

RENATA JOGAIB MAINIER

**PROPOSTA DE TECNOLOGIA LIMPA APLICADA AO ENSINO DE PROCESSOS
QUÍMICOS E METALÚRGICOS COM BASE NA PRODUÇÃO DE COBRE**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal Fluminense, como requisito parcial para a obtenção do grau de Doutor. Área de Concentração: Tecnologia da Construção

Orientadora: Prof^ª Luciane Pimentel Costa Monteiro, D.Sc.

Niterói

2012

RENATA JOGAIB MAINIER

**PROPOSTA DE TECNOLOGIA LIMPA APLICADA AO ENSINO DE PROCESSOS
QUÍMICOS E METALÚRGICOS COM BASE NA PRODUÇÃO DE COBRE**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal Fluminense, como requisito parcial para a obtenção do grau de Doutor. Área de Concentração: Tecnologia da Construção

BANCA EXAMINADORA:

Prof^a. Luciane Pimentel Costa Monteiro, D.Sc.
Universidade Federal Fluminense – UFF

Prof. Orlando Celso Longo, D.Sc.
Universidade Federal Fluminense – UFF

Prof^a Ana Lúcia Torres Seroa da Motta, PhD.
Universidade Federal Fluminense – UFF

Prof. Fábio Merçon, D.Sc.
Universidade Estadual do Rio de Janeiro – UERJ

Prof. Moacyr Duarte, D.Sc.
Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ

Prof. Lysio Sellos Costa Filho, D.Sc.
Universidade Veiga de Almeida - UVA

Niterói

2012

*Há os que chegam fácil ao destino,
pois os ventos e as marés lhe são favoráveis...
Há outros, que nem sabem se têm destino,
pois muitos tentam lhes impedir não só
a chegada, mas até a partida.
Alguns, em algumas instituições,
quando tentam fazer Educação Química
estão nesta última situação.
Eles merecem mais a nossa admiração do
que os primeiros, e é para eles que dedico este relato “.*

Attico Inácio Chassot

DEDICATÓRIA

Dedico esta tese de Doutorado ao meu filho João Gabriel, que veio iluminar à minha vida e dar leveza aos meus dias, e aos meus pais, Fernando e Therezinha, minha base, pela dedicação e apoio irrestrito.

AGRADECIMENTOS

Primeiro, gostaria de agradecer à professora Luciane Pimentel pela disponibilidade em contribuir para que esta tese chegasse ao fim. Ouviu com paciência as lamúrias e inseguranças típicas daqueles que vivem este período.

Ao professor Fernando Mainier, meu pai e amigo, pelo incentivo, apoio, pelas idéias e por sempre me lembrar da importância deste trabalho.

A minha mãe, amiga e incentivadora, Therezinha Jogaib Mainier, sempre disposta a me apoiar, defender e ajudar. Definitivamente, sem ela nada seria possível.

Ao meu filho, João Gabriel, dono do meu amor mais incondicional, de quem horas foram “roubadas” para que eu pudesse me dedicar a esta tese.

Aos meus colegas de trabalho, por entenderem a minha falta de tempo, correria, dificuldades e por sempre me apoiarem.

Por fim, à Universidade Federal Fluminense, em especial ao Programa de Pós Graduação de Engenharia Civil, pela oportunidade e por permitir a exposição das minhas ideias e pesquisas.

RESUMO

Visando a estabelecer respostas quanto às questões referentes às tecnologias tradicionais e as tecnologias limpas, como exemplo, optou-se por avaliar os processos de produção de cobre, metal que foi escolhido por ser considerado como um dos primeiros metais conhecido pelo homem e devido as suas características físico-químicas e mecânicas que tem perpassado pelos milênios, penetrando em todos os segmentos sociais e industriais, envolvendo, direta e indiretamente, os seres vivos e o ambiente, em função das várias técnicas e tecnologias aplicadas. Os principais objetivos da pesquisa estão centrados em conhecer os processos de produção de cobre desde os primeiros artesãos metalurgistas fazendo uma avaliação crítica e propondo um processo baseado em experimento laboratorial mostrando a possibilidade de obtenção de cobre e enxofre de alta pureza sem lançar poluentes como o CO₂ e o SO₂ no ambiente. Além disso, também são discutidos os processos industriais com base em experimentos laboratoriais visando o ensino na disciplina de processos químicos industriais com base nos conceitos das tecnologias limpas. Para a realização deste trabalho, fez-se um levantamento bibliográfico sobre os diversos processos de produção de cobre e construiu-se unidades experimentais para mostrar a obtenção de cobre e enxofre. Os ensaios realizados mostraram excelentes resultados na obtenção de cobre e enxofre de alta pureza validando a tecnologia limpa proposta através do sulfeto de cobre (CuS) como matéria-prima.

Palavras-chave: tecnologia limpa, cobre, sulfeto de cobre, processo industrial, ensino.

ABSTRACT

In order to provide answers on the questions referring to traditional technologies and clean technologies, for example, it was decided to evaluate the production copper processes, metal that was chosen for being considered as one of the earliest metals known to man and due to its physic-chemical and mechanical properties, that has gone through the millennia, penetrating all social and industrial segments, involving, directly or indirectly, living beings and the environment, according to various techniques and technologies applied. The main research objectives are focused on knowing the processes of copper production from the early metallurgist artisans making a critical evaluating and proposing a process based on laboratory experiments showing the possibility obtaining high-purity copper and sulfur without releasing pollutants such as CO₂ and SO₂ environment. It also discusses the industrial processes based on laboratory experiments aimed at education in the discipline of industrial chemical processes based on the concepts of clean technologies. To perform this study was a literature review on the various processes of copper production and experimental units built to show the obtaining of copper and sulfur. Tests have shown excellent results in obtaining high-purity copper and sulfur validating clean technology proposed through the copper sulfide (CuS) as raw material.

