

**Aula 9 –
Metais. Minérios.
Processos de Extração.
Aluminotermia.**



Desde tempos imemoriais, o homem percebeu a importância e o valor dos **metais**.



Instrumentos humanos primitivo



Moedas romanas

Minérios –

São rochas e minerais de onde o homem obtém materiais úteis

- . Metálicos, como minérios de ouro, ferro e cobre
- . Não Metálicos, como enxofre, argila, etc.

Minérios contêm **minerais de interesse**, misturado a impurezas (cascalho, outros minerais, etc.).

A **separação de minerais** exige que haja uma diferença física ou físico-química entre o mineral de interesse e os demais e pode ser fácil ou muito complexa, dependendo do minério.

Duas propriedades físicas são as mais utilizadas na separação ou concentração de minerais: diferença de **densidade** e diferença de **susceptibilidade magnética** (quando submetidos a um campo magnético (natural ou induzido): **comportamento ferromagnético** (forte atração), **paramagnético** (média e fraca atração) e **diamagnético** (nenhuma atração). Essa separação magnética é utilizada na separação de minérios de ferro.

Conteúdo

Metais

Minérios e minerais

Extração

Redução

Diagramas de Ellingham



Recursos Minerais -

Substâncias naturais formadas por processos geológicos que, ocorrendo na crosta terrestre com uma concentração superior à média, podem ser economicamente exploráveis (jazidas minerais).



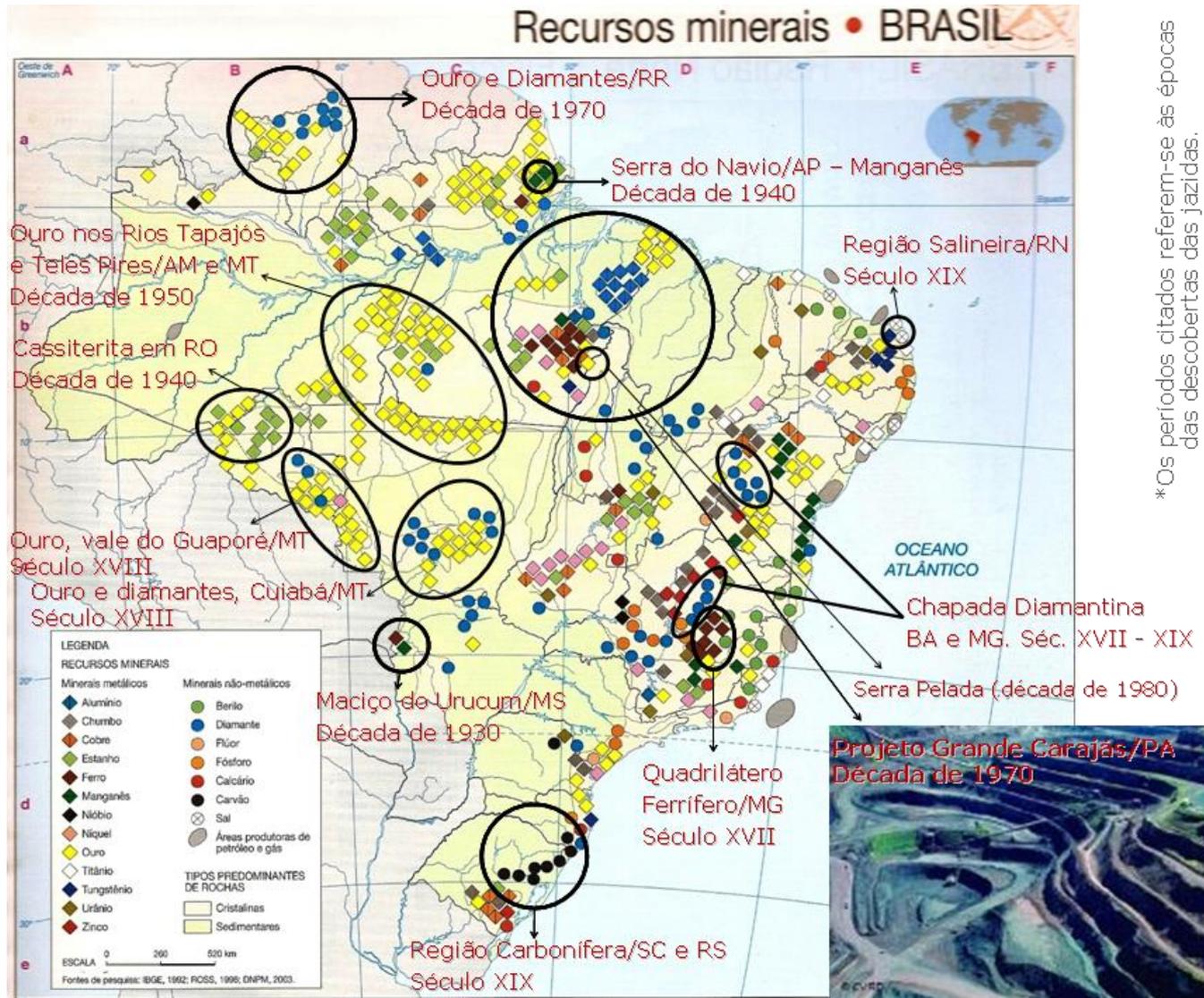
Mina de sal-gema (NaCl) na Região do Algarve subterrânea



Mina de cobre e ouro na Espanha a céu aberto

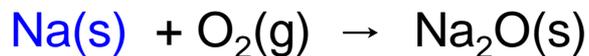
São bastante relevantes os recursos minerais brasileiros:

Grandes Projetos Mineralógicos do Brasil

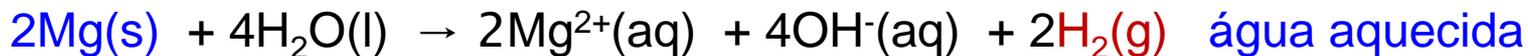
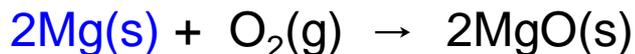


*Os períodos citados referem-se às épocas das descobertas das jazidas.

Alguns metais são muito reativos e não aparecem no estado nativo (estado de oxidação zero):



Reatividade frente ao oxigênio e à umidade



magnésio



sódio em água



armazenamento em querosene

Outros metais, ao contrário, são menos reativos e são encontrados no estado nativo na Natureza.



prata



Ouro



Cobre



platina



níquel



Daí a diferença de seus usos, baseado em suas propriedades:



Na maioria dos casos são usadas **LIGAS METÁLICAS**



Custo médio de produção de moedas
EM CENTAVOS

Custam mais do que valem



Valem mais do que custam



Minérios



Mineração de ferro

Bauxita, Al_2O_3



Minerais

Hematita, Fe_2O_3

Magnetita, Fe_3O_4



Garnierita,
 $(\text{Mg}, \text{Ni})_6(\text{Si}_4\text{O}_{10})$

Cinábrio, HgS



Minerais

Hematita, Fe_2O_3



Magnetita, Fe_3O_4



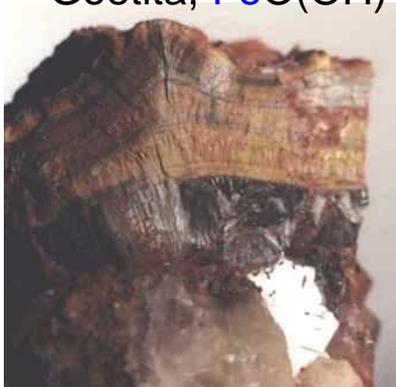
Carbonatos
Calcita, CaCO_3



Pirita, FeS_2



Hidr3xidos
Goetita, $\text{FeO}(\text{OH})$



Gibbsite, $\text{Al}(\text{OH})_3$

Minerais contendo enxofre e metais



Sulfetos

galena

cinábrio

pirita

esfalerita

Obtenção de Metais

São bastante variados os métodos de obtenção de metais:

SEPARAÇÃO MECÂNICA

Metal inerte - encontrado na **forma nativa**

Ex.: cobre, prata, ouro

Cobre nativo



DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA

Compostos que se decompõem por aquecimento

Ex.: mercúrio $\text{HgO} \xrightarrow{\Delta} \text{Hg} + \frac{1}{2} \text{O}_2$

REDUÇÃO QUÍMICA OU ELETROQUÍMICA

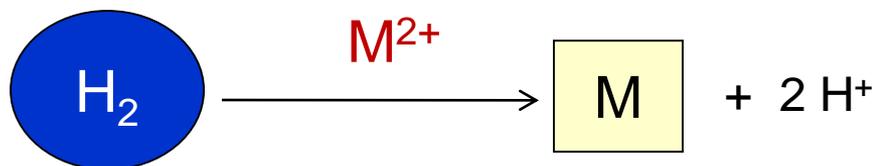


Os elétrons podem provir de um processo de **eletrólise** ou de uma reação com um **reduzidor**.

Obtenção de metais: **Redução química**

Antigamente...

Redução: transformação de um minério (metal na forma de cátions) para a sua forma metálica.



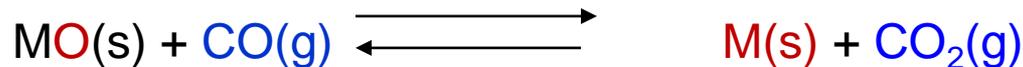
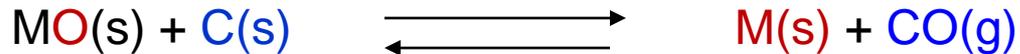
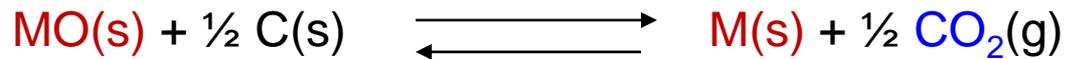
Um grande número de processos industriais de obtenção de metais pertencem a este grupo.

✓ **CARBONO COMO REDUTOR**

- ✓ Baixo custo e disponibilidade de coque
- ✓ Desvantagem: temperatura elevada

Redução de óxidos metálicos

Na extração de um metal a partir do seu **óxido**:



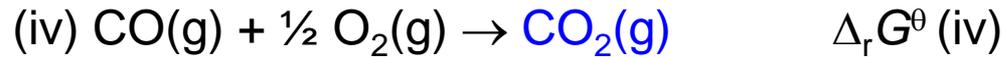
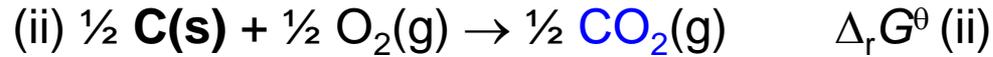
- condição: equilíbrio deslocado para a direita.

M = cátion metálico divalente

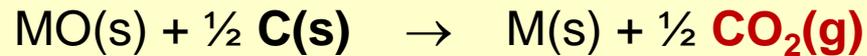
É frequentemente utilizado o **carvão** como agente redutor.

- a redução do óxido metálico depende da competição entre o cátion (**M**) e o carbono pelo oxigênio.

Esses equilíbrios podem ser discutidos em termos de **energia livre**:

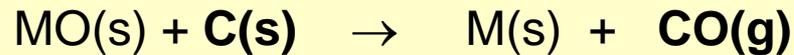


1



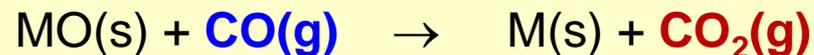
$$\Delta_r G^\theta = \Delta_r G^\theta (ii) - \Delta_r G^\theta (i)$$

2



$$\Delta_r G^\theta = \Delta_r G^\theta (iii) - \Delta_r G^\theta (i)$$

3



$$\Delta_r G^\theta = \Delta_r G^\theta (iv) - \Delta_r G^\theta (i)$$

Alto-Forno, na Siderurgia

Há inúmeras reações ocorrendo.

Preponderam as reações termodinamicamente mais favoráveis, em cada segmento do forno (em que está a determinada temperatura).

Para entender melhor o processo, usa-se o chamado **Diagrama de Ellingham**.

Esse diagrama correlaciona as **energias livres** de oxidação do metal ao seu respectivo óxido com a **temperatura**. Comparando-se cada curva com aquelas de **oxidação do carvão a CO ou CO₂** pode-se prever se o óxido será reduzido pelo carvão, a partir de que temperatura.

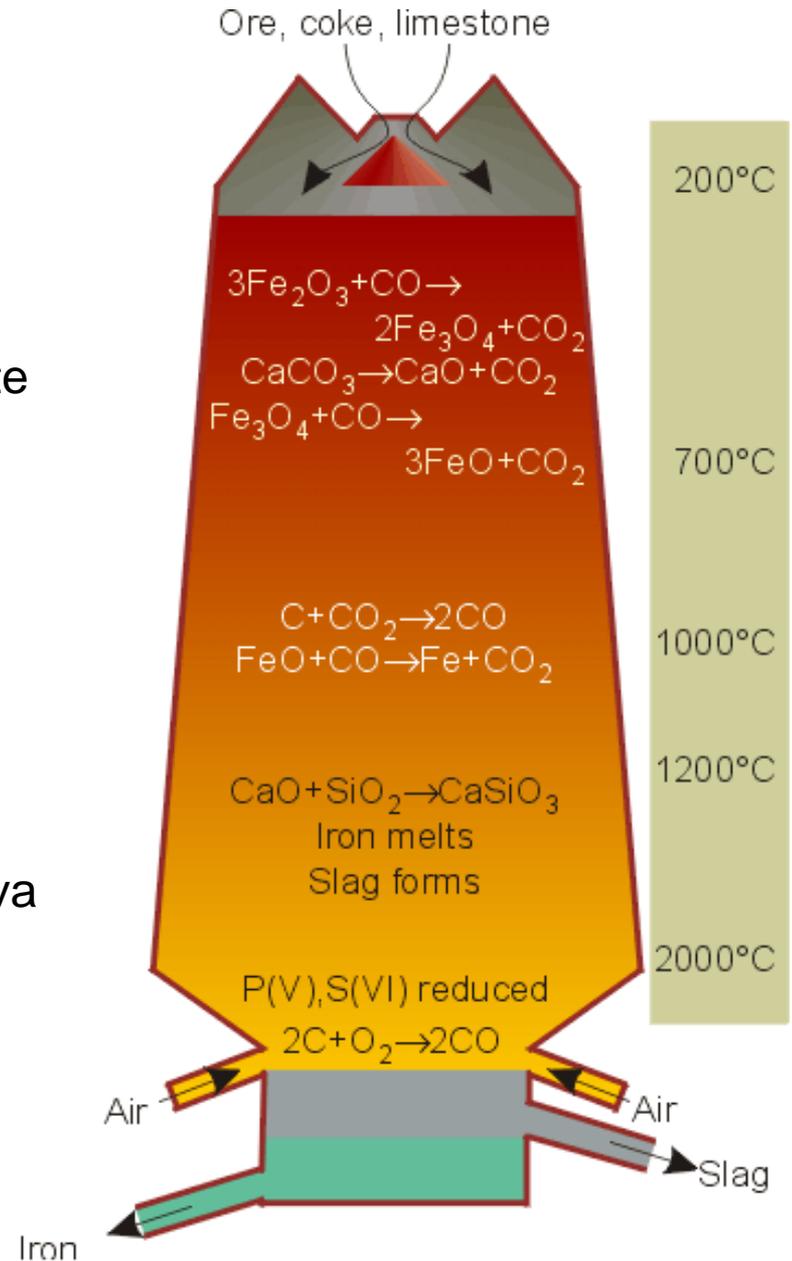


Diagrama de Ellingham

São curvas de **energia livre em função da temperatura**, para a **formação de óxidos metálicos e não-metálicos**

Lembrando... $\Delta_r G^\theta = -RT \ln K$

A relação entre constante de equilíbrio e variação da energia livre de Gibbs:

$$\Delta G^\theta = \Delta H^\theta - T \Delta S^\theta = -RT \ln K$$

Energia livre de Gibbs, temperatura e entropia:

$$d\Delta_r G^\theta / dt = - \Delta_r S^\theta$$

$$\Delta G^\theta = \Delta H^\theta - T \Delta S^\theta$$

Um **valor negativo de $\Delta_r G^\theta$** corresponde a uma **$K > 1$**

Entropia e os estados da matéria:

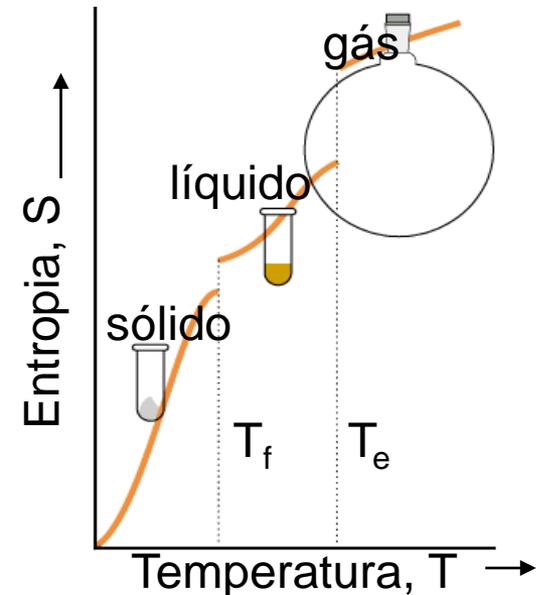
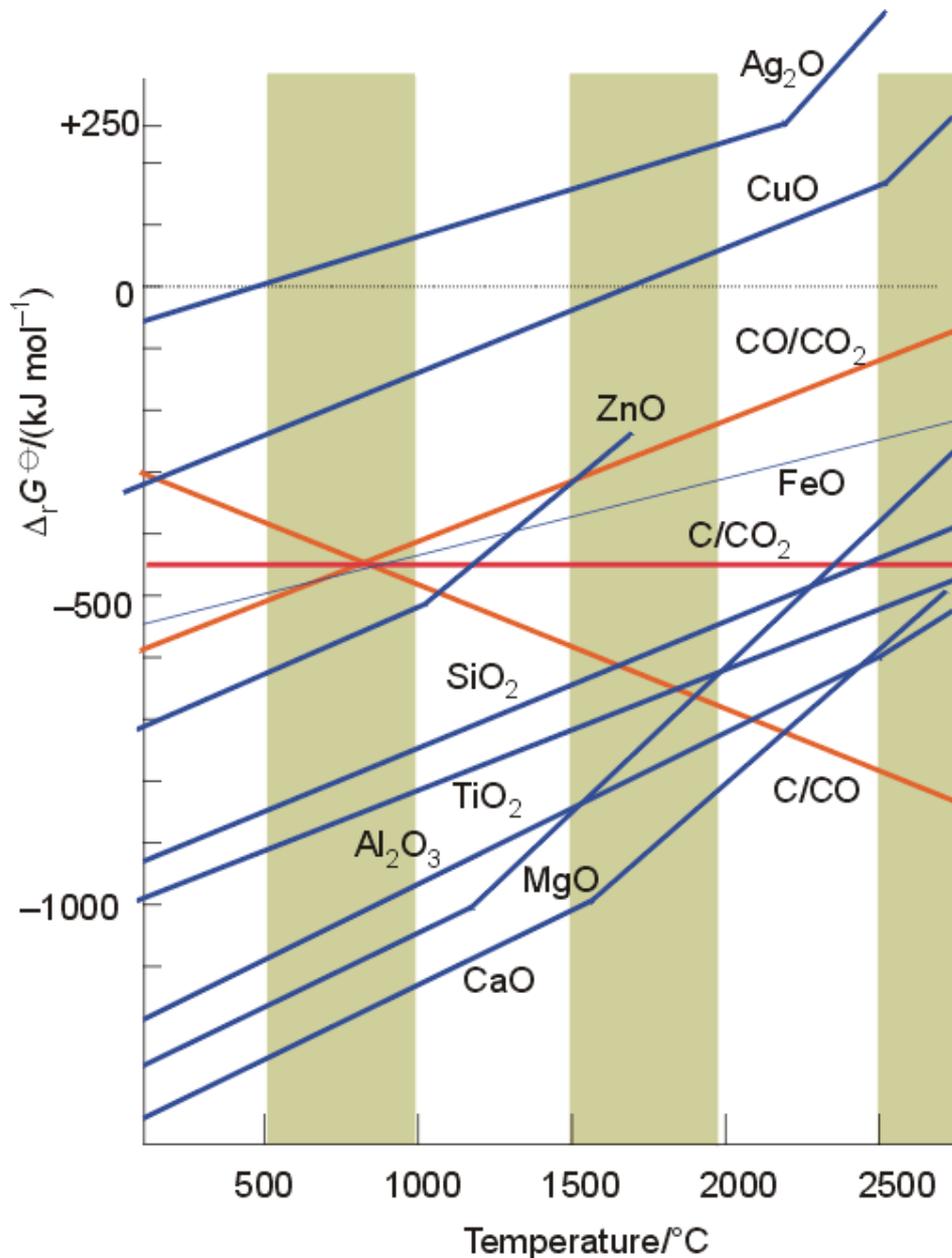


Diagrama de Ellingham



O diagrama de Ellingham permite prever a possibilidade termodinâmica de obtenção dos metais, a partir dos respectivos óxidos, por *decomposição térmica* ou por *redução química*.

Em uma dada temperatura, um determinado redutor poderá **remover o oxigênio** de qualquer óxido que se encontre acima dele no diagrama, pois a sua combinação com o oxigênio **produz um óxido mais estável**.

Tipos de curvas no Diagrama de Ellingham:

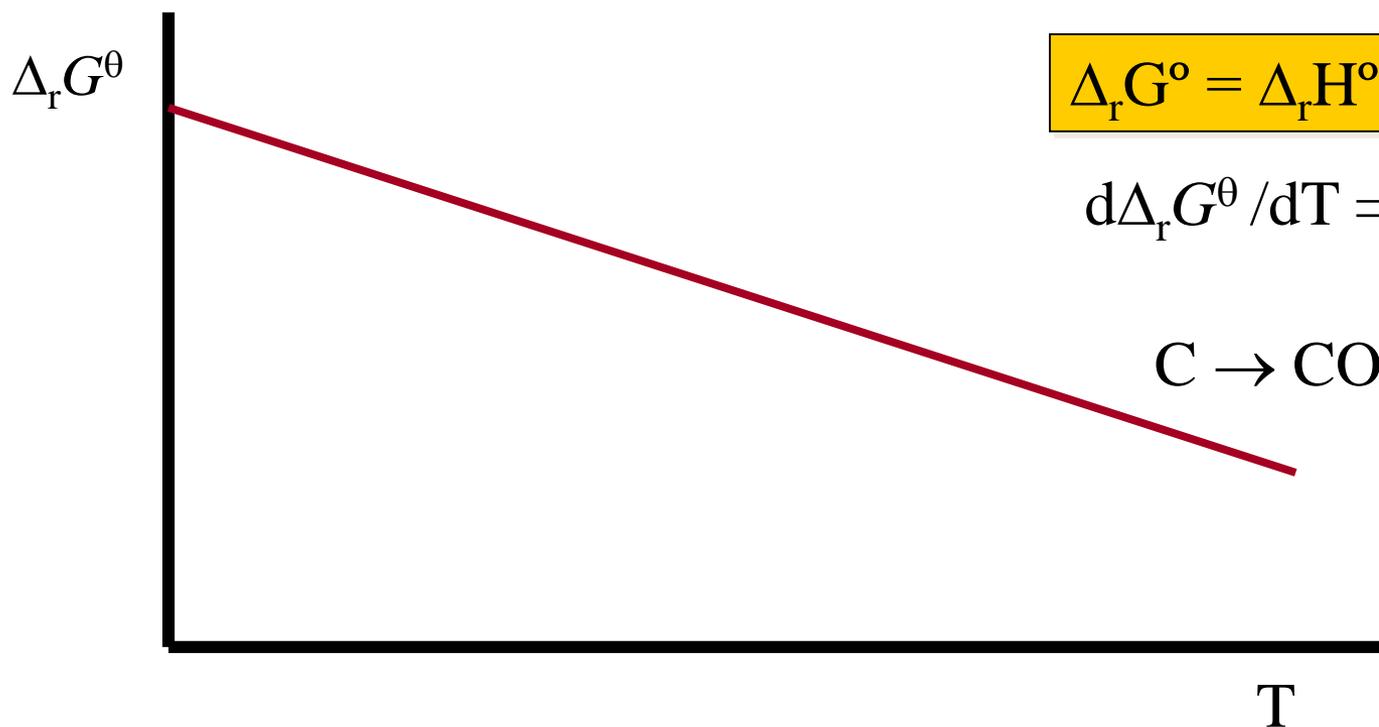


$\frac{1}{2}$ mol de gás $\text{O}_2 \rightarrow 1$ mol de gás CO

\downarrow
 $\Delta S_{\text{reação}} > 0.$



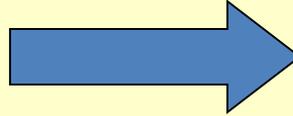
$\Delta_r G^\theta$ diminui rapidamente com a temperatura.





$\frac{1}{2}$ mol de gás $\text{O}_2 \rightarrow \frac{1}{2}$ mol de gás CO_2

$\Delta S_{\text{reação}}$ pequena



$\Delta_r G^\theta (T) \sim \text{cte.}$





3/2 mol de gás $\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow$ 1 mol de gás CO_2

↓
 $\Delta S_{\text{reação}} < 0$



$\Delta_r G^\theta$ aumenta rapidamente com a temperatura.

$$\Delta_r G^\theta = \Delta_r H^\theta - T \Delta_r S^\theta$$

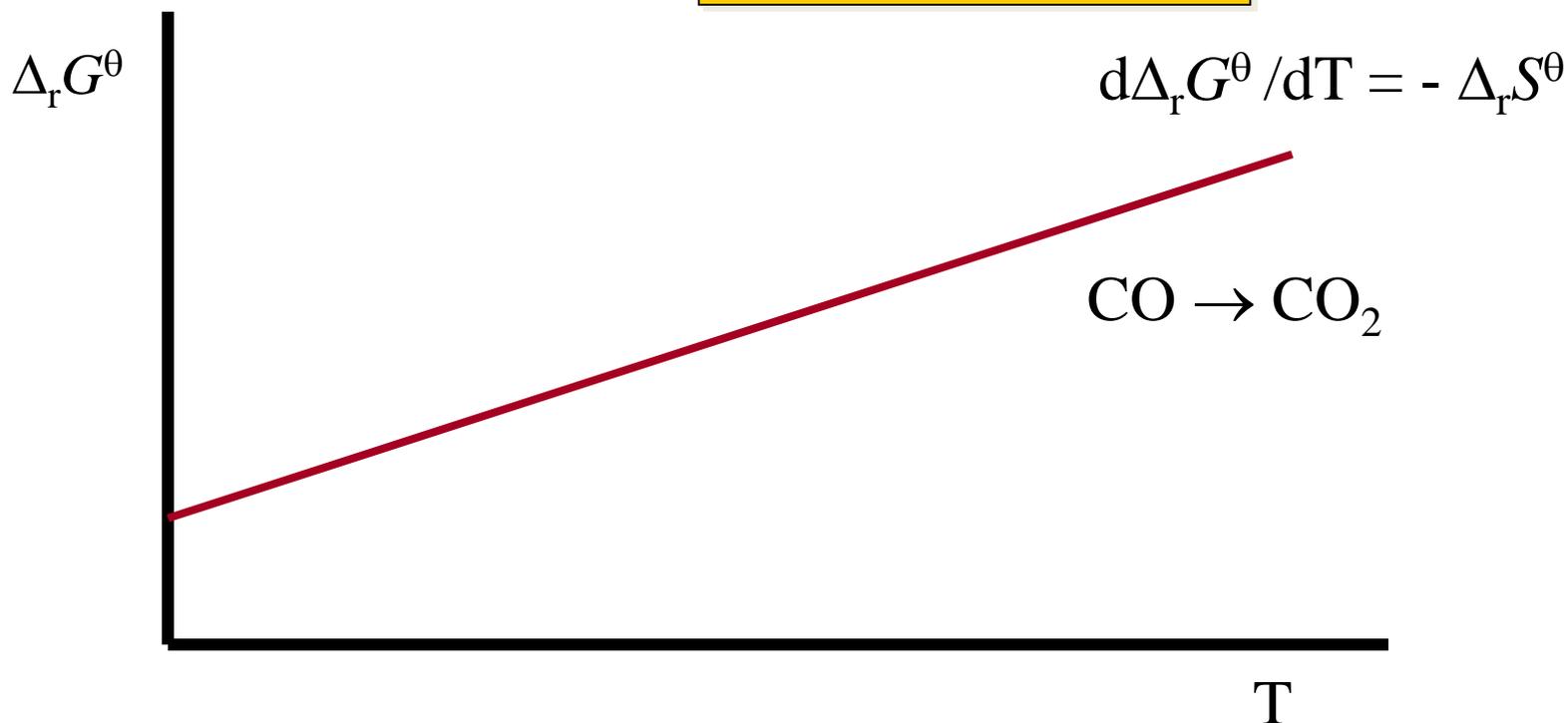
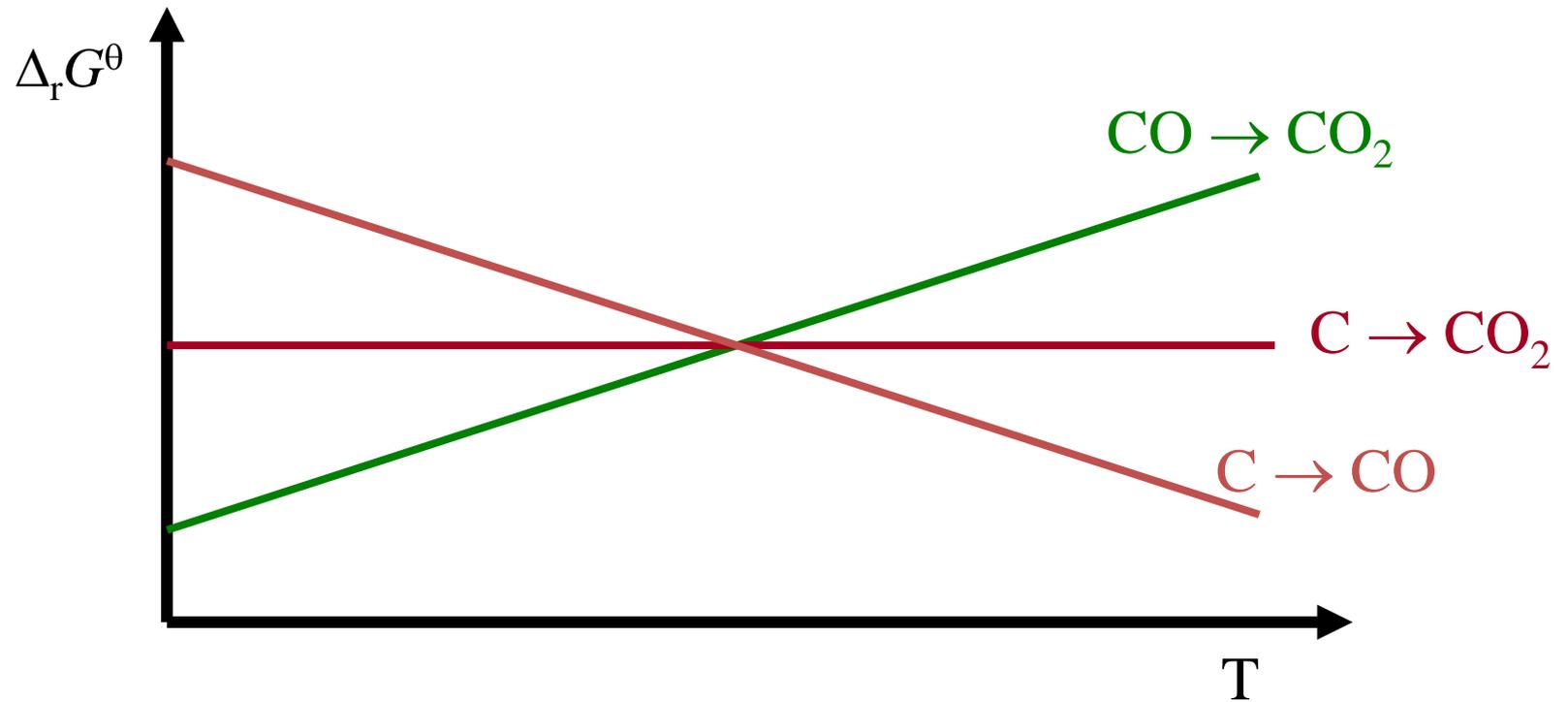


Diagrama de Ellingham

Considerando as três possibilidades:



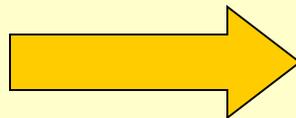
Para a reação (d)



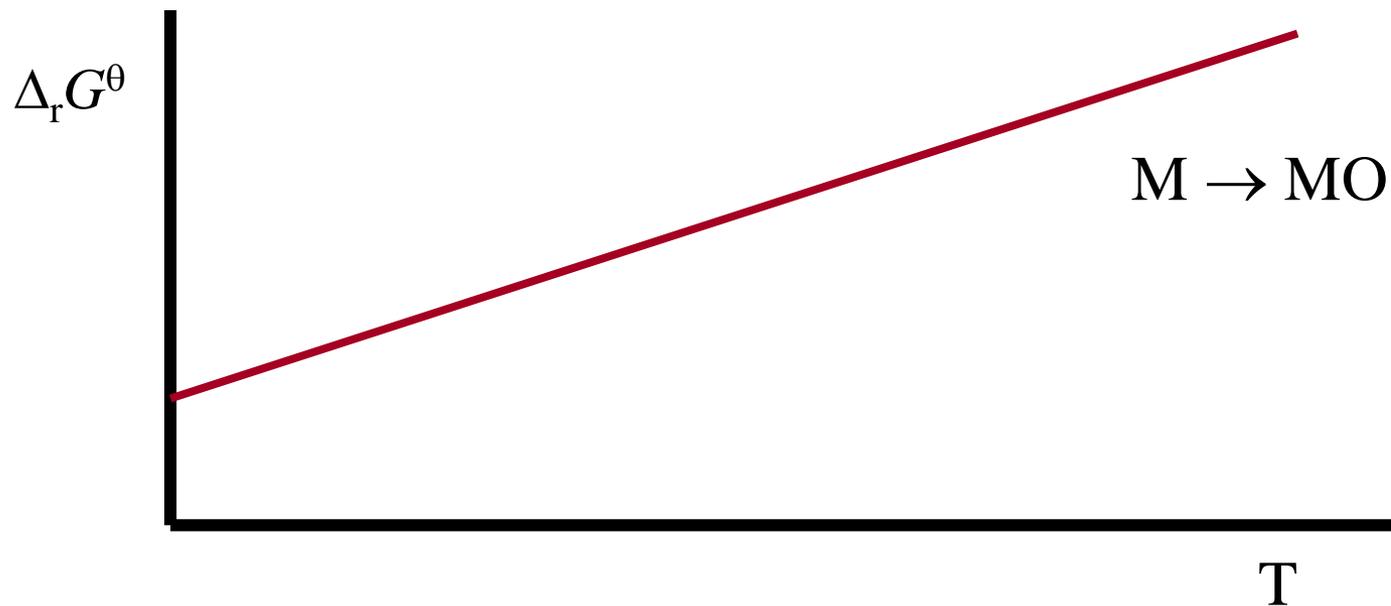
$\Delta_r G^\theta$ indica a afinidade do metal específico pelo oxigênio.

