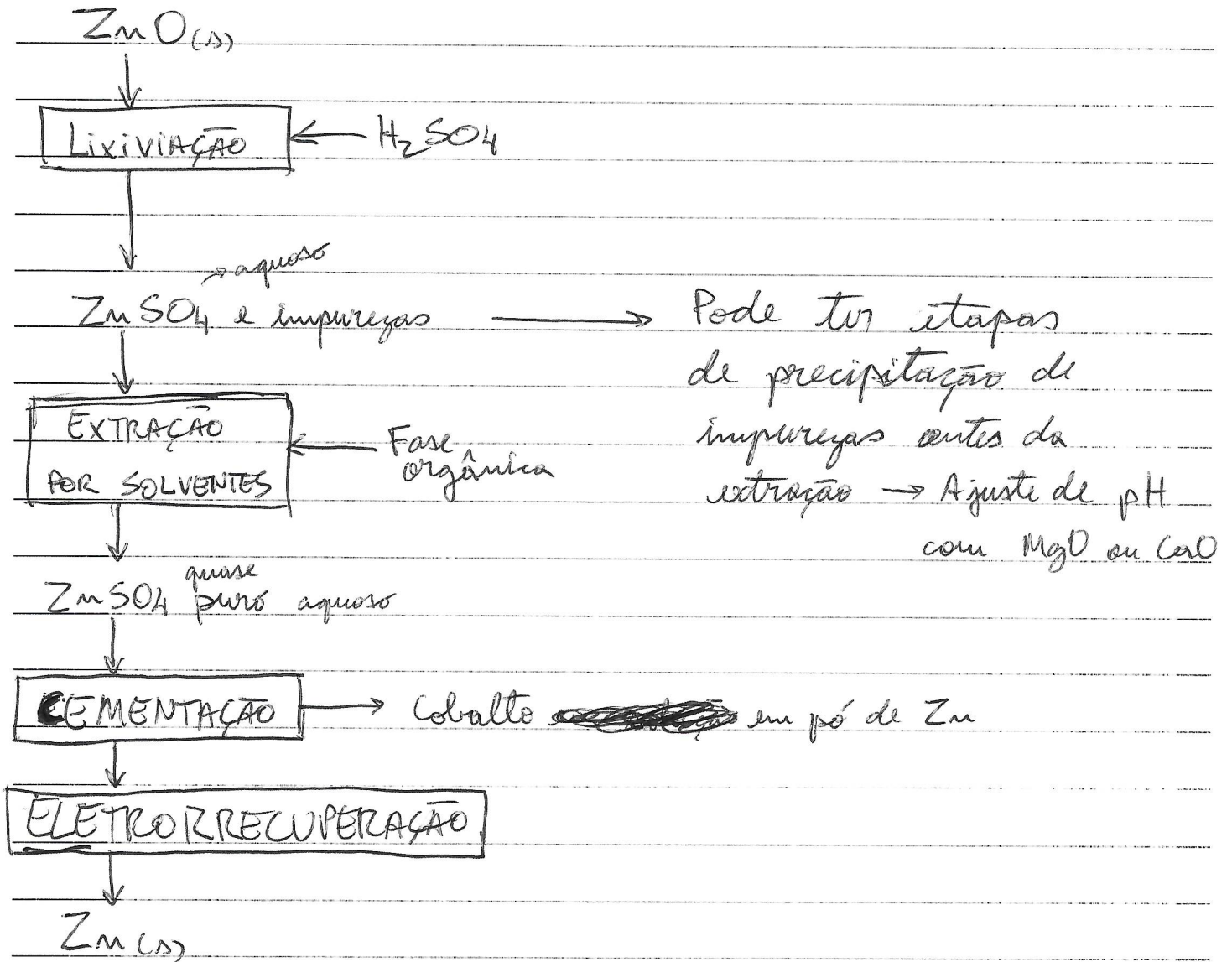


→ A reação é endotérmica, o que significa que o aumento da temperatura trabalha a favor da velocidade da reação no sentido de produção do Zn.