Keywords: clean technology, copper, copper sulfide, industrial process, education.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Análise química dos minérios encontrados em escavações na região de Shiqmim, Israel. ...	35
Tabela 2: Resultados de amostras de escória de fornos de cobre encontradas em escavações em Shiqmim, Israel.	36
Tabela 3: Número de fornos atuantes na produção de cobre (por país)	56
Tabela 4: Composição química de escórias de fornos de produção de cobre	60
Tabela 5: Índices de SO ₂ para qualidade de vida	82
Tabela 6: Principais propriedades do cloro (Cl ₂)	85
Tabela 7: Limites de exposição ocupacionais ao cloro (Cl ₂)	86
Tabela 8: Efeitos da exposição ao cloro aos trabalhadores	86
Tabela 9: Principais propriedades do sulfeto de hidrogênio	93
Tabela 10: Efeito do H ₂ S nos seres humanos	94
Tabela 11: Emissões de SO ₂ por vulcões na América Central	106
Tabela 12: Amostras de minerais cupríferos e cobre eletrolítico	130
Tabela 13: Produção estimada no Período Romano de 350 a.C. a 400 d.C.	172

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Exemplo comparativo entre um vulcão em atividade e a chaminé de uma fábrica expelindo os mesmos gases corrosivos e tóxicos, com a conseqüente produção de deposições ácidas (chuvas ácidas).	19
Figura 2: Desenvolvimento da pesquisa.....	22
Figuras 3 e 4: Amostras de cobre nativo encontrado em afloramentos superficiais.	26
Figura 5: Forno de produção de cobre datado de 3300 a 3000 a.C.	27
Figura 6: Tipos de cadinho usados nos fornos de fusão de cobre.	28
Figura 7: Molde em argila para confecção das peças de cobre.	28
Figura 8: Recorte de minerais oxidados de cobre associado aos afloramentos de cobre nativo	30
Figura 9: Esquema reconstruído de fornos de cobre com insuflação de ar (2000 a.C.).....	31
Figura 10: Molde em argila para confecção das peças de cobre	31
Figura 11: Eixos de cobre fabricados em moldes de argila.....	32
Figura 12: Esfera de com pinos de cobre para refusão.....	32
Figura 13: Cadinho reconstruído virtualmente a partir de fragmentos.....	33
Figura 14: Esquema reconstruído de forno usado na fusão de cobre.....	34
Figura 15: Representação das três fases da produção de cobre.....	36
Figura 16: Representação da formação do cobre líquido e da escória no cadinho.....	37
Figura 17: Representação da escorificação do cobre líquido	38
Figura 18: Representação da escorificação do cobre líquido	38
Figura 19: Disco confeccionado com liga de Cu-Sb-As encontrado em Shiquim, Israel.	39
Figura 20: Representação da transformação do minério sulfetado em oxidado.....	40
Figura 21: Representação da transformação do minério oxidado em cobre líquido e escória	41
Figura 22: Representação da escorificação e do cobre líquido para os moldes.	42
Figura 23: Produção mundial de cobre	43
Figura 24: Distribuição mundial de cobre por regiões no mundo.	44
Figura 25: Cenário dos deslocamentos de minério de cobre no mundo.....	44
Figura 26: Fluxograma geral da produção de cobre abrangendo a fabricação e o uso.....	45
Figura 27: Utilização mundial do cobre.....	46
Figura 28: Utilização mundial do cobre.....	47
Figura 29: Fluxograma de recuperação de materiais em placas de circuito impresso	48
Figura 30: Desfragmentador e moinho de bolas usado na preparação do material a ser usados nos separadores.....	48
Figura 31: Esquema de separador eletrostático usado para separar materiais.....	49
Figura 32: Produção de cobre refinado	49
Figura 33: Fluxograma simplificado da produção de cobre e enxofre.....	50
Figura 34: Fluxograma simplificado da produção de cobre e enxofre a partir de minério contendo elevado teor de FeS.	51
Figura 35: Conversor Outokumpu para minério de sulfeto de cobre com elevado teor de FeS.....	52
Figura 36: Conversor Noranda para sulfeto de cobre com elevado teor de FeS.	53
Figura 37: Esquema de produção de cobre blíster líquido a partir de mate utilizando conversor vertical fixo com produção contínua de cobre blíster líquido e escória.	54