$\frac{1}{2}$ mol de gás $O_2 \rightarrow 0$ mol de gás

↓
 $\Delta S_{\text{reação}} < 0$

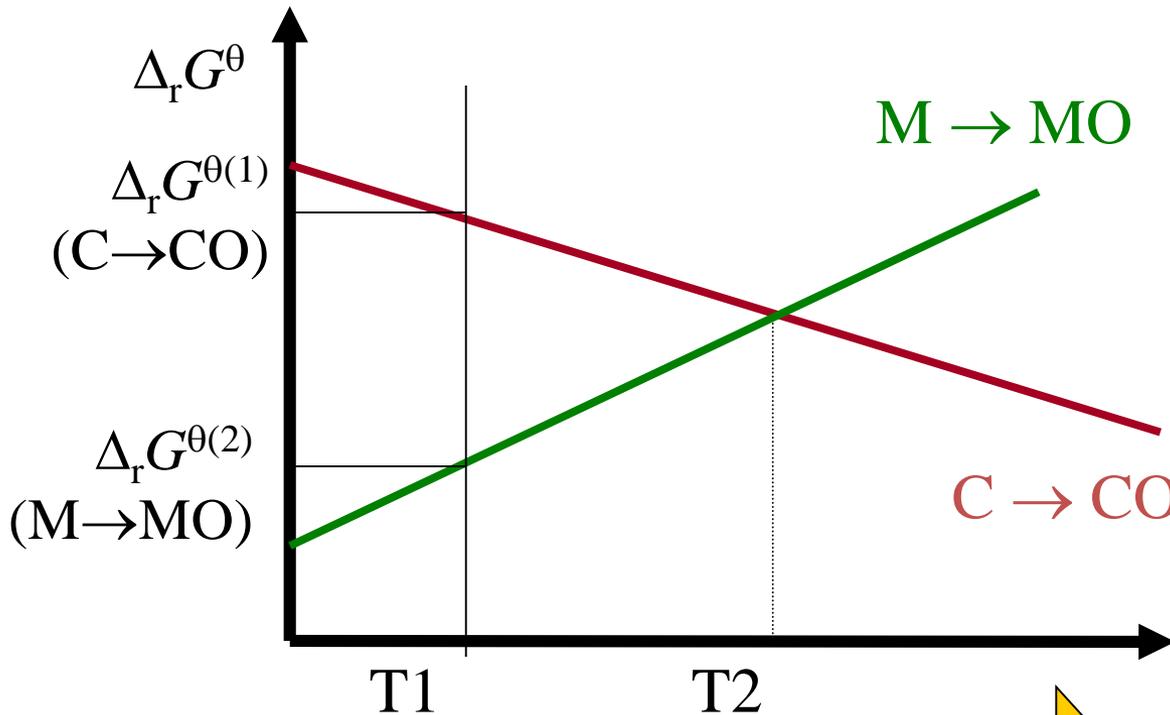


$\Delta_r G^\theta$ aumenta rapidamente com a temperatura.



O Diagrama de Ellingham

Em que condições $C \rightarrow CO$ pode reduzir $MO \rightarrow M$?

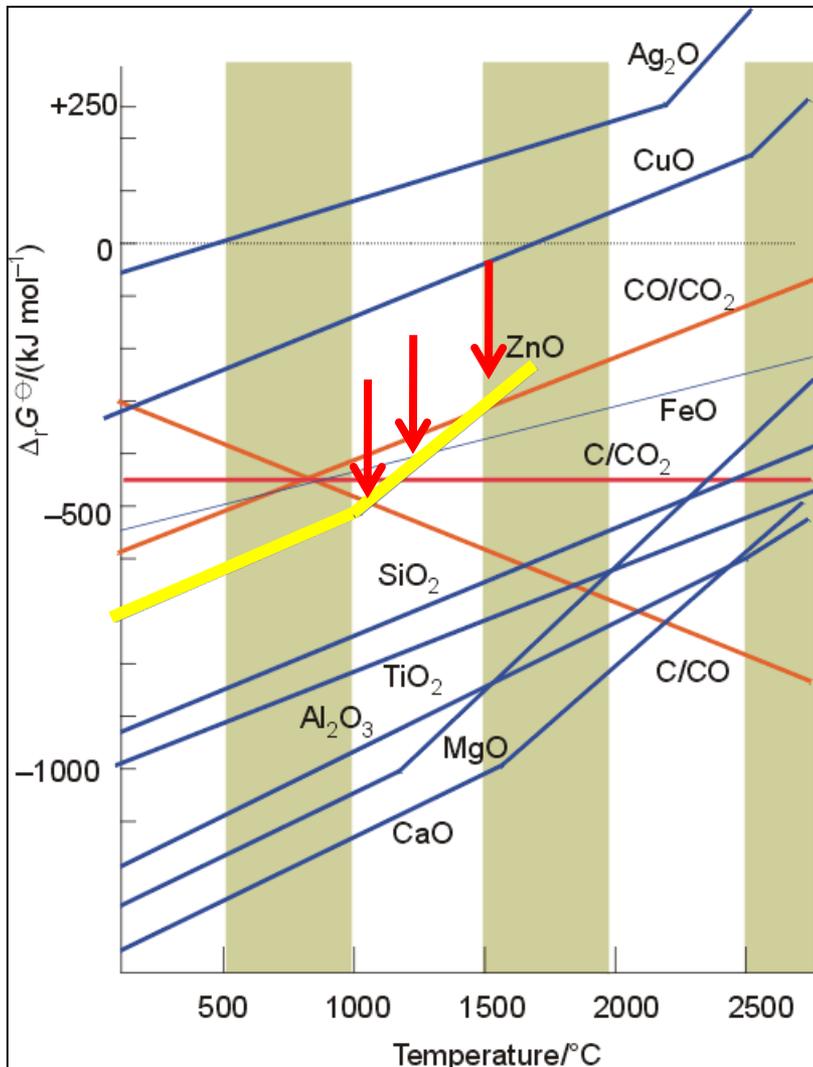


a redução do óxido metálico pelo C é espontânea em temperaturas mais altas que o ponto de intersecção das duas linhas ($T2$).

$$\Delta_r G^\circ(C, CO) - \Delta_r G^\circ(M_xO, M) < 0$$



Usando o Diagrama de Ellingham



Qual a temperatura mais baixa na qual ZnO pode ser reduzido a zinco metálico pelo carbono? Qual a reação global nessa temperatura?

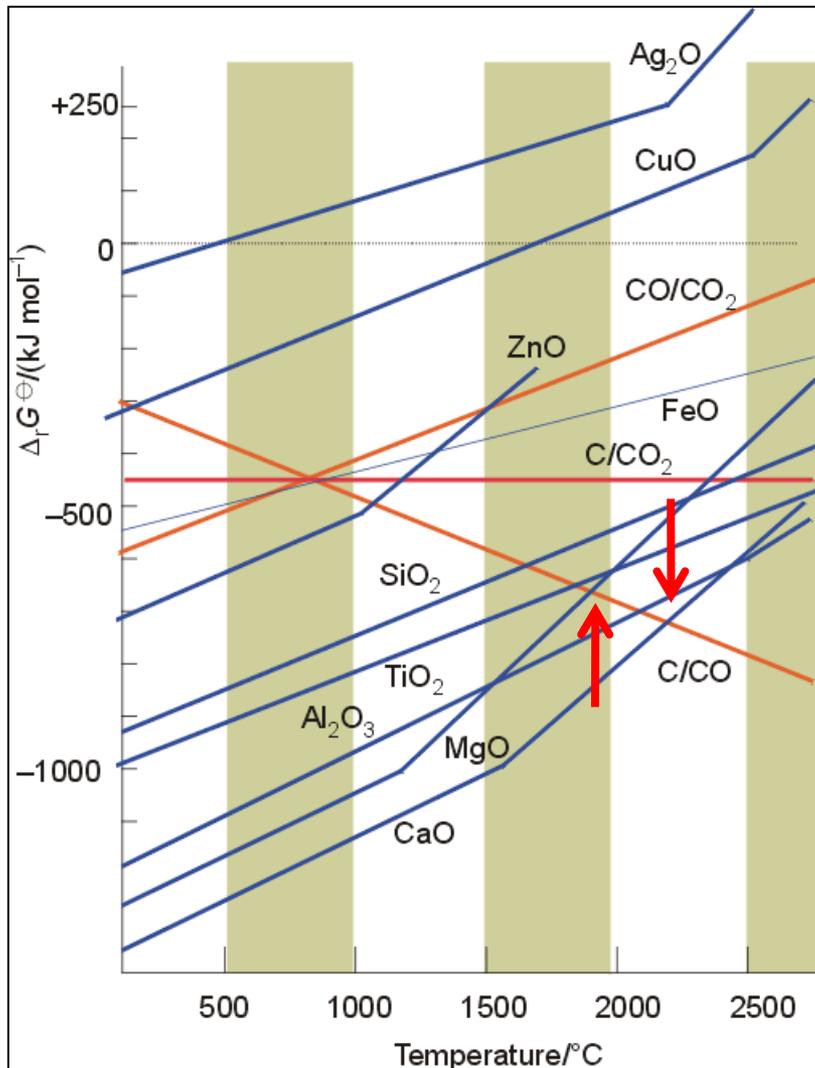
1500 $^\circ\text{C}$, considerando CO/CO_2

1250 $^\circ\text{C}$, considerando C/CO_2

1100 $^\circ\text{C}$, considerando C/CO



Usando o Diagrama de Ellingham



Qual óxido poderia ser reduzido por C a temperaturas mais baixas: CaO ou MgO? Quais as reações globais em cada caso?

MgO, $T = 1900^\circ\text{C}$, por C/CO

CaO, $T = 2200^\circ\text{C}$, por C/CO

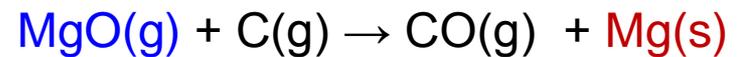
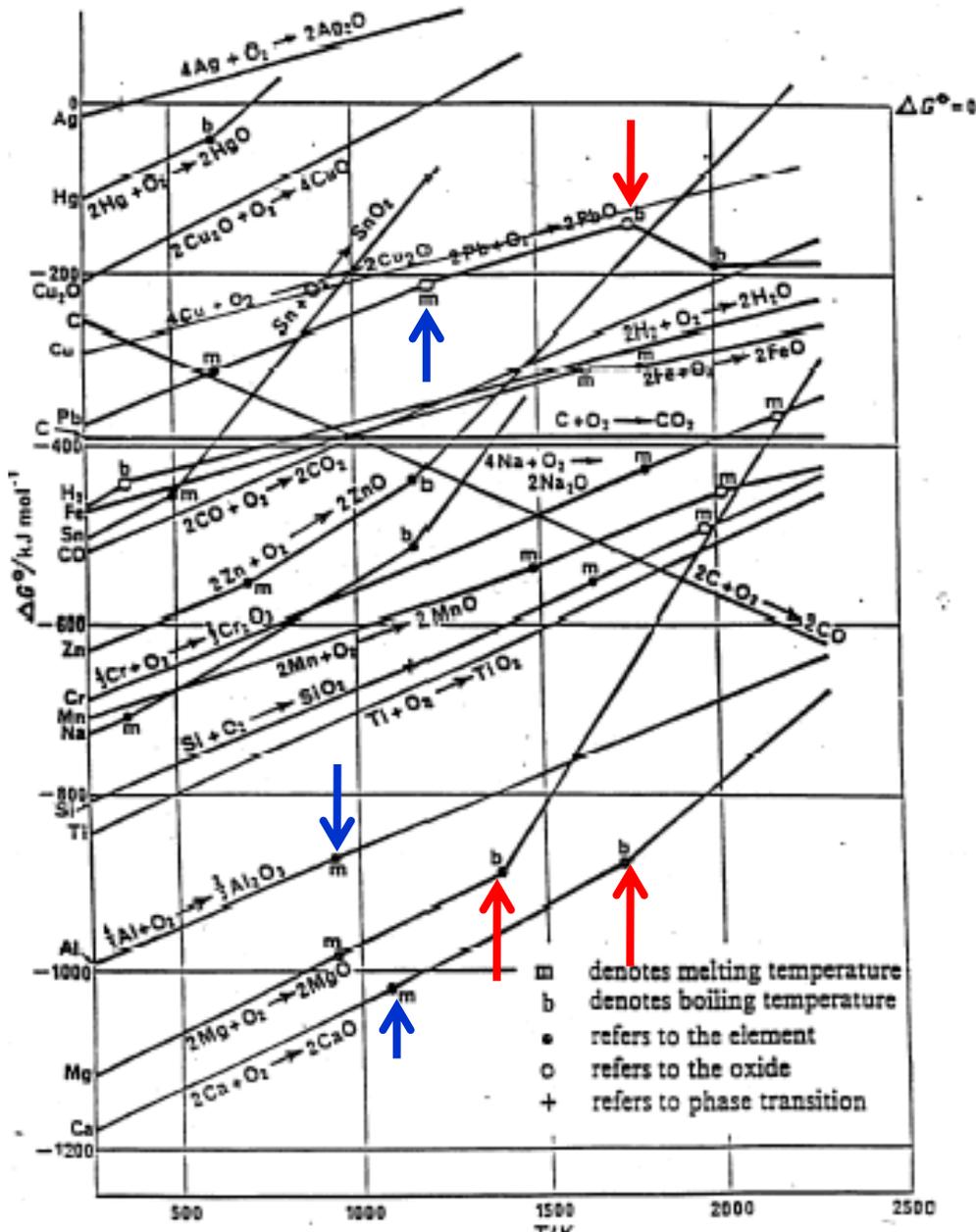


Diagrama de Ellingham

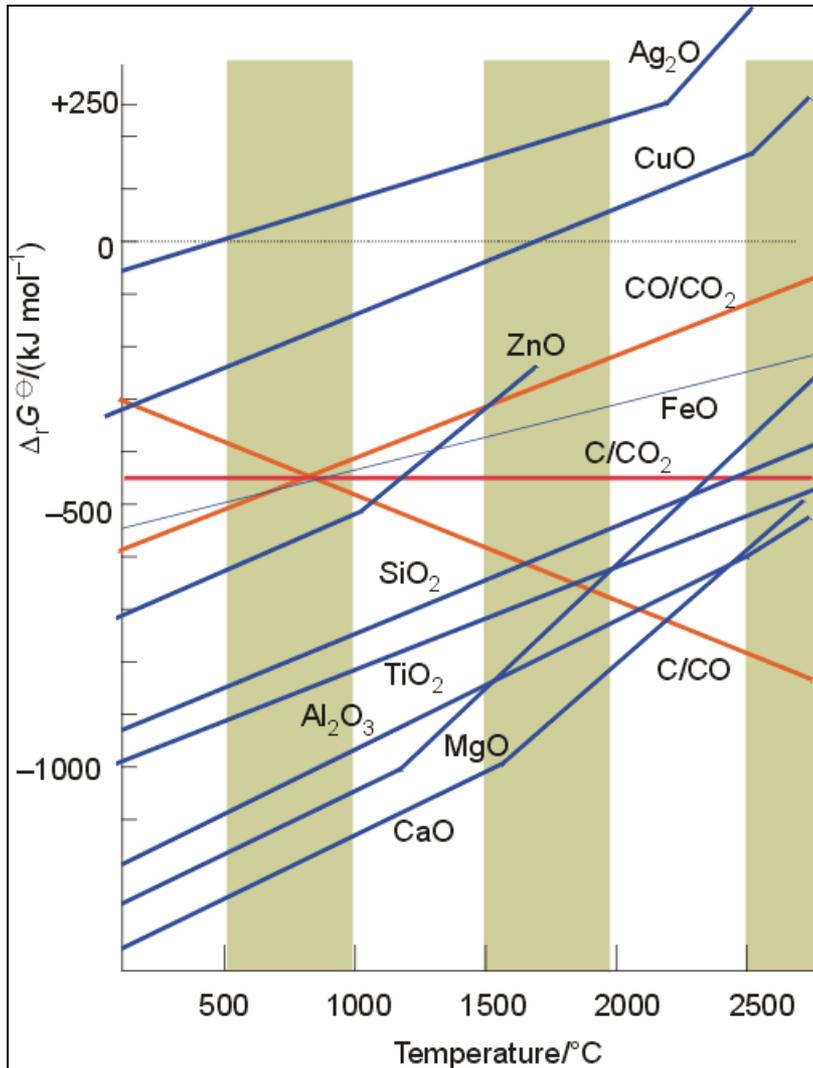


O que ocorre com a curva representativa de um óxido metálico a partir do ponto em que o metal se vaporiza? E o que ocorre se o óxido se vaporiza?

m = melting point
b = boiling point

- descontinuidades em altas temperaturas: evaporação (passagem para o estado gasoso) dos metais.