Outra forma de favorecer a produção do Zn é reduzir a concentração de CO no reator a partir de um sistema de vácuo para remover o gás.

Logo, a produção do Zn via rota carbotérmica é termodinamicamente favorecida por temperaturas elevadas e cineticamente favorecida pela redução da concentração de CO no reator.

Rota Hidrometalúrgica



↳ Esta operação precisa ser realizada em condições de pH ideal, visto que neste pH o solvente orgânico terá maior seletividade e maior rendimento de captura do metal.

[Handwritten signatures]

Na etapa de reextração, utiliza-se um pH fora da faixa de ação do extratante da fase orgânica para que ele libere o metal e este vá para a fase aquosa.

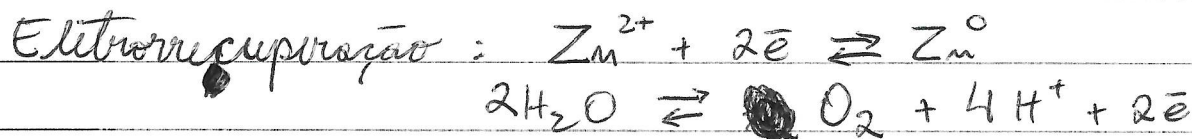
Cimentação: ~~Co~~ Cobalto é removido da solução

↳ Atrapalha no processo de eletrorecuperação do Zn, pois a redução do cobalto é favorecida em relação à do zinco

$$E_{\text{red}}^{\circ} \text{Co} = -0,28 \text{ V}$$

$$E_{\text{red}}^{\circ} \text{Zn} = -0,74 \text{ V}$$

Cobalto é depositado em pó de Zn p/ purificar a solução de ZnSO_4 .



O Zn precisa que toda impureza seja removida para que não ocorra cod deposição de outros metais durante a etapa de eletrorecuperação. Seu potencial de redução é baixo, o que o coloca atrás da fila de metais como Cobre, Níquel, Cobalto e outros.

Para que a reação de redução do Zn ocorra, o potencial

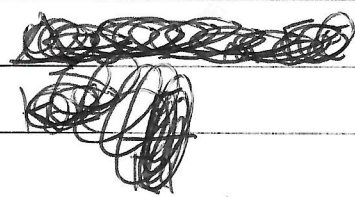
Handwritten signature

aplicado na etapa não só deve ser igual ao potencial ~~potencial~~ de equilíbrio entre as reações de redução do Zn e oxidação do oxigênio da água, mais sim consideravelmente maior do que este, devido aos sobrepotenciais ~~de~~ necessários para a passagem dos elétrons de um eletrodo para outro, além das resistências associadas à difusão do Zn até o eletrodo e à reação de redução, além da resistividade da solução.

Logo, para ser termodinamicamente favorecida, o potencial deve ser:

$$E = E_{red}^{\circ} Zn + E_{ox}^{\circ} H_2O + \eta_{cat} + \eta_{an} + \sum iR$$

Potenciais Padrão dos elementos
Sobrepotenciais catódico e anódico
Resistência relacionada à passagem dos e nos fios e conexões e à resistividade da solução

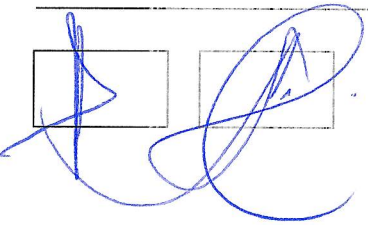


$$K = \exp\left(\frac{-\Delta G}{RT}\right)$$

$$\Delta G = -nFE$$

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln K$$

→ Quanto maior o E, ~~mais~~ mais negativo é o ΔG, favorecendo termodinamicamente a reação de redução do Zn.



Porém, há que se tomar cuidado, pois em certo potencial a reação de evolução do H₂ é predominante, reduzindo a formação de Zn.