Figura 38: Esquema de produção de cobre blíster líquido a partir de mate utilizando conversor Bessemer basculante. A) alimentação; B) processamento; C) escorificação; D) vazamento de cobre blíster líquido para a lingoteira.....	54
Figura 39: Esquema de produção de cobre blíster líquido a partir de mate utilizando conversor do tipo Noranda.....	55
Figura 40: Produção de cobre por fusão no período de 1990 a 2009.....	57
Figura 41: Mecanismo do primeiro estágio da oxidação no conversor mostrando a formação da escória (FeO.SiO ₂) sobre o mate rico em Cu ₂ S.....	58
Figura 42: Mecanismo do segundo estágio da oxidação no conversor mostrando a formação do cobre blíster do mate rico em Cu ₂ S.....	58
Figura 43: Fluxograma simplificado da produção de cobre por hidrometalurgia a partir de minério contendo baixo teor de FeS.....	61
Figura 44: Fluxograma simplificado da produção de cobre por hidrometalurgia a partir de minério contendo alto teor de FeS.....	62
Figura 45: Fluxograma simplificado da produção de cobre por dissolução com ácido sulfúrico concentrado a partir de minério contendo alto teor de FeS.....	63
Figura 46: Fluxograma simplificado da produção de cobre por dissolução com cloreto férrico a partir de minério contendo alto teor de FeS.....	63
Figura 47: Fluxograma simplificado da produção de cobre por dissolução com ácido nítrico a partir de minério contendo alto teor de FeS.....	64
Figura 48: Fluxograma simplificado da produção de cobre por dissolução amônia a partir de minério contendo alto teor de FeS.....	65
Figura 49: Fluxograma simplificado da extração de cobre bruto por solução lixiviadora contendo bactérias.....	67
Figura 50: Esquema mostrando a formação da pilha de minério para a lixiviação.....	68
Figura 51: Gráfico do desempenho da extração ácida de minérios de cobre em função da granulometria.....	69
Figura 52: Gráfico do desempenho da extração ácida de minérios de cobre em função da concentração de ácido sulfúrico.....	70
Figura 53: Modelo da percolação ácida em função do tempo e do pH.....	70
Figura 54: Fluxograma simplificado da extração de cobre com solvente orgânico.....	72
Figura 55: Sistema extração de cobre com solvente orgânico.....	73
Figura 56: Mecanismo da remoção e regeneração do solvente orgânico com íons Cu ²⁺	73
Figura 57: Quadro com algumas formulações comerciais para remoção de íons Cu ²⁺	74
Figura 58: Desempenho da extração de íons metálicos em misturas de oximas.....	74
Figura 59: Vista geral de unidades de eletro-recuperação de cobre.....	75
Figura 60: Vista geral de unidades de eletro-recuperação de cobre.....	75
Figura 61: Anodo de cobre e as chapas de cobre destacadas do anodo.....	76
Figura 62: Planta de bio-lixiviação de cobre na China.....	77
Figura 63: Morte de peixe por vazamento de resíduos de minério de cobre na China.....	78
Figura 64: Mortandade de peixe ocorrida por vazamento de resíduos de minério de cobre na China..	78
Figura 65: Fluxograma simplificado da produção de cobre e enxofre.....	79
Figura 66: Parte da Tabela Periódica dos Elementos.....	80
Figura 67: Esfera de cobre construída por refusão de pinos de cobre.....	83
Figura 68: Produção e consumo de cobre na indústria chinesa.....	84
Figura 69: Vista do desastre dos trens com vazamento de cloro para o ambiente.....	88
Figura 70: Vista do desencarrilhamento do desastre e a neutralização do cloro.....	88
Figura 71: Vista do desencarrilhamento do desastre.....	89
Figura 72: Vista da fábrica de branqueamento de celulose e a possibilidade do vazamento das nuvens de cloro chegar ao aeroporto.....	90
Figura 73: Vista da fábrica de produtos clorados ADM e a possibilidade de vazamento de cloro para as redondezas.....	91
Figura 74: Vista dos caminhões tanques próximo ao vazamento de sulfeto de hidrogênio.....	95
Figura 75: Vista do aterro sanitário de Wisconsin, Estados Unidos.....	96
Figura 76: Estação de tratamento de resíduos onde morreram tres trabahadores.....	97

Figura 77: Sequência fotográfica de cidades da Argentina atingidas pelas nuvens de poeira do vulcão Puyehue.....	100
Figura 78: Depósito de cinza vulcânica no lago Nahuel Huapi em Bariloche.....	101
Figura 79: Localização do vulcão na Islândia.....	101
Figura 80: Imagem de um vulcão e de um complexo industrial.....	108
Figura 81: Metais (pesados) tóxicos presentes no ar atmosférico.....	109
Figura 82: Concentrações de SO ₂ (µg/m ³) em quatro cidades.....	109
Figura 83: Aspectos do vazamento de H ₂ S na refinaria de óleos lubrificantes usados.....	113
Figura 84: Estágio de avaliação de ciclo de vida para produto.....	117
Figura 85: Esquema proposto para explicar avaliação do ciclo de vida.....	118
Figura 86: Esquema proposto para explicar avaliação do ciclo de vida em processos industriais.....	118
Figura 87: Exemplos de unidades fabris com respectivos tratamentos de efluentes.....	119
Figura 88: Modelo proposto por Berkel para produção de metais baseado na tecnologia limpa.....	120
Figura 89: Pesquisa na Inglaterra sobre o declínio da opinião pública sobre a Química.....	127
Figura 90: Pesquisa na Inglaterra sobre o declínio dos ingressantes nos Cursos de Química.....	127
Figura 91: Amostra de malaquita bruta.....	130
Figura 92: Amostra de malaquita polida.....	130
Figura 93: Amostra de crisocola.....	130
Figura 94: Amostra de calcopirita.....	130
Figura 95: Amostra de bornita e calcopirita.....	131
Figura 96: Amostra de azurita.....	131
Figura 97: Amostra de cobre nativo.....	131
Figura 98: Cobre eletrolítico.....	131
Figura 99: Esquema de laboratório para obtenção de cobre.....	135
Figura 100: Esquema mostrando a oxidação do sulfeto de cobre.....	136
Figura 101: Obtenção de cobre a partir de CuS.....	137
Figura 102: Esquema de obtenção de enxofre a partir de CuS.....	138
Figura 103: Produção de cobre a partir de sulfeto de cobre.....	138
Figura 104: Queima e transformação do CuS em CuO.....	139
Figura 105: Recuperação de cobre por cementação.....	140
Figura 106: Célula eletrolítica para remoção cobre.....	140
Figura 107: Fluxograma industrial do processo de obtenção de cobre com amônia em autoclave.....	141
Figura 108: Célula eletrolítica para refino de cobre.....	142
Figura 109: Modelo de laboratório para extração de cobre de minério.....	143
Figura 110: Fluxograma de processo de produção de cobre e enxofre.....	144
Figura 111: Esquema laboratorial para preparação de CuCl ₂ e H ₂ S.....	145
Figura 112: Esquema para produção de cloro e cobre.....	146
Figura 113: Experimento para geração de HCl e enxofre (fase 1).....	147
Figura 114: Experimento para geração de HCl e enxofre (fase 2).....	147
Figura 115: Resultados da superfície da amostra de malaquita.....	149
Figura 116: Resultados da superfície da amostra de malaquita.....	149
Figura 117: Resultados da superfície da amostra de crisocola.....	150
Figura 118: Resultados da superfície da amostra de calcopirita.....	150
Figura 119: Resultados da superfície da amostra de calcopirita e bornita.....	151
Figura 120: Resultados da superfície da amostra de azurita.....	151
Figura 121: Microscopia eletrônica de varredura da superfície de uma amostra de cobre eletrolítico apresentando porosidades e óxidos (2000 x de aumento).....	153
Figuras 122: Microscopia eletrônica de varredura da superfície de uma amostra de cobre eletrolítico apresentando porosidades e óxidos (2000 x de aumento).....	154
Figura 123: Determinações na superfície da amostra de cobre eletrolítico.....	154
Figuras 124 e 125: Microscopias eletrônicas de varredura da superfície de uma amostra de cobre nativo (2000 x de aumento).....	155
Figura 126: Determinações na superfície da amostra de cobre nativo.....	156
Figuras 127 e 128: Amostras sem ataque químico metalográfico.....	157