Diagrama de Ellingham



Do ponto de vista termodinâmico, qual o produto mais favorecido na queima do carvão, a cerca de 900°C? E a 500°C? E a 1000°C?

a 900°C – ambos igualmente favorecidos

a 500°C – CO₂

a 1000°C - CO

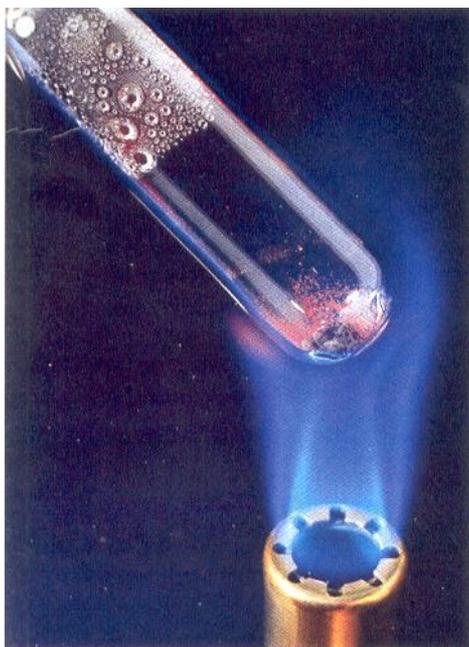
Em que condições a queima do carvão produz preferencialmente CO₂ ao invés de CO?

entre 500 e ~800°C

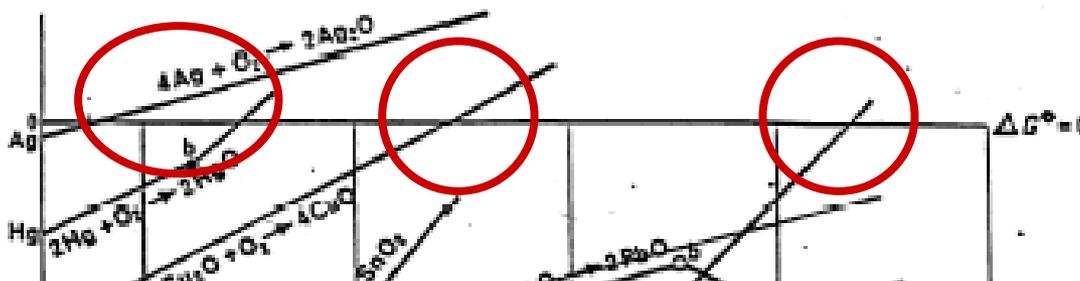
À temperatura ambiente, qual composto é melhor redutor, C ou CO?

CO

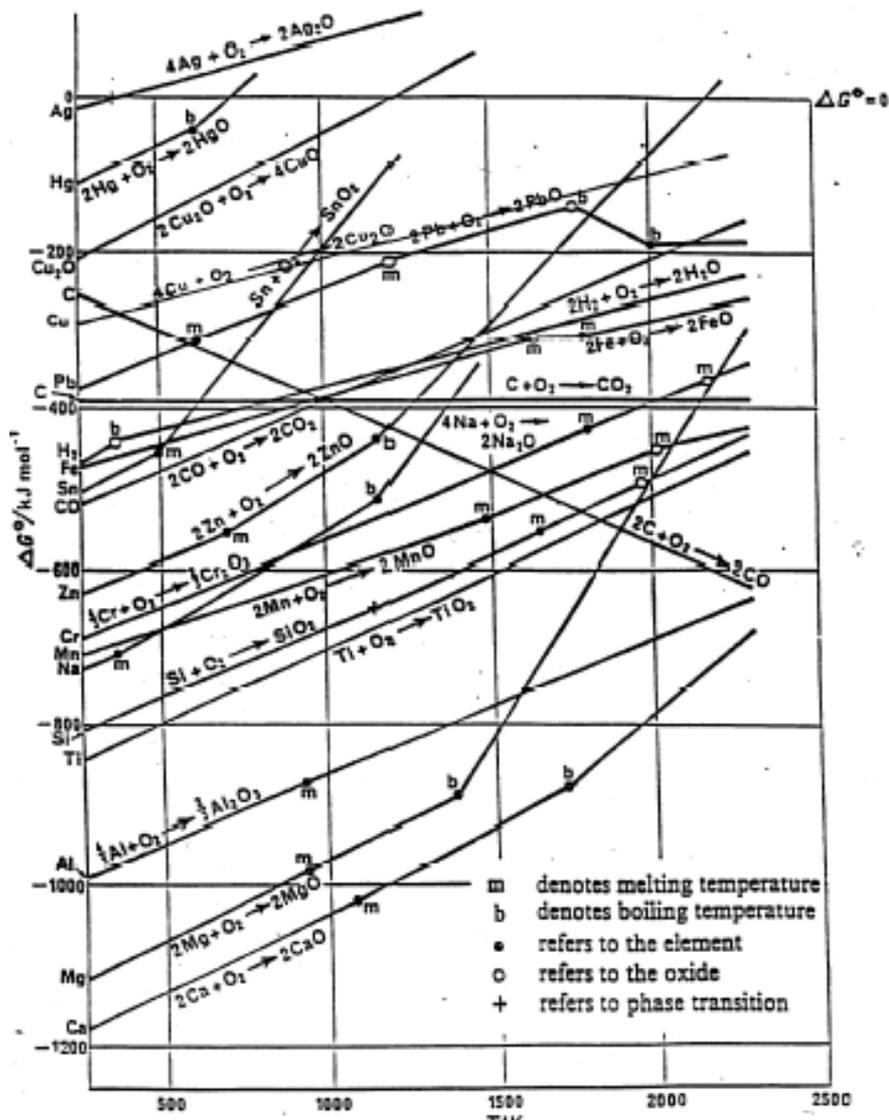
Para alguns óxidos não é necessário o uso de redutores químicos, bastando aquecê-los para sua **decomposição** no respectivo metal. A curva chega a ultrapassar o valor de $\Delta G = 0$ no diagrama de Ellingham. Isto significa que, a partir da temperatura em que ocorre a inversão de sinal de ΔG , o óxido passa a ser *instável termodinamicamente*, podendo-se obter o metal pela **reação de decomposição térmica**, sem o emprego de agentes redutores.



acima de 430°C cruza o zero para valores positivos de energia livre no diagrama de Ellingham.



Usando o Diagrama de Ellingham

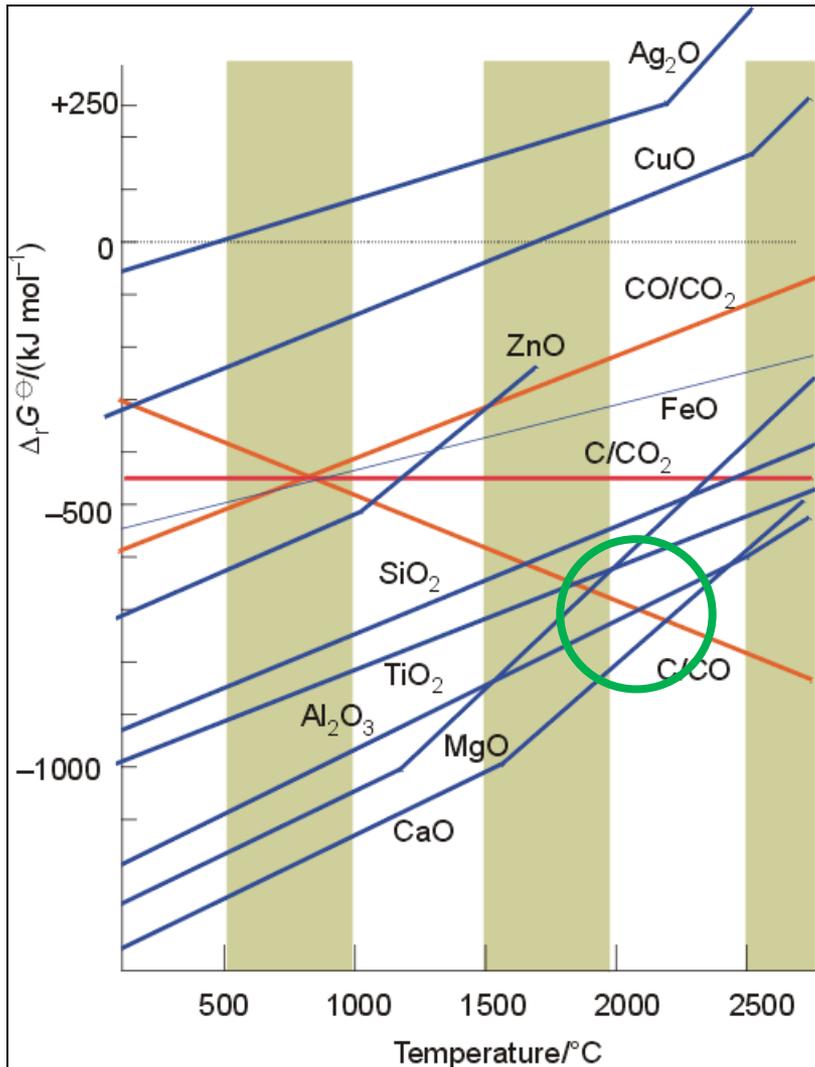


Quais são os metais que poderiam ser obtidos por simples **decomposição térmica** em temperaturas inferiores a 1000°C ?

Ag

Hg

Usando o Diagrama de Ellingham

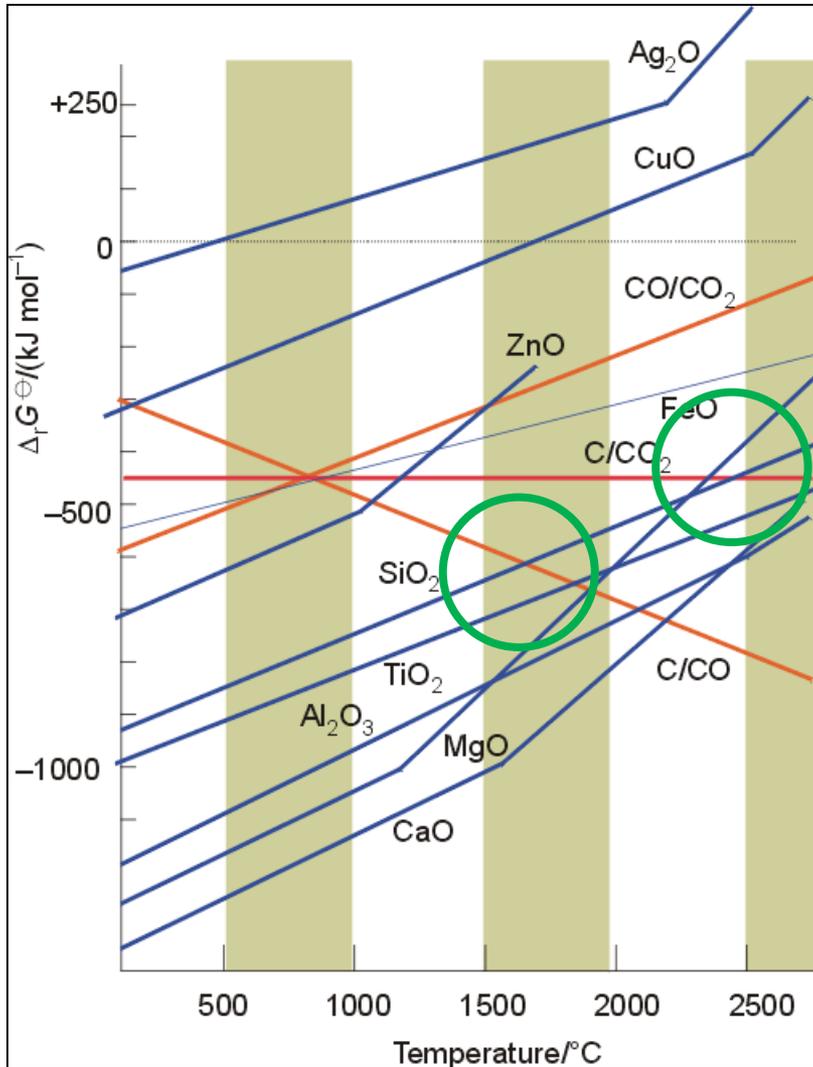


Qual a temperatura mais baixa na qual Al_2O_3 pode ser reduzido a Al metálico pelo carbono? Qual a reação global nessa temperatura?

$$T = 2100^\circ\text{C}$$



Usando o Diagrama de Ellingham

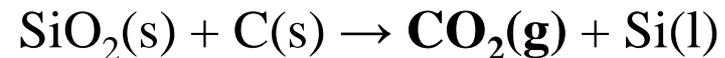


Qual a temperatura mais baixa na qual SiO_2 pode ser reduzido a Si metálico pelo carbono? Qual a reação global nessa temperatura? CO pode ser usado para reduzir SiO_2 ?

$$T = 1650^\circ\text{C}$$



$$T = 2450^\circ\text{C}$$

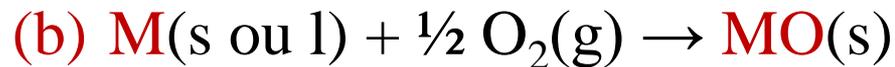


CO não poderia ser usado

Mais difícil do que a extração do Fe e do Cu é a **extração do Si**: elemento do século XX.

✓ USANDO OUTRO METAL COMO REDUTOR

Para que um metal M' possa ser empregado para reduzir um óxido MO , sua linha (referente à formação de $M'O$) no Diagrama de Ellingham deve estar abaixo da linha do MO , isto é, $M'O$ deve ser mais estável que MO .