Figuras 129 e 130: Amostras com ataque químico metalográfico a base cloreto férrico diluído (0,1 g de FeCl ₃ /100 mL de álcool)	157
Figuras 131 e 132: Amostras com ataque químico metalográfico a base cloreto férrico concentrado (1 g de FeCl ₃ /100 mL de álcool).	157
Figuras 133 e 134: Amostras de cobre nativo sem ataque químico metalográfico	158
Figuras 135 e 136: Amostras de cobre nativo com ataque químico metalográfico a base cloreto férrico concentrado (1 g de FeCl ₃ /100 mL de álcool).....	158
Figura 137: A produção de cobre em laboratório a partir de óxido de cobre (CuO) ou silicato de cobre (CuSiO ₃).	159
Figuras 138 e 139: Aspectos do cadinho inteiro e quebrado no experimento realizado	160
Figura 140: Esquema de obtenção de cobre a partir de sulfeto de cobre.	161
Figura 141: Esquema de laboratório de identificação de dióxido de enxofre.	162
Figura 142: Esquema de obtenção industrial e laboratorial de cobre e enxofre.....	163
Figura 143: Esquema de absorção de SO ₂ , CO ₂ e enxofre.....	165
Figura 144: Esquema de produção de cobre e enxofre	166
Figura 145: Esquema de preparação de cloreto cúprico e sulfeto de hidrogênio.....	166
Figura 146: Esquema da célula eletrolítica	168
Figura 147: Eletrodeposição do cobre e evolução de gás cloro	168
Figura 148: Aspectos da deposição de cobre no catodo.....	169
Figura 149: Experimentos para produção de HCl e S	169
Figura 150: Desenhos: (1) – Escavações na Suméria e Mesopotâmia (3000 a.C.); (2) Fundição de metais na Grécia (2500 a.C.).....	171
Figura 151: Resultados de análises de objetos de cobre da Era Calcolítica (3000 a.C).....	173
Figura 152: Análise de amostra de cobre nativo por fluorescência de raios x	174
Figura 153: Localização da região de Bor, Sérvia.	178
Figura 154: Emissão de SO ₂ na região de Bor, Sérvia.....	178
Figura 155: O vulcão e o abatimento dos gases tóxicos nos complexos industriais reduzindo a zero as emissões tóxicas.	180
Figura 156: Mercado internacional de cobre 2000-2010	181

LISTA DE ABREVIATURAS

ACGIH	American Conference of Governmental Industrial Hygienists
ACV	Avaliação do Ciclo de Vida
COV	Compostos Orgânicos Voláteis
EDX	Energia dispersiva de fluorescência de raios X
EPA	Environmental Protection Agency
EPI	Equipamentos de Proteção Individual
ICMM	International Council on Mining and Metals
ICSG	International Copper Study Group
LCA	Life Cycle Assessment
LT	Limite de Tolerância
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NIOSH	National Institute for Occupational Safety and Health
OSHA	Occupational Safety and Health Administration
PCB	Printed Circuit Board (Placa de circuito impresso)
PEL	Permissible Exposure Limit (Limite Permitido de Exposição)
RC	Refining charges
TC	Treatment charges
TLV	Threshold Limit Values (Valores Limites de Exposição)

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	17
1.1 APRESENTAÇÃO.....	17
1.2 MOTIVAÇÃO.....	20
1.3 OBJETIVOS.....	21
1.4 JUSTIFICATIVAS.....	21
1.5 METODOLOGIA DA PESQUISA DA TESE	22
1.6 ORGANIZAÇÃO DO TEXTO.....	23
2 REVISÃO DA LITERATURA	25
2.1 HISTÓRICOS DOS PROCESSOS DE PRODUÇÃO DE COBRE A PARTIR DE MINÉRIOS DE COBRE NATIVO, OXIDADOS E SULFETADOS	25
2.2 OS CENÁRIOS DA PRODUÇÃO DE COBRE NO MUNDO.....	42
2.3 OS PRINCIPAIS PROCESSOS DE PRODUÇÃO DE COBRE COM BASE EM SULFETO DE COBRE (CuS)	50
2.3.1 Pirometalurgia a partir de Minérios Sulfetados.....	50
2.3.2 Processos Hidrometalúrgicos em Minérios Sulfetados	60
2.3.2.1 Queima de sulfeto de cobre e lixiviação com ácido sulfúrico.....	61
2.3.2.2: Lixiviação direta com ácido sulfúrico concentrado.....	62
2.3.2.3 Lixiviação com cloreto férrico (FeCl ₃).....	63
2.3.2.4 Lixiviação com ácido nítrico (HNO ₃)	64
2.3.2.5 Lixiviação com amônia (NH ₃).....	64
2.3.3 Extração <i>IN SITU</i> de Cobre em Minérios Sulfetados.....	66
2.4 A QUALIDADE DO COBRE E DO ENXOFRE PRODUZIDOS COM BASE EM MINERAIS SULFETADOS	78
2.4.1 Minérios de Cobre Sulfetados	79
2.4.2 Gases Poluentes.....	81
2.4.3 SUCATA DE COBRE.....	83
2.5 AS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO GÁS CLORO (Cl ₂) E DO SULFETO DE HIDROGÊNIO (H ₂ S).....	84
2.5.1 As propriedades Físico-Químicas do Cloro	84
2.5.2 Os vazamentos ocorridos por cloro (Cl₂) em várias partes do mundo	87
2.5.3 As propriedades Físico-Químicas do Sulfeto de Hidrogênio.....	92
2.5.4 Os vazamentos ocorridos por H₂S em várias partes do mundo	95
3 O ENSINO DA MATÉRIA DE PROCESSOS INDUSTRIAIS QUÍMICOS NAS DISCIPLINAS DOS CURSOS DE ENGENHARIA.....	99
3.1 AS EMANAÇÕES VULCÂNICAS	99
3.2 OS PROBLEMAS RELATIVOS AOS ACIDENTES, VAZAMENTOS POLUIÇÃO E SEGURANÇA APRESENTADOS PELOS COMPLEXOS INDUSTRIAIS	108

3.3 A NOVA ORDEM DOS PROCESSOS QUÍMICOS E METALÚRGICOS COM BASE NAS TECNOLOGIAS LIMPAS	114
3.4 O ENSINO DE PROCESSOS INDUSTRIAIS COM BASE NA VISÃO DAS TECNOLOGIAS LIMPAS	121
4 MATERIAIS E MÉTODOS	129
4.1 ANÁLISES DOS MINERAIS UTILIZADOS NESSE ESTUDO.....	129
4.1.1 Preparação das amostras de minerais e cobre eletrolítico para análise química ..	129
4.2 AVALIAÇÃO POR MICROSCOPIA ÓTICA E POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) DO MINERAL COBRE NATIVO COM COBRE ELETROLÍTICO OBTIDO INDUSTRIALMENTE.....	131
4.3 OBTENÇÃO DE PRODUTOS QUÍMICOS SEMELHANTES AOS MINERAIS OXIDADOS E SULFETADOS A SEREM UTILIZADOS NOS EXPERIMENTOS LABORATORIAIS	132
4.3.1 Obtenção de silicato de cobre (CuSiO₃) representando o mineral crisocola	132
4.3.2 Obtenção de óxido cuproso (Cu₂O) representando o mineral cuprita	132
4.3.3 Obtenção de sulfeto cuproso (Cu₂S) representando o mineral calcosita.....	132
4.3.4 Obtenção de sulfeto cúprico (CuS) representando o mineral covellita	133
4.3.5 Obtenção de sulfeto duplo de cobre e ferro II (CuS.FeS) representando o mineral calcopirita	133
4.3.6 Obtenção de carbonato hidróxido cúprico CuCO₃.Cu(OH)₂ representando o mineral malaquita	134
4.4 DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS LABORATORIAIS VISANDO OBTENÇÃO DE COBRE A PARTIR DE MINÉRIOS DE COBRE OXIDADOS	134
4.4.1 Obtenção de cobre a partir de óxido cuproso ou mineral cuprita	134
4.4.2 Obtenção de cobre a partir de silicato de cobre ou crisocola	135
4.4.3 Obtenção de cobre a partir de carbonato hidróxido cúprico ou malaquita	135
4.5 DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS LABORATORIAIS VISANDO OBTENÇÃO DE COBRE A PARTIR DE MINÉRIOS DE COBRE OXIDADOS	136
4.5.1 Obtenção de cobre a partir de sulfeto de cobre ou covelita.....	136
4.5.2- Obtenção de cobre a partir de sulfeto de cobre ou covelita utilizando cadinho cerâmico.....	138
4.5.3 Obtenção de cobre a partir da queima de sulfeto de cobre (CuS), solubilização do resíduo com ácido sulfúrico e cementação ou eletrólise da solução de sulfato cúprico..	139
4.5.4 Obtenção de cobre a partir de calcopirita (CuFeS₂) com tratamento em autoclave com amônia	141
4.5.5 Experimento de refino eletrolítico para produção de cobre de alta pureza.....	141
4.5.6 Modelo para explicar a extração in situ de minério de cobre sulfetado.....	142
4.6 DESENVOLVIMENTO DO PROCESSO LABORATORIAL VISANDO OBTENÇÃO DE COBRE A PARTIR DE MINÉRIOS DE COBRE SULFETADOS COM BASE EM TECNOLOGIA LIMPA	144
5- RESULTADOS LABORATORIAIS.....	148
5.1 ANÁLISE DOS MINÉRIOS BRUTOS CORRESPONDENTE AOS MINÉRIOS DE COBRE.....	148
5.1.1 Resultados da análise da superfície do mineral malaquita bruta CuCO₃.Cu(OH)₂	148
5.1.2 Resultados da análise da superfície do mineral malaquita superfície polida CuCO₃.Cu(OH)₂	149
5.1.3 Resultados da análise da superfície do mineral crisocola – CuSiO₃.....	149
5.1.4 Resultados da análise da superfície do mineral calcopirita – CuFeS₂.....	150