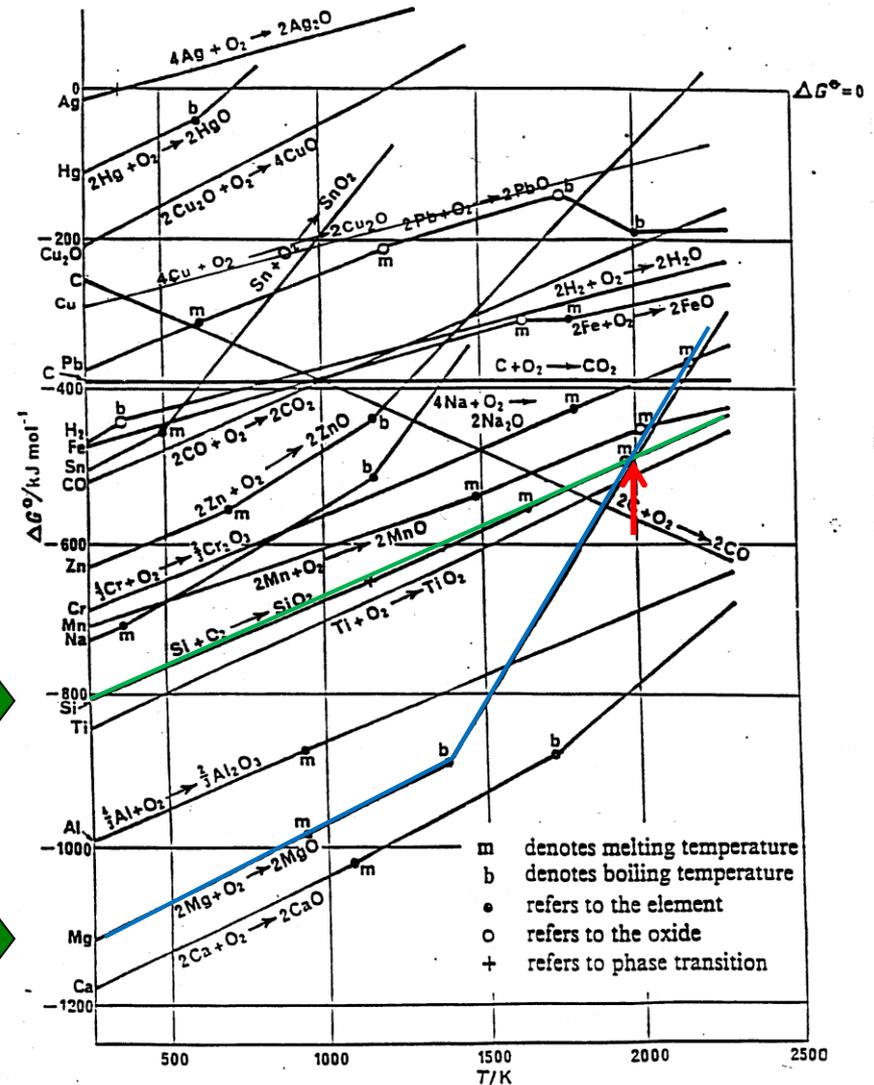
Magnésio pode ser usado para reduzir SiO_2 ? Qual a equação química completa? Qual o valor de ΔG para essa reação a 500 K .

Magnésio pode ser usado para reduzir **silício** em temperaturas inferiores a 2000 K



$$\Delta G = -1050 - (-780) = -270 \text{ kJ/mol}$$

Acima de 2000 K, o silício é que reduz o óxido de magnésio:



Aluminotermia

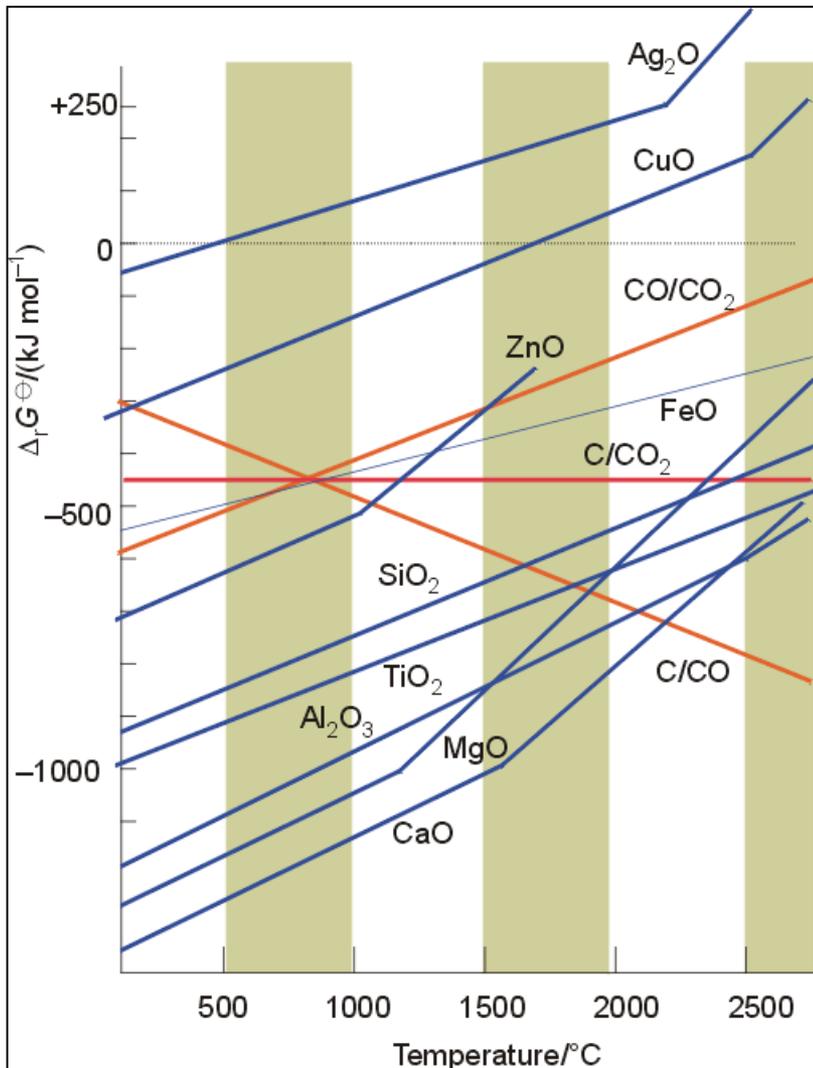
Como o óxido de alumínio, Al_2O_3 , é muito estável (está bem abaixo no **diagrama de Ellingham**), o Al pode ser usado para reduzir óxidos de outros metais, num processo bastante exotérmico:



Neste caso o processo é denominado **Aluminotermia**.



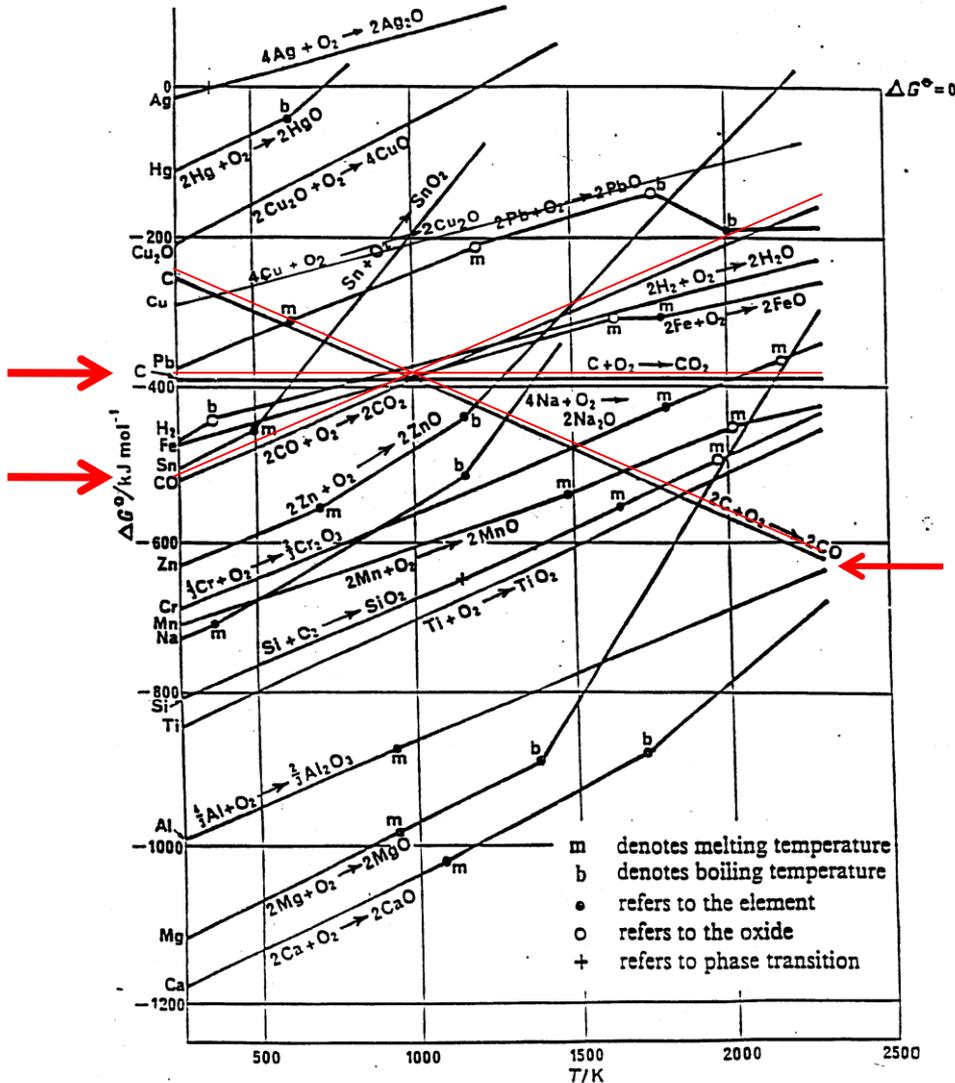
Usando o Diagrama de Ellingham



Supondo uma temperatura de 1500°C , responda se é possível utilizar **ferro metálico** como redutor de **óxido de titânio** para a obtenção de titânio metálico. Justifique.

Não, as duas curvas não se cruzam até 2500°C .

Usando o Diagrama de Ellingham



Quais são os **metais** que não poderiam ser obtidos, a partir de seus óxidos, por **redução com carvão** em temperaturas inferiores a **1000K**?

Zn, Cr, Na, Mn, Ti, Al, Mg, Ca

Obtenção por oxidação

Recursos minerais no Pará:
Ferro, bauxita, **ouro**, manganês

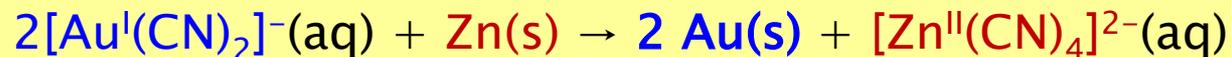


Muitos metais importantes obtidos por oxidação são aqueles que ocorrem na **forma nativa** (como elemento). Um exemplo é o **ouro**; é difícil separar grânulos de ouro nos minérios de baixo teor, por simples peneiramento.

Assim, procede-se à sua oxidação, por **amalgamação** (com Hg)



ou por **complexação** com íons cianeto (solução diluída e aerada):

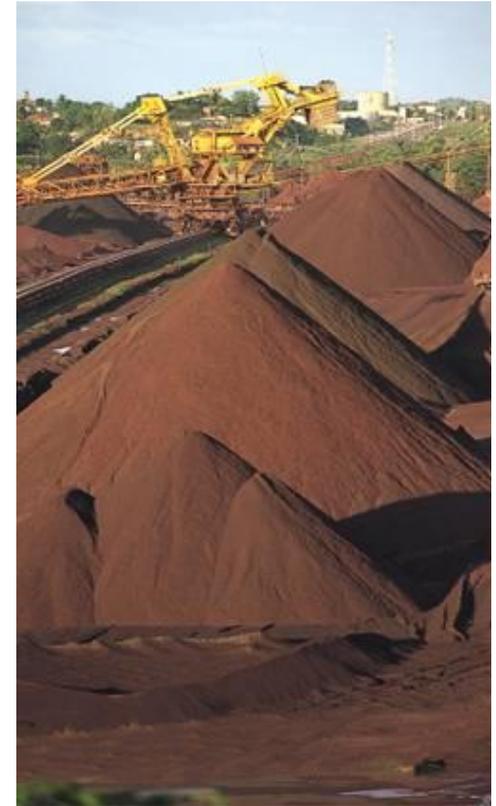


FERRO

O **Quadrilátero ferrífero** em Minas Gerais e a **Serra dos Carajás** no Pará são as principais áreas produtoras de minérios metálicos no Brasil.

minérios de ferro / teor de ferro: [hematita](#)

Fe_2O_3 **69,96%**, [magnetita](#) Fe_3O_4 **72,4%**,
[siderita](#) FeCO_3 **48,3%**, [pirita](#) FeS_2 **46,6%**



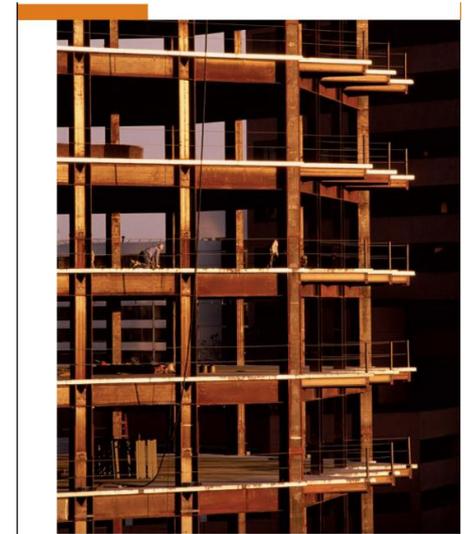
A **Índia** é o terceiro maior exportador de minério de ferro. Produziu, em 2012, 223 milhões de toneladas das quais 105 milhões de toneladas foram exportadas, principalmente para a **China**.

FERRO

O ferro é necessário em vários segmentos da indústria química: material para reatores, instrumentos, catalisador, etc. também usado na construção civil, naval, setor automobilístico, etc...

Em geral, os vários minérios são concentrados como **óxidos** e reduzidos com monóxido de carbono, em altos fornos nas grandes siderúrgicas.

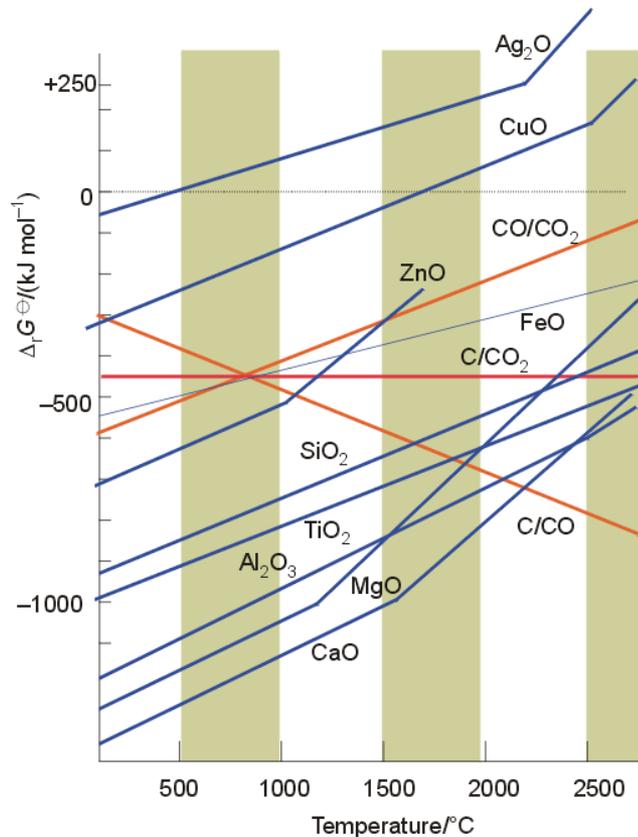
Óxidos: hematita (Fe_2O_3) e magnetita (Fe_3O_4)