5.1.5 Resultados da análise da superfície do mineral calcopirita e bornita– CuFeS₂ e Cu₅FeS₄	150
5.1.6 Resultados da análise da superfície do mineral azurita Cu₂ [(CO₃)₂ (OH)₂]	151
5.1.7 Avaliação final das análises de minérios brutos de cobre	151
5.2 ANÁLISES POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E MICROSCOPIA ÓTICA DE AMOSTRAS DE COBRE ELETROLÍTICO E COBRE NATIVO	152
5.2.1 Microscopia eletrônica de varredura e análise elementar por EDX (Energia dispersiva de fluorescência de raios X) em amostra de cobre eletrolítico	153
5.2.2 Microscopia eletrônica de varredura e análise elementar por EDX (Energia dispersiva de fluorescência de raios X) em amostra de cobre nativo	155
5.2.3 Microscopia ótica metalográfica de amostra de cobre eletrolítico	156
5.2.4 Microscopia ótica metalográfica de amostra de cobre nativo	158
5.2.5 Avaliação final das amostras de cobre eletrolítico e cobre nativo	158
5.3 AVALIAÇÃO DE DESEMPENHO DOS ENSAIOS LABORATORIAIS PARA OBTENÇÃO DE COBRE E ENXOFRE	159
5.3.1 Avaliação do processo de redução de cobre utilizando minério de cobre oxidado, óxido e silicato de cobre obtidos em laboratório	159
5.3.2 Avaliação do processo de redução de cobre utilizando minério de cobre sulfetado	161
5.3.3 Avaliação do processo industrial de redução de cobre utilizando minério de cobre sulfetado	162
5.3.4 Avaliação do processo de produção de cobre e enxofre baseado em tecnologia limpa	165
6 CONSIDERAÇÕES E DISCUSSÕES FINAIS	170
6.1 A PRODUÇÃO DE COBRE ATRAVÉS DOS TEMPOS	171
6.2 AS CONTAMINAÇÕES DE CO₂, SO₂, H₂S PROVOCADAS NO PLANETA	176
6.3 AS TECNOLOGIAS LIMPAS E A PRODUÇÃO DE COBRE	180
6.4 A OBTENÇÃO LABORATORIAL DE COBRE E ENXOFRE BASEADA NOS PRINCÍPIOS DAS TECNOLOGIAS LIMPAS	182
7 CONCLUSÕES E PROPOSTAS DE TRABALHOS FUTUROS	187
7.1 CONCLUSÕES	187
7.2 PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS	190
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	191

1 INTRODUÇÃO

1.1 APRESENTAÇÃO

De uma maneira geral, os processos naturais que ocorrem na natureza podem ser classificados em controláveis e incontroláveis. Os resíduos gerados nos processos controláveis, geralmente, são convenientemente reciclados pela própria natureza, de tal forma, que não criam e nem geram grandes impactos ambientais. Por outro lado, os processos naturais incontroláveis, como vulcões, terremotos, furacões e outros, podem causar danos ambientais e sociais devastadores.

Os vulcões, por exemplo, geram grande quantidade de lava, poeira e gases altamente corrosivos e tóxicos, tais como, dióxido de carbono (CO_2), dióxido de enxofre (SO_2), cloreto de hidrogênio (HCl), fluoreto de hidrogênio (HF) e sulfeto de hidrogênio (H_2S).

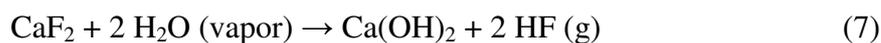
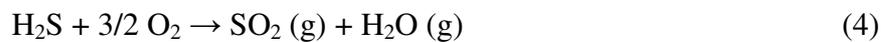
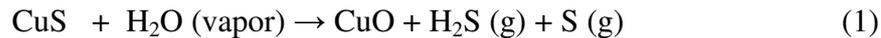
Segundo Delmelle et al. (2001, 2002), alguns vulcões se constituem nas maiores fontes de emissões do mundo de SO_2 , HCl e HF e outros gases tóxicos que contribuem, significativamente, para a formação de deposições ácidas (chuvas ácidas) nos ecossistemas.

O monitoramento realizado a cerca de 40 km de distância do vulcão Masaya, na Nicarágua, revelou taxas de deposição de SO_2 variando de 2 a 791 mg/m^2 (2 dias) enquanto as taxas de HCl variaram de 1 a 297 mg/m^2 (2 dias) criando, direta e indiretamente, uma poluição em uma área equivalente 1250 km^2 . As pesquisas mostraram que as vegetações nessas regiões apresentaram danos consideráveis em função dessas deposições ao longo do tempo (DELMELLE, 2001).

Trabalhos de pesquisas realizados por Kazahaya et al (2004) comprovaram que, em dezembro de 2002, o vulcão da ilha de Miyakejima, no Japão, chegou a lançar no ambiente cerca 54 t/dia de SO_2 causando consideráveis alterações climáticas.

Na visão de Sparks (1998), o magma que está no interior da Terra é constituído de substâncias em estado de fusão e de altíssimas temperaturas. Quando a pressão interna atinge o máximo, o magma procura uma saída para o exterior, despejando através de fraturas na

rocha já existentes ou através de novas aberturas, que a massa líquida, em alta temperatura, faz abrir na superfície terrestre. Alguns minerais existentes nessas áreas como os minerais sulfetados (CuS, ZnS, PbS, NiS), os halogenetos (MgCl₂, CaF₂) e os carbonatos (CaCO₃, BaCO₃, MgCO₃) podem reagir e formar as emissões de gases tóxicos conforme mostram, a seguir, as reações que podem ocorrer em temperaturas superiores a 1000°C (OHLWEILER, 1971):



É importante assinalar que essas reações podem ocorrer no interior do vulcão e as concentrações e as quantidades geradas e expelidas para o ambiente são muitas vezes semelhantes às produzidas pelas indústrias químicas e metalúrgicas nas diversas partes do mundo.

Com base na visão crítica de Hermittee (1995) e Mainier (1999), a ideia de que a natureza possa ter direitos provoca em algumas pessoas furor, ódio, desprezo, indignação, indiferença ou medo, pois reconhecer direitos implica em instituir um sujeito de direito que passe a dispor de capacidade jurídica. A natureza pertence à humanidade. Toda e qualquer ação destruidora contra a natureza passa a ser considerada como crime contra a humanidade, onde as contaminações industriais, os desmatamentos, os efluentes despejados aleatoriamente e sem tratamento e as queimadas se destacam. Entretanto, a quem cobrar quando a própria natureza é o ator principal, como é o caso dos vulcões que se comportam contaminando o ambiente como se fossem um grande complexo industrial, sem regras e sem controle, conforme mostra a comparação apresentada a seguir, na figura 1.

É claro que, dentro dos conhecimentos atuais, ainda é impossível controlar os vulcões, principalmente quando lançam poeira, lava fundida e gases corrosivos e tóxicos ao meio ambiente. No entanto, existem Centros de Estudos e Pesquisas, no mundo inteiro, voltados para estudos e monitoramentos dos vulcões extintos e dos vulcões ativos e vários alertas são emitidos visando minimizar os desastres ambientais provocados pela emissão vulcânica.

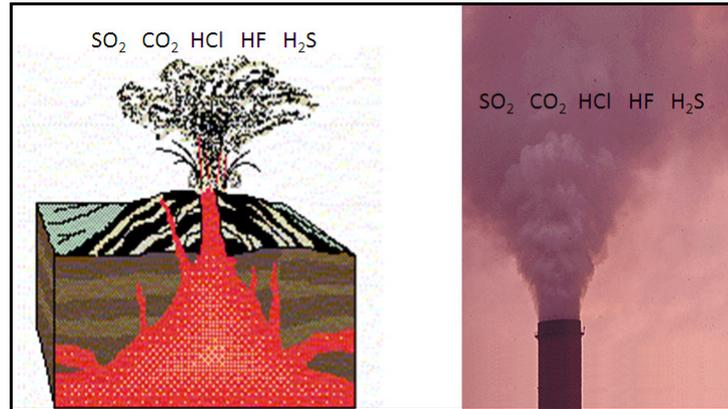


Figura 1: Exemplo comparativo entre um vulcão em atividade e a chaminé de uma fábrica expelindo os mesmos gases corrosivos e tóxicos, com a conseqüente produção de deposições ácidas (chuvas ácidas).

Este trabalho não tem como objetivo questionar e comparar as ações incontroláveis dos vulcões com os complexos industriais metalúrgicos ou químicos. Todavia, não é válido somente monitorar as emissões corrosivas e tóxicas dos complexos industriais lançadas ao longo dos anos nos ecossistemas sem procurar desenvolver nenhuma ação, pois grande parte desses complexos industriais tradicionais foi projetada nas décadas de 1940, onde as regras ambientais praticamente não existiam. Naquela época, a ordem era produzir a qualquer custo, atropelando as vozes que clamavam por políticas ambientais. Provavelmente, o correto dentro de uma visão crítica técnica-educacional atual é questionar, comparar e propor tecnologias limpas ou mais limpas que possam minimizar esses efeitos e que não estejam na contramão da sociedade.

Segundo Baird (2002), o fenômeno das chuvas ácidas, hoje denominado de deposições ácidas, foi descoberto por Agnus Smith na Inglaterra, por volta de 1880, mas permaneceu esquecido e somente foi lembrado na década de 1950.

O termo tecnologia, segundo François Sigaut (SCHEPS, 1994) foi usado na década de 50 para designar conjuntos de técnicas modernas e de caráter científico em oposição às práticas, supostamente, empíricas dos artesãos. Atualmente, tem-se a sensação que a tecnologia está orientada para transformações de sua própria existência, com inovações superpostas sobre as próprias inovações que produz, ou seja, no caso particular das indústrias químicas, o meio ambiente é o eixo central que provoca essas transformações.

Hoje em dia, o termo tecnologia limpa se destaca podendo ser definida como o conjunto de métodos e técnicas que objetiva a minimização dos resíduos industriais e tem como eixo central a preservação do meio ambiente, a sustentabilidade, a proteção ao trabalhador e seus descendentes e conseqüentemente, adotando normas de gestão ambiental e de saúde pública. As matérias-primas e as energias utilizadas e necessárias ao processo devem

ser otimizadas e integradas ao ciclo de produção e consumo, de tal forma, a minimizar o impacto ambiental. A operação, as condições operacionais e os equipamentos envolvidos devem ser gerenciados com base na gestão crítica, que visa diminuir a possibilidade de falhas e danos. Finalmente, a tecnologia limpa deve ter como princípio fundamental a finalidade de propiciar uma melhor qualidade de vida para o homem, ou seja, a tecnologia limpa deve ser sempre um direito do cidadão no presente e no futuro.