Companhia Siderúrgica Nacional

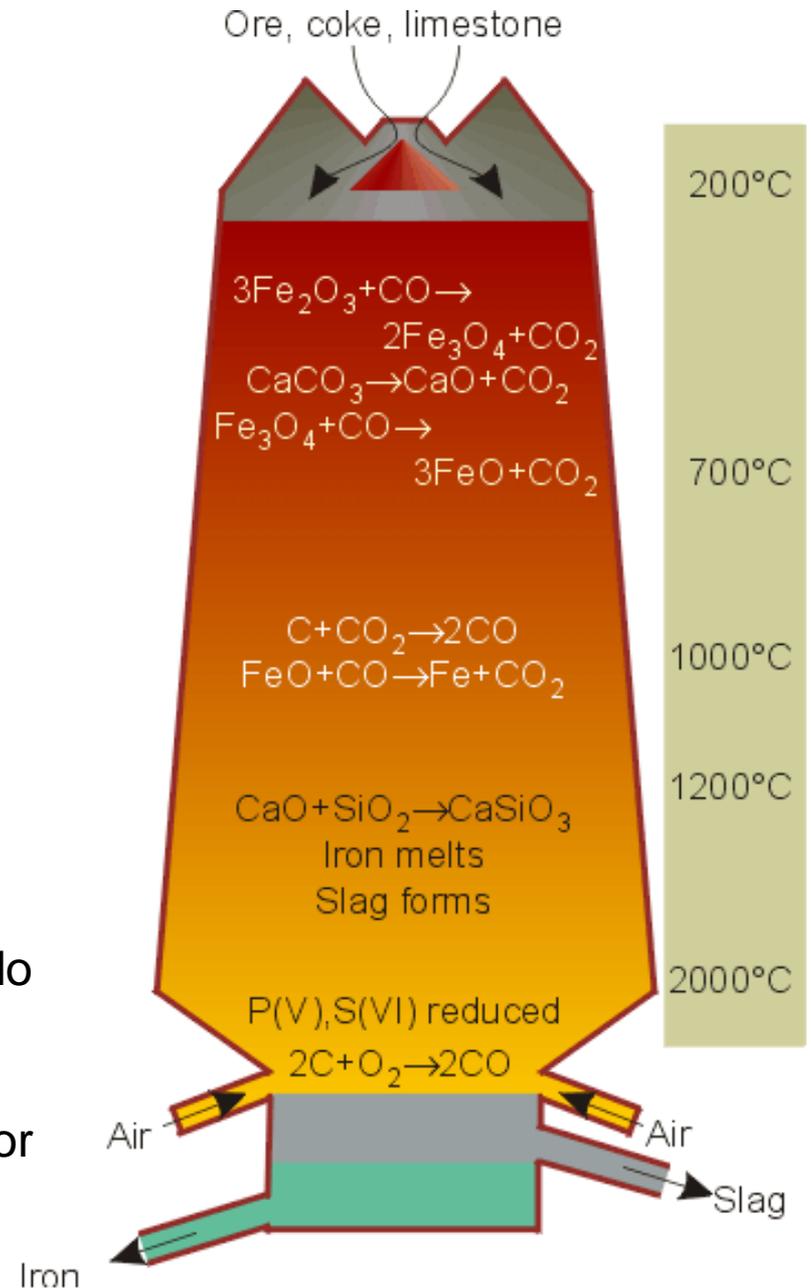


Obtenção do FERRO

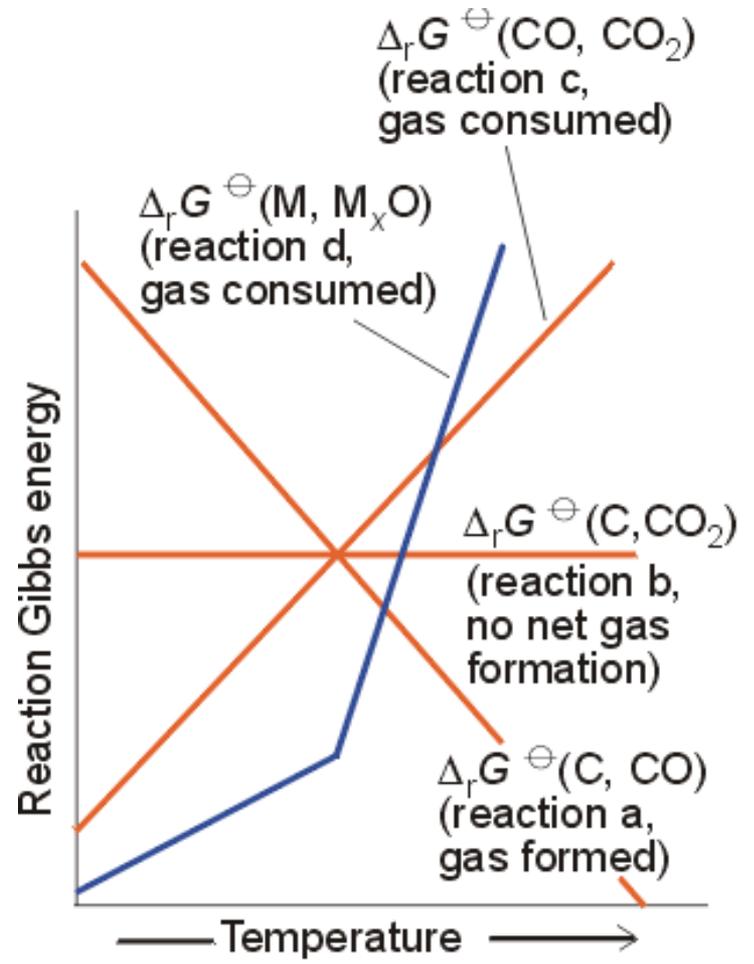
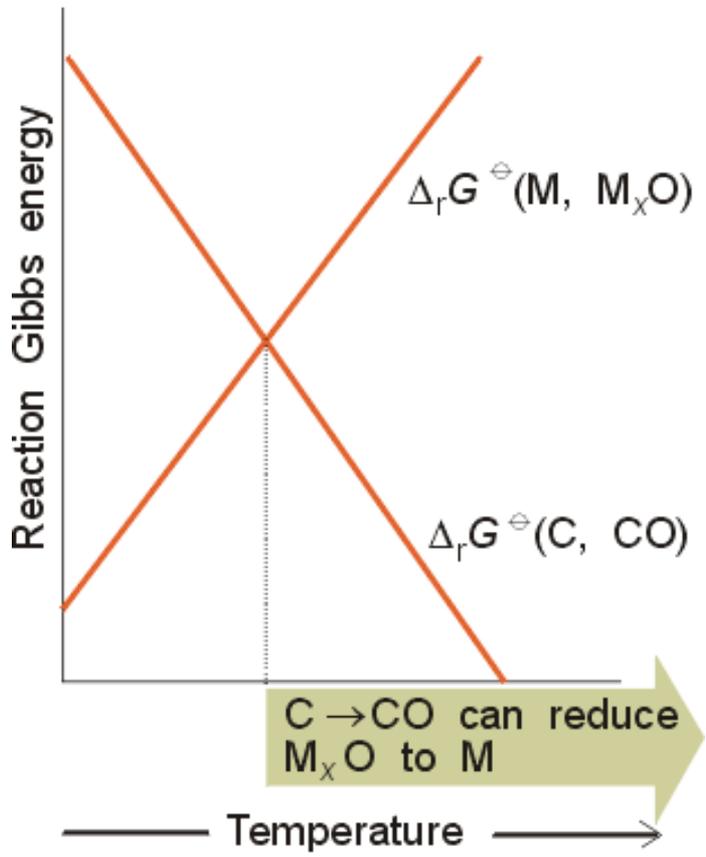


A Temperaturas $< 700^\circ\text{C}$ o **CO** (sendo oxidado a CO_2) consegue reduzir os óxidos de ferro (hematita e magnetita) a FeO .

A Temperaturas $> 1000^\circ\text{C}$, FeO é reduzido por **C** (oxidado a CO_2).



Resumo: Diagramas de Ellingham



-Alimentação do forno: Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , coque, CaCO_3

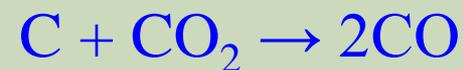
-A combustão do coque eleva a temperatura para 2000°C

$\text{C}(\text{s}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}(\text{g})$ (na parte inferior do forno)

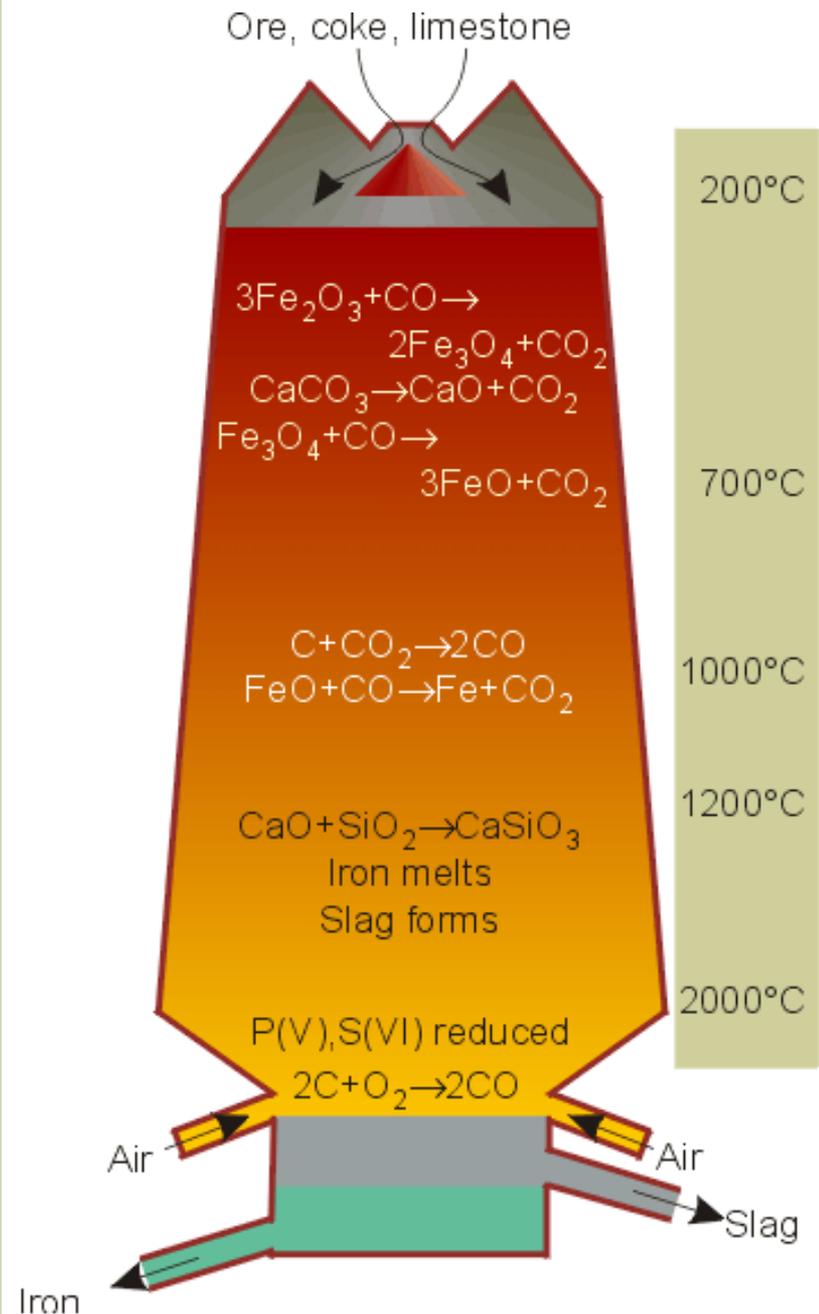
-O CO aquecido sobe no forno e encontra Fe_2O_3 . O óxido de ferro(III) é reduzido a Fe_3O_4 e depois a FeO e o CO é oxidado a CO_2 :



-Redução do FeO a Fe



Estas duas reações em conjunto:

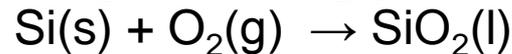
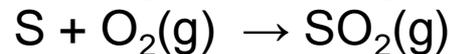
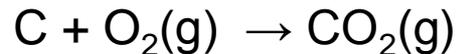


O **ferro fundido** é resfriado na forma de lingotes.

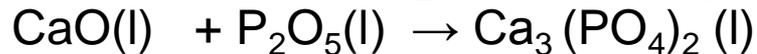
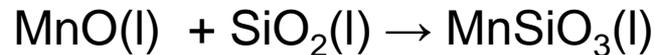
Esse ferro, que sai de um alto-forno, contém normalmente 0,6 a 1,2 % de **silício**, 0,4 a 2,0 % de **manganês** e quantidades menores de **fósforo** e **enxofre**. Contém ainda quantidade considerável de **carbono**.

Todos esses elementos de impureza são removidos por **oxidação**, num conversor. Em usinas modernas, o agente oxidante é O₂ puro ou diluído com argônio. O ar não pode ser usado porque a temperaturas elevadas o N₂ reage com o ferro, formando nitrito de ferro, que torna o ferro quebradiço.

Neste **processo de oxidação**, que usualmente ocorre em 20 min:



a **sílica** reage com óxidos de outros metais presentes, para formar os respectivos silicatos, que são removidos como **escória**.



O **fósforo** presente é removido na forma de fosfatos metálicos.

Assim é produzido o **aço inoxidável (inox)**, que é uma liga metálica, contendo ainda uma **certa % C e de outros metais** que lhe conferem propriedades desejáveis.

Aços



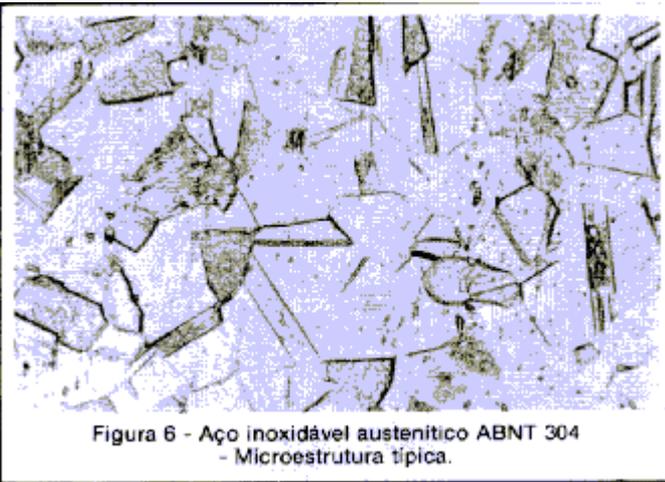
Aço é uma liga metálica formada essencialmente por ferro e carbono, com percentagens deste último variando entre 0,008 e 2,1%. Distingue-se do ferro fundido, que também é uma liga de ferro e carbono, mas com teor de carbono entre 2,1% e 6,7%.

Além disso, o aço incorpora outros elementos químicos, alguns prejudiciais, provenientes da sucata, do mineral ou do combustível empregados no processo de fabricação, como o enxofre e o fósforo. Outros são adicionados intencionalmente para melhorar algumas características do aço para aumentar a sua resistência, ductibilidade, dureza ou para facilitar algum processo de fabricação, como usinabilidade, que é o caso de elementos de liga como níquel, cromo, molibdênio e outros.

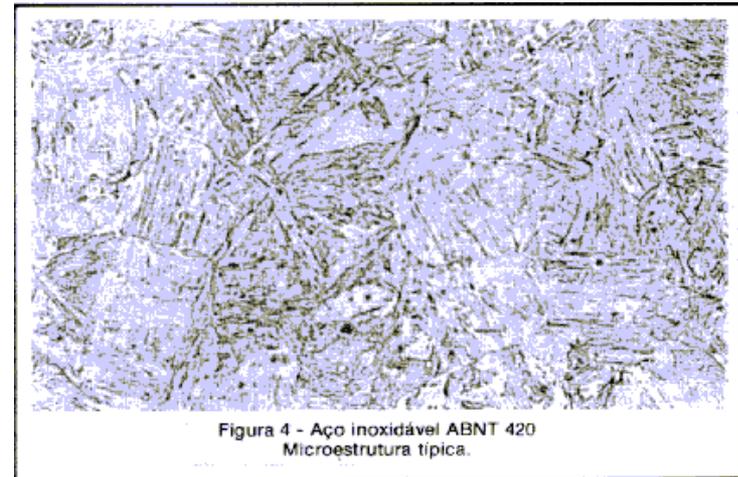
>2 até 5% aços de baixa-liga **>5%** aços de alta-liga

O **aço inoxidável** é um aço de alta-liga com teores de cromo e de níquel em altas doses (que ultrapassam 20%).

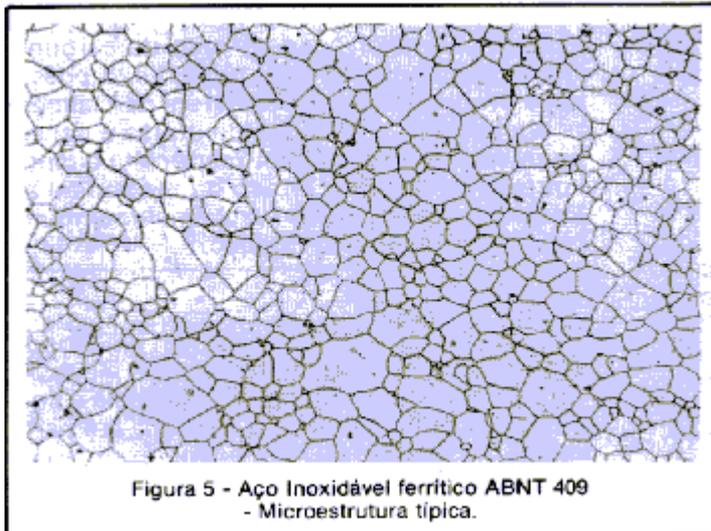
AUSTENÍTICOS alta resistência à corrosão e tenacidade



MARTENSÍTICOS 12 a 17% de Cromo e O, 5% de carbono, são ferromagnéticos



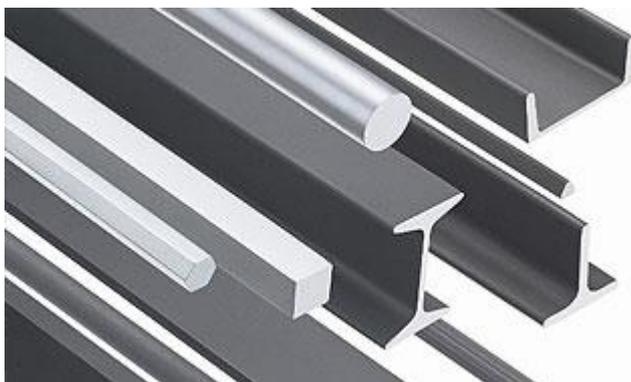
FERRÍTICOS 16 a 30% de Cromo, boa resistência à corrosão



Os **aços inoxidáveis** podem ser divididos em três categorias principais: **aços inoxidáveis austeníticos**, os quais contêm **elevados teores de cromo e níquel**, os **aços inoxidáveis martensíticos**, que contêm **elevado teor de cromo, com baixo teor de níquel e teor de carbono suficiente** para se alcançar durezas médias ou altas no tratamento térmico de têmpera, e os **aços inoxidáveis ferríticos**, que contêm **elevado teor de cromo e baixos teores de níquel e carbono**.



Aços Inoxidáveis



Aço
Inoxidável
Gerdau-302

Aço
Inoxidável
Gerdau-310

Aço
Inoxidável
Gerdau-416

Barra
descascada -
Aço
Inoxidável

Aço
Inoxidável
Gerdau-303

Aço
Inoxidável
Gerdau-316

Aço
Inoxidável
Gerdau-420

Barra
Descascada
Gerdau

Aço
Inoxidável
Gerdau-304

Aço
Inoxidável
Gerdau-
316L

Aço
Inoxidável
Gerdau-
420C

Barra
forjada -
Aço
Inoxidável

Aço
Inoxidável
Gerdau-
304L

Aço
Inoxidável
Gerdau-410

Aço
Inoxidável
Gerdau-430

Barra
Forjada
Gerdau

O **Aço Inoxidável Gerdau 303** é um aço **cromo-níquel**, inoxidável austenítico, não temperável, não magnético, tipo 18-8. Possui boa usinabilidade, devido à adição de **enxofre**.

O **Aço Inoxidável Gerdau 316L** é um aço **cromo-níquel-molibdênio**, inoxidável austenítico, com baixo teor de C. Não magnético e não temperável. Tem boa ductilidade, inclusive em baixas temperaturas. A **resistência à oxidação** é de até 875 °C.

Níquel, Ni



O metal **níquel** é extraído por aquecimento do minério ao ar para obtenção do óxido que depois é reduzido com monóxido de carbono e purificado pelo processo Mond. A **eletrólise** também é usada.

O níquel é utilizado em diversas ligas, como aço inoxidável ou aços especiais, em ligas metálicas como Mumetal, em galvanização, em fundições, em baterias, eletrodos e moedas.

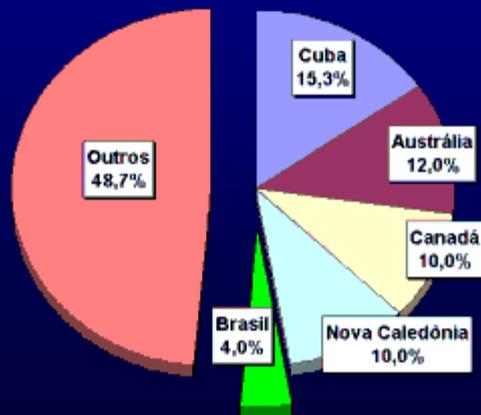
E ainda como catalisador; é **eficiente catalisador** particularmente **de reações de hidrogenação**.

Minério de níquel laterítico
1,4 a 2,0% Ni, em volume



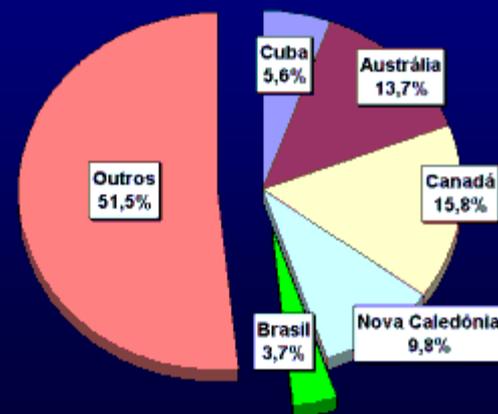
Reservas Mundiais de Níquel em 2000

150 x 10⁶ t



Produção Mundial de Níquel em 2000

1,23 x 10⁶ t



Número Atômico: 28

Massa Atômica: 58,71

Ponto de Fusão: 1.450° C

Etimologia: de *Nickel*, nome de um gnomo que, segundo a mitologia, habitava as minas da Alemanha junto com outro, chamado *Kobalt*.

Características:

Metal duro, maleável, dúctil, de brilho metálico, prateado, magnético, resistente à oxidação, com clivagem fibrosa, mau condutor de calor e eletricidade.

Comum em meteoritos.

Fontes de Obtenção:

Pentlandita, polidimita, heazlewoodita, nicolita, cloantita, gersdorffita, bravoita, millerita, rammelsberguita, pirrotita, garnierita.

Minérios de níquel de importância econômica incluem **sulfetos** e depósitos aluviais de **silicatos** e **óxidos/hidróxidos**. Muitas vezes a extração do níquel de seus minérios é dificultada pela presença de outros metais; geralmente encontram-se misturados com **sulfetos de Fe ou Cu**.

O minério mais importante é a **pentlandita**, $(\text{Fe,Ni})_9\text{S}_8$. **Depósitos aluviais** importantes incluem a **garnierita**, um silicato de magnésio e níquel de composição variável $(\text{Mg,Ni})_6\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$, e a **limonita níquelífera** $(\text{Fe,Ni})\text{O}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_n$.

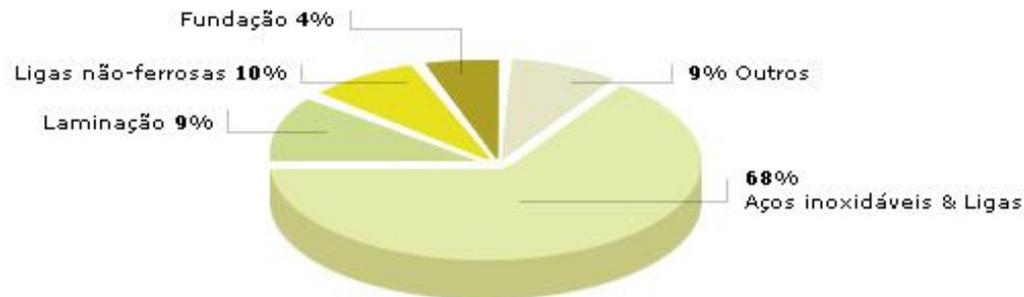
Aluvião = depósito de cascalho, areia e argila que se forma junto às margens e foz de rios, proveniente da ação da erosão.

Minérios do grupo dos **sulfetos** são hoje a principal fonte do níquel produzido. O minério é concentrado por **flotação** e por **métodos magnéticos**, e a seguir aquecido com SiO_2 .

- **Ligas de ferro, níquel e cromo** podem ser formuladas para combinar tenacidade e ductilidade com **resistência à corrosão**, em diversos ambientes. Dentre essas ligas, a mais largamente conhecida é o **aço inoxidável**, que é usado em proporção crescente em transportes, na construção e em aplicações na indústria química e na engenharia de óleo e gás, na qual o ambiente pode ser muito corrosivo.

- **Outras ligas de níquel, cromo e outros metais** foram desenvolvidas para **resistência a temperaturas muito elevadas e resistência à corrosão**. Essas ligas são usadas em motores de jatos, turbinas industriais de gás para a geração de eletricidade e em elementos de aquecedores, fios resistentes, trocadores de calor em usinas de energia, componentes de fornos e bombas e válvulas industriais.

~68% do níquel produzido são usados para produzir aços inoxidáveis e ligas.



No Brasil:

Principal Minério de níquel, **garnierita**

mineral composto por silicatos hidratados de níquel. Dureza de 2 a 3, brilho terroso e opaco, cor verde da maçã a branco e densidade 2,2 a 2,8.

Ao final do processo, deve-se obter o metal no estado zero, através de

processo eletrolítico:



Garnierita,
(Mg, Ni)₆(Si₄O₁₀)



Porém, os potenciais de redução são muito próximos

Mapa da mina

Onde estão as reservas de níquel e as empresas que estão pesquisando e explorando o minério



As reservas do minério, localizadas em **Goiás**, nos municípios de Montes Claros, Iporá, Jaupaci, Jussara e Santa Fé, são superiores às situadas nos municípios de **Barro Alto e Niquelândia**, onde o minério já é explorado por duas grandes empresas: Anglo American e Votorantim Metais.

Na Região Oeste do Estado, as brasileiras Votorantim Metais e Vale Mineração, além da canadense Teck Cominco, investem em pesquisas do minério de níquel

PARA QUE SERVE O NÍQUEL

O níquel é utilizado em diversas ligas, como o aço inoxidável, em galvanização, fundições, catalisadores, baterias, eletrodos e moedas. O minério está presente em materiais, produtos e equipamentos de transporte, bélicos, equipamentos eletrônicos, produtos químicos,

equipamentos médico-hospitalares, materiais de construção, equipamentos aeroespaciais, bens de consumo duráveis, pinturas, e cerâmicas. Níquel é um metal branco prateado, levemente duro e resistente à corrosão

Reservas e Produção Mundial

Discriminação	Reservas			Produção (t)		
	Países	2003	%	2002	2003(1)	%
Brasil		8.300	5,90	44.928	45.160	3,20
Austrália		27.000	19,30	211.000	220.000	15,70
Cuba		23.000	16,40	73.000	75.000	5,40
Canadá		15.000	10,70	178.338	180.000	12,90
Indonésia		13.000	9,30	122.000	120.000	8,60
Nova Caledônia		12.000	8,60	99.650	120.000	8,60
África do Sul		12.000	8,60	38.546	40.000	2,90
Rússia		9.200	6,60	310.000	330.000	23,60
China		7.600	5,40	54.500	56.000	4,00
Filipinas		5.200	3,70	26.532	27.000	1,90
República Dominicana		1.000	0,70	38.859	39.000	2,80
Colômbia		1.000	0,70	58.196	65.000	4,60
Botswana		920	0,70	20.005	18.000	1,30
Outros Países		4.780	3,40	64.446	64.840	4,60
TOTAL		140.000	100,00	1.340.000	1.400.000	100,10

Fonte: Mineral commodity Summaries - 2004

Notas: (1) Inclui reservas medidas e indicadas, em níquel contido, (2) Dados de produção de Ni contido no minério, (r) Revisão, (p) Preliminar

Reservas de Níquel em Goiás (medidas)

Fonte: DNPM – Sumário Mineral - 1999

Município	Minério (t) x 10 ³	Teor (%)
Americano do Brasil	22,66	0,69
Barro Alto	855,92	1,89
Iporá	198,95	1,47
Jaupaci	176,45	1,31
Jussara	795,81	1,48
Montes Claros	944,35	1,26
Niquelândia	1.215,32	1,56
Total	3.312,37	-

Níquel do Vermelho

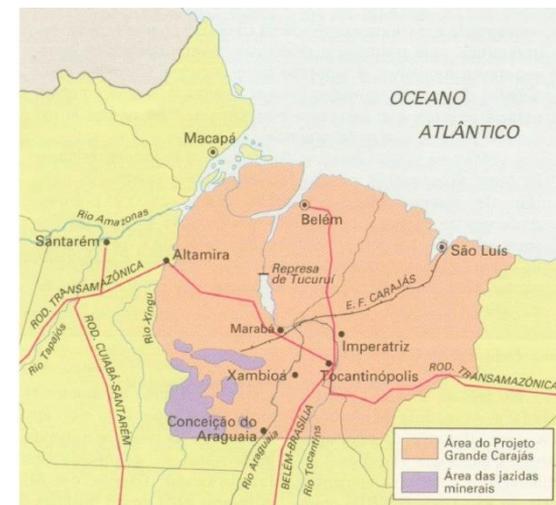
O projeto **Níquel do Vermelho** ocorreu na província mineral de **Carajás**, no **Estado do Pará**, pela **Vale**, e visou o aproveitamento de **minério limonítico de níquel** para a produção de catodos de níquel. O depósito localiza-se a cerca de 70 km de Carajás e a 45 km do município de Parauapebas e foi descoberto em 1974, durante interpretação fotogeológica e análise de imagens por radar. O tamanho estimado da reserva é de **290 milhões de toneladas de níquel**.



www.seplan.gov.br/sepin/pub/conj/conj5/03.htm

Forum Carajás - Afetados pela mineração do Pará acusam Vale por danos sociais e ambientais

<http://www.forumcarajas.org.br/>



Processo de Transformação

Fontes de níquel: **minérios lateríticos e sulfuríticos**.

Processamento de minérios lateríticos

Mineração, seguida de **trituração** — ou **concentração** — projetada para reduzir o tamanho do minério e separar o níquel valioso de outros minerais da rocha residual. A redução do tamanho do minério é conseguida por meio de uma **combinação de trituração e esmerilhamento**.

O minério é inicialmente moído a partículas de ~5 polegadas em moinhos cônicos primários, depois reduzido a ~1/2 polegada em moinhos cônicos de cabeça curta. O minério é depois reduzido a partículas <100 meshs em moinhos de bolas. Usando separadores magnéticos úmidos, o **minério magnético (pirrotita)** é separado e então reduzido a partículas <200 meshs em moinho de bolas. Sua classificação é feita com peneiras e ciclones.

A pirrotita é então enviada para células de flotação (*froth flotation cells*), para produzir um **concentrado contendo 3% níquel**.

O processamento de **minérios lateríticos** pode ser realizado por **pirometalurgia** (metalurgia pelo fogo) ou **hidrometalurgia** (metalurgia pela água), dependendo do tipo de minério.

Minérios que apresentam elevados teores de níquel (>2%) e magnésio (>10%)

Pirometalurgia (Fe-Ni): nesse processo, após lavrado, o minério é enviado para secadores, que removem sua umidade. A seguir, é encaminhado a um forno, onde o **concentrado de ferro-níquel** é formado, com produção de escória. O concentrado tem teor de **23% de níquel** e é utilizado como insumo na indústria de aço inoxidável.

Rota hidrometalúrgica (lixiviação sob pressão — HPAL): no processo HPAL, o minério pode ser primeiramente enriquecido por meio de beneficiamento físico, com a remoção de sílica (caso existente). A partir daí, é alimentado juntamente com **ácido sulfúrico** a uma autoclave, onde **níquel, cobalto e algumas impurezas são dissolvidos**. Em seguida, a solução contendo níquel é separada do rejeito e submetida a etapas sucessivas de precipitação e refino, gerando soluções purificadas de níquel e de cobalto. A partir dessas soluções, **níquel e cobalto metálicos de elevada pureza são produzidos por eletrólise**.

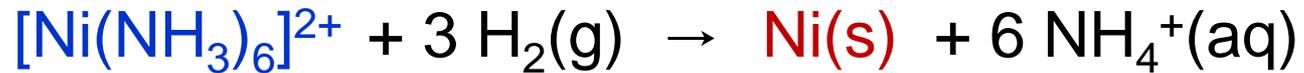
Processamento de Níquel a partir de Pirrotita, Calcopirita e Pentlandita

A maioria dos **minérios de níquel** contêm vários metais recuperáveis, que são também obtidos no processo global. O **concentrado de cobre** é enviado para células eletrolíticas, recuperando-se cobre com 99.99% de pureza. O minério de níquel é enviado para a **refinaria de níquel**, onde têm lugar uma série de reações complexas em autoclaves, usando **amônia**, com aquecimento a 200 °F e pressões elevadas (100-150 Psi).



Uma lama de líquido contendo sólidos é bombeada através de um sistema de filtração, separando os sólidos não valiosos do líquido contendo o níquel.

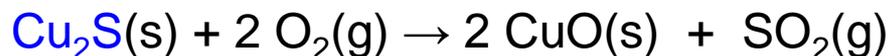
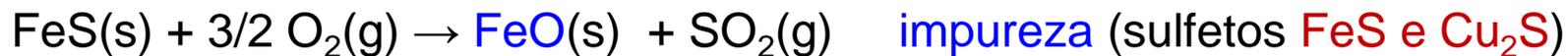
A **solução de níquel e amônia** contem esses compostos na razão molar, com aproximadamente **50 gramas de níquel por litro de solução**.



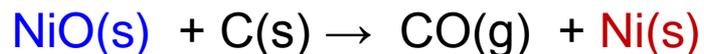
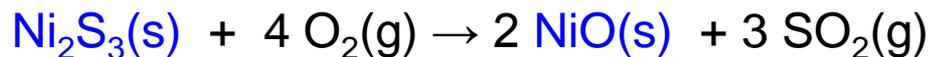
Essa **solução níquel-amônia** é então reduzida com **hidrogênio** em autoclaves, adicionando uma pequena quantidade de sulfato de amônio e ferro(II). Esta solução é então aquecida a 250 °F e 350 Psi, **em atmosfera de hidrogênio**. O níquel é **reduzido ao estado metálico** pelo hidrogênio e precipita como pó fino **(Ni)**. O metal níquel decanta e a solução sobrenadante é bombeada para um tanque armazenador. Como esta solução ainda contém níquel, ela é reprocessada para recuperar o pó metálico remanescente, que pode ser removido através de um tanque com o fundo cônico ou por filtração. Esse pó é então seco e enviado para o **processo briquette** onde é transformado em **pellets** ou **briquettes**. Pode também ser fundido e transformado em **lingotes** para ser vendido no mercado de metais.

Impurezas no minério de níquel:

O **FeS** se decompõe a FeO, que reage com o SiO₂ formando FeSiO₃ como escória de fácil remoção. A mistura dos sulfetos é resfriada lentamente, com formação de uma camada prateada superior de **Cu₂S** e uma camada preta inferior de **Ni₂S₃**, que pode ser separada mecanicamente (também se forma uma pequena quantidade de uma **liga metálica Cu/Ni**).



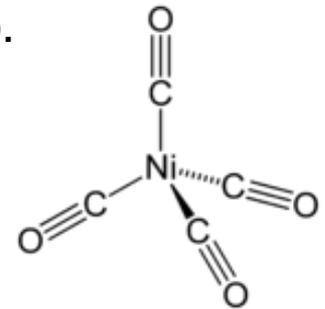
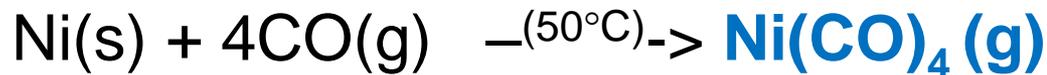
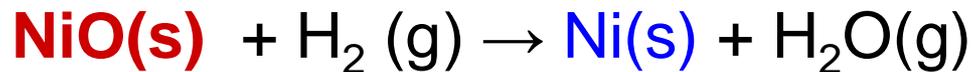
O **Ni₂S₃** é então aquecido com ar e convertido em **NiO**. Este último pode ser utilizado diretamente na indústria do aço. O **NiO** também pode ser reduzido ao metal pelo carbono, num forno. Finalmente o metal é fundido em eletrodos, que são **purificados por eletrólise** numa solução aquosa de sulfato de níquel.



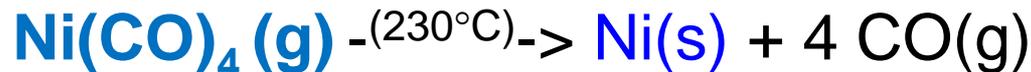
Processo Mond para obtenção de níquel

O **processo Mond** é um **método alternativo** para produzir Ni de elevada pureza. Esse método foi patenteado por L. Mond e utilizado no sul do País de Gales de 1899 até a década de 1970.

NiO e gás d'água (**H₂** e **CO**) são aquecidos à pressão atmosférica a 50°C . O **H₂** reduz o **NiO** a **Ni**, que por sua vez reage com o CO formando o tetra(carbonil)níquel, que é volátil, altamente inflamável e tóxico.



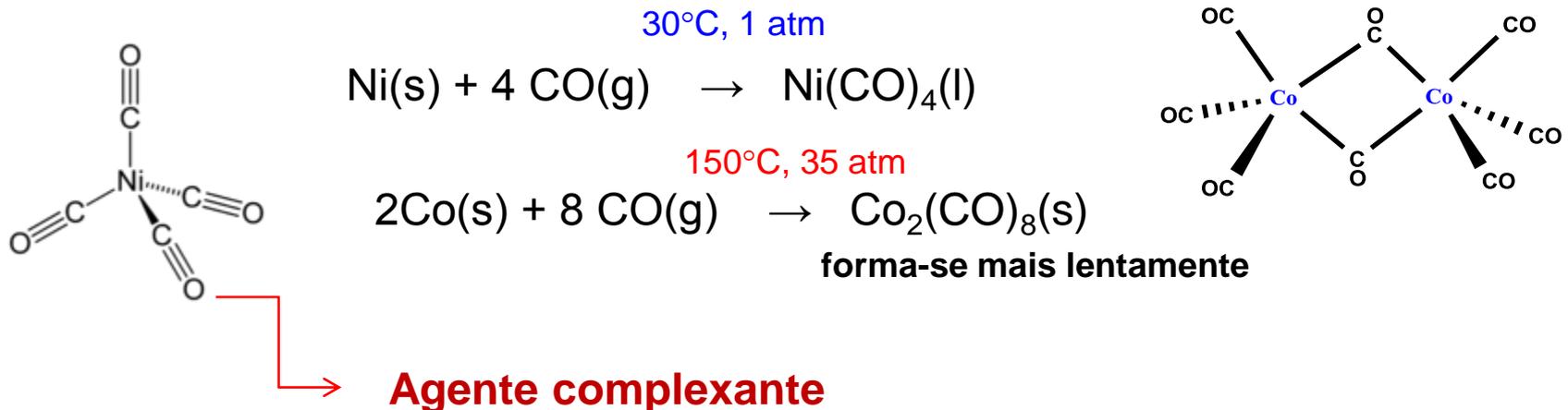
As impurezas permanecem no estado sólido. Aquecido a 230°C, o gás de decompõe formando o metal puro e CO, que é reciclado. Uma fábrica recém construída no Canadá utiliza CO e metal impuro, porém opera a 150°C e 20 atm de pressão para obter o **Ni(CO)₄**.



Processo Caron (uma combinação de piro e hidrometalurgia): aplicável a minérios com teores acima de 1,5%.

Nesse caso, o minério é secado e ustulado, e depois lixiviado com amônia. Após a lixiviação, etapas de refino semelhantes às descritas anteriormente são também utilizadas para a produção de metais. O processo Caron tem hoje aplicação limitada devido a seus maiores custos por tonelada de níquel produzido, quando comparado aos processos de Fe-Ni e HPAL.

A refinação e a transformação eletrolítica são os últimos passos na transformação final. A Vale Incorp. emprega um processo próprio a vapor, conhecido como **refinação de carbonilo**, para produzir uma pelota de níquel de elevada pureza.



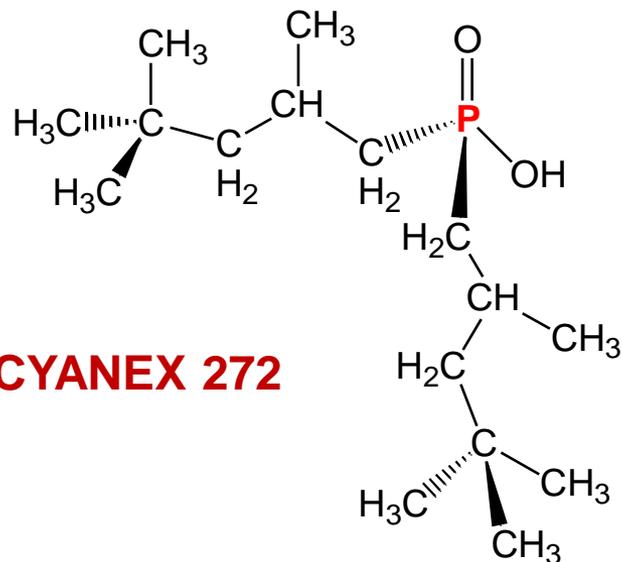
Separação de níquel e Cobalto

Agentes Extratores

de cobalto: D2EHPA,
EHPA e Cyanex 272

**Usados para
separar níquel
de cobalto**

% Extração	Solução de sulfatos		Fator de separação
	Cobalto	Níquel	pH
21,5	0,04	3,8	700
43,7	0,08	4,2	1000
88,0	0,37	5,3	2000
96,7	1,05	5,7	2700
100	1,81	6,1	



O componente ativo do extrator **CYANEX 272** é o ácido bis-(2,4,4-trimetilpentil)fosfínico.

12% CYANEX 272 extractant, 5%
isodecanol in Kermac 470B diluent

Cytec Industries Inc.

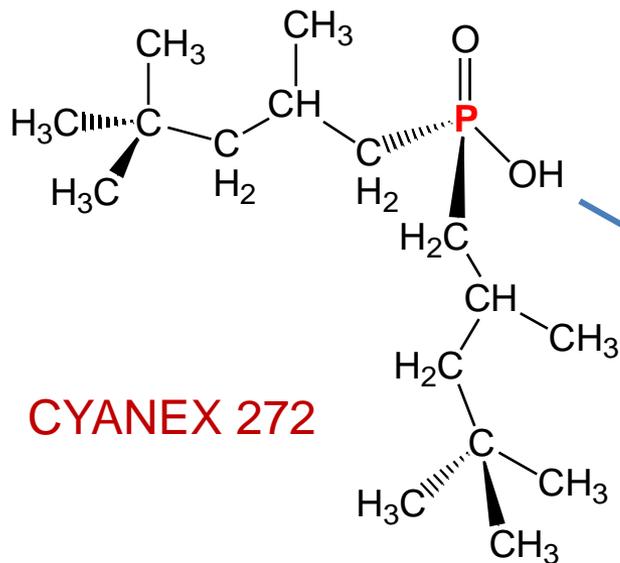
West Paterson, NJ, USA

Tele: 973-357-3100

Fax: 973-357-3050

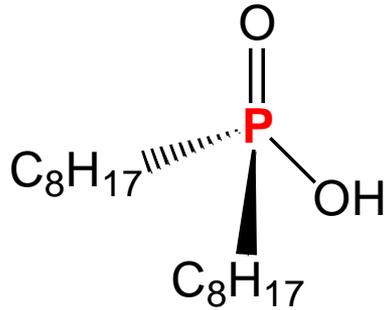
% Extração	Solução de cloretos		Fator de separação
Cobalto	Níquel	pH	
2,9	0,1	3,2	40
54,2	0,3	4,0	370
98,1	7,0	5,1	680
99,7	30,0	5,5	680
99,9	72,9	6,2	650

Seletividade para cobalto



Sua concentração em solventes orgânicos é determinada por titulação com solução de soda cáustica (NaOH).

Extratores de cobalto - D2EHPA, EHPA e Cyanex 272



Ácido Di-(2-etil-hexil)fosfórico
D2EHPA

Também usado no refino do cobalto

Extração de cobalto de soluções contendo níquel e sódio, na forma de sulfatos.

É um líquido de média viscosidade, altamente **ácido** e de odor levemente adocicado.

Baysolvex © **D2EHPA** pure
LanXESS Chemistry,
Alemanha

Selectivity-structure trends in the extraction of Co(II) and Ni(II) by dialkyl phosphoric, alkyl alkylphosphonic, and dialkylphosphinic acids
Danesi, P.R., Reichley-Yinger, L., Mason, G., Kaplan, L., Horwitz, E.P. and Diamond, H. *Solvent Extr. Ion Exch.*, 3(4), Pages 435-452 (1985)

Após a **extração** (separação) cada solução contendo cobalto ou níquel é **reduzida por eletrólise**, para se obter o metal puro (>99%).

processo eletrolítico:



Desta maneira, é possível **separar por extração** ambos os metais, cobalto e níquel, do mesmo minério e obtê-los **com alta pureza** através de **processo eletrolítico** final.

Alumínio

É o metal mais abundante na crosta terrestre; é um metal leve, resistente, durável, versátil.

- Tem grande importância econômica.
- Produzido em larga escala.
- O minério mais importante é a **bauxita**, formada principalmente por $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ junto com outros óxidos (Fe_2O_3 , SiO_2 , TiO_2)
- Bauxita – $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ - Teor de Al_2O_3 de 40 a 60 %



Principais Usos do Alumínio

- Metal Estrutural (aviões, navios, automóveis, trocadores de calor, ...)
- Indústria de construção (portas, janelas, portões).
- Recipientes diversos (embalagens para bebidas)
- Utensílios de cozinha

O alumínio é muito reativo, **tende a se oxidar facilmente**.

Por esta razão em geral deve ser obtido por **método eletroquímico**.

A **formação de hidróxido** (pouco solúvel) na superfície do metal, protege-o de posterior oxidação (painéis de alumínio). Entretanto, em meio ácido essa proteção é removida.



Ou, em **meio alcalino**:



O **processo químico denominado Bayer** é o mais utilizado na indústria do alumínio. Neste processo, a **bauxita** é dissolvida em soda cáustica e, depois, filtrada para separar todo o material sólido, concentrando-se o filtrado para a cristalização da **alumina**. Os cristais são secados e calcinados para eliminar a água, sendo o pó branco de alumina pura enviado à Redução para obtenção de alumínio, através de **eletrólise**, processo conhecido como **Hall-Hérout**.

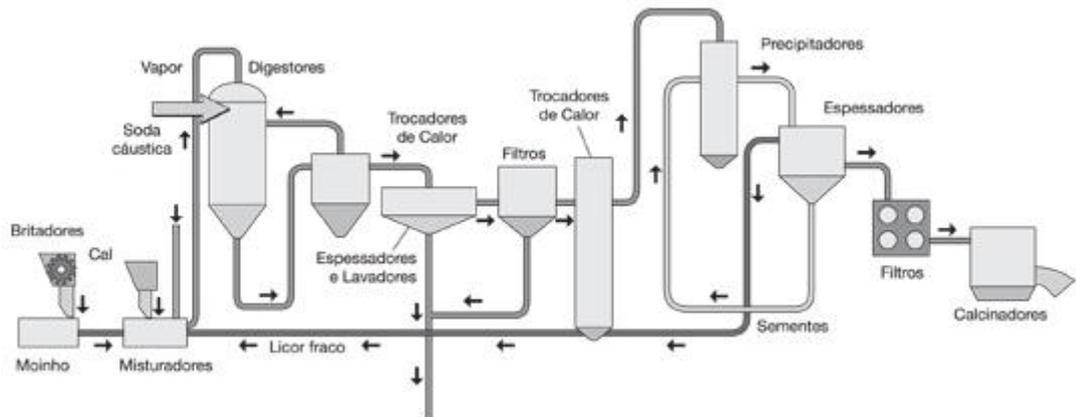
Beneficiamento da bauxita

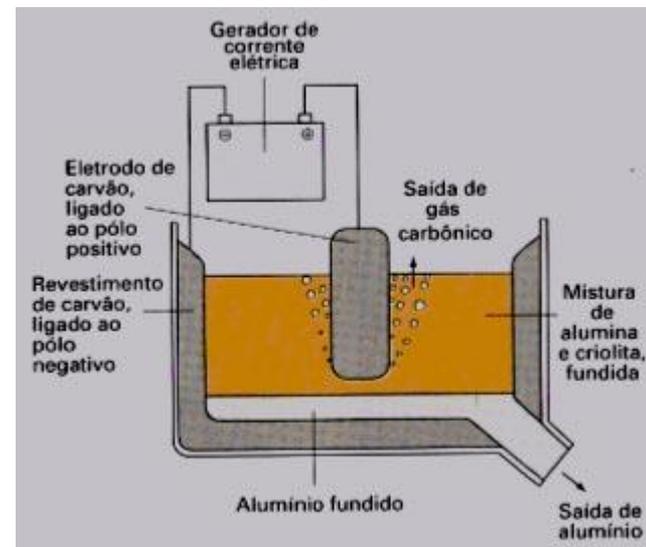
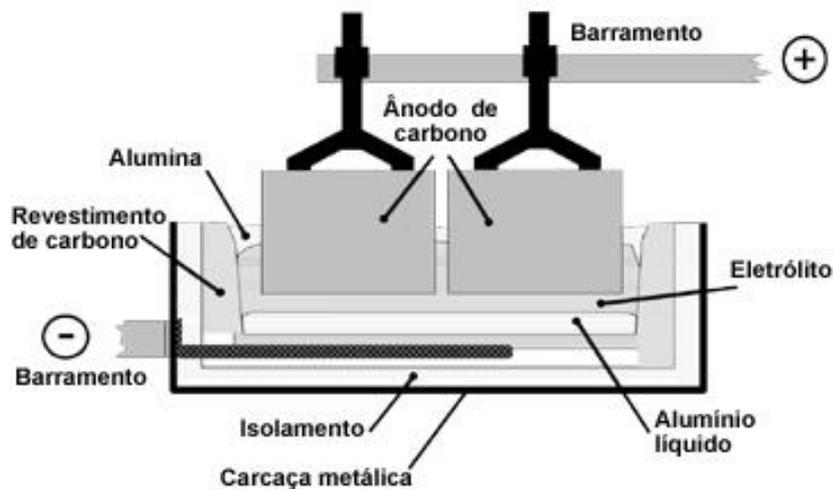
Refinaria → Al_2O_3 calcinada

Redução → Al primário



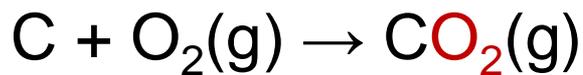
Basicamente, são necessárias cerca de **5 t de bauxita** para produzir **2 t de alumina** e 2 t de alumina para produzir **1 t de alumínio** pelo processo de Redução.





Método eletrolítico

No anodo:



No catodo:



Sala de Cubas para redução do Alumínio

Referências:

1. T.L. Brown, H.E. LeMay Jr., B.E. Bursten e J.R. Burdge, [Química – uma ciência central](#), Pearson-Prentice Hall, São Paulo, 2005, 9a. ed., cap. 23 – Metais e metalurgia.
2. Shriver & Atkins – [Química Inorgânica](#), Bookman, 2008, 3a. Ed. (Tradução da 3a. ed. - Oxford Univ. Press, 1999 - D.F. Shriver e P.W. Atkins), cap. 6 – Oxirredução, p. 203 ; cap. 18, Os metais do bloco d, p. 455-480.