Visando a estabelecer respostas quanto às questões referentes às tecnologias tradicionais e as tecnologias limpas, ou mais limpas, como exemplo, optou-se por avaliar a produção de cobre, metal que tem atravessado as eras antigas e continua, atualmente, a desempenhar papel relevante nos equipamentos que visam o bem-estar da sociedade. Daí, a necessidade, na visão do ensino de engenharia de processos químicos ou metalúrgicos, de comparar e avaliar os processos pirometalúrgicos que, a partir de minérios sulfetados, como o sulfeto de cobre (CuS), podem produzir cobre e enxofre, porém, ao mesmo tempo geram grandes emissões de CO₂, sejam provenientes da própria redução térmica ou através da queima de hidrocarbonetos ou carvão para manter a temperatura do processo da ordem de 1200°C. É difícil fazer previsões das tecnologias ao longo do tempo, entretanto, é importante o estabelecimento da responsabilidade sobre as questões ambientais que envolvem as emissões atmosféricas, contaminantes, geração de resíduos tóxicos, conhecimento das rotas industriais sendo obrigatória a imposição de padrões e parâmetros críticos.

1.2 MOTIVAÇÃO

A motivação deste trabalho está centrada na proposta de desenvolver uma tecnologia para produção de cobre eletrolítico e enxofre de alta qualidade, ainda que incipiente, em fase de laboratório, em baixa temperatura e sem liberação de CO₂ e SO₂ para o ambiente a partir de minérios sulfetados. O cobre foi escolhido por ser considerado um dos primeiros metais conhecido pelo homem e devido às suas características físico-químicas e mecânicas terem perpassado pelos milênios, penetrando em todos os segmentos sociais e industriais, envolvendo, direta e indiretamente, os seres vivos e o ambiente, em função das várias técnicas e tecnologias aplicadas. Na atividade de professora de processos químicos, a autora tem constatado ao longo da sua trajetória acadêmica, que a maioria dos livros didáticos mostra a produção de insumos químicos ou metalúrgicos utilizando tecnologias antigas (tradicionais) onde as altas temperaturas e geração de poluentes ainda é uma questão recorrente. Na figura 1, foi apresentada uma visão da comparação entre um vulcão e uma chaminé de uma fábrica produzindo poluentes altamente corrosivos e tóxicos. O vulcão não tem controle, o que se

tenta é monitorá-lo e desenvolver rotas de fuga para o caso de erupções violentas. Entretanto, cabe ao professor mostrar através de tecnologias limpas a possibilidade de minimizar, reduzir ou eliminar o CO₂ e o SO₂ lançados no meio ambiente. O cenário de atuação do professor é organizar ideias e processos que possam motivar os alunos na visão de construir um mundo melhor questionando os atuais processos de produção e conseqüentemente propondo novos projetos.

1.3 OBJETIVOS

Com base no que foi apresentado anteriormente, referente às características e propriedades dos processos de produção de cobre e enxofre a partir do sulfeto de cobre (CuS), tendo como pano de fundo o questionamento das tecnologias tradicionais frente às novas ordenações ambientais, tema abordado nesta pesquisa, este trabalho conduz à proposição dos seguintes objetivos específicos:

- Avaliar o histórico e os conceitos da época em que esses processos de obtenção de cobre foram concebidos e executados;
- Pesquisar processos de produção de cobre que visem excluir o carbono (carvão) e/ou hidrocarbonetos geradores de dióxido de carbono;
- Mostrar a necessidade de reduzir a temperatura dos processos visando baixar os custos em relação à energia gasta e propiciar melhorias ao meio ambiente;
- Mostrar a importância das tecnologias limpas ou mais limpas nas novas orientações ambientais;
- Produzir cobre e enxofre de alta qualidade;
- Desenvolver uma proposta de experimento visando o entendimento das rotas de fabricação dos produtos e dos contaminantes gerados ou agregados durante o processamento industrial, com vista à preservação ambiental e a política das tecnologias limpas.

1.4 JUSTIFICATIVAS

As justificativas desse trabalho estão alicerçadas nos seguintes pontos:

- a obrigação e a necessidade do desenvolvimento de tecnologias que promovam a redução do efeito estufa pela não geração de CO₂ nos processos industriais;

- a importância de argumentar, aclarar e desvelar no ensino universitário de processos industriais químicos ou metalúrgicos a necessidade de inclusão dos fundamentos das tecnologias limpas no sentido da sustentabilidade ambiental;
- a necessidade de questionar o uso da premissa do tratamento de efluentes no final de linha (“end-of-pipe”) nos projetos industriais;
- o compromisso de argumentar dentro da temática das tecnologias limpas que algumas contaminações ambientais dentro de uma política de segurança industrial, em vez de tornar-se um problema ambiental, podem gerar matérias primas de alta qualidade.

1.5 METODOLOGIA DA PESQUISA DA TESE

A concepção, o planejamento e a execução da tese apresentada têm como foco principal buscar uma contribuição no sentido de estabelecer uma proposta de processo industrial, em fase laboratorial, baseado na inovação e nas premissas das tecnologias limpas visando à sustentabilidade ambiental. É um estudo complexo, porém desafiante em todos os sentidos, pois, procura estabelecer um fio condutor entre o passado, o presente e o futuro dos processos industriais onde estão relacionados o meio ambiente, as matérias-primas e os novos cenários de mercado globalizado.

O modelo apresentado na Figura 2, a seguir, estabelece a rota de elaboração da tese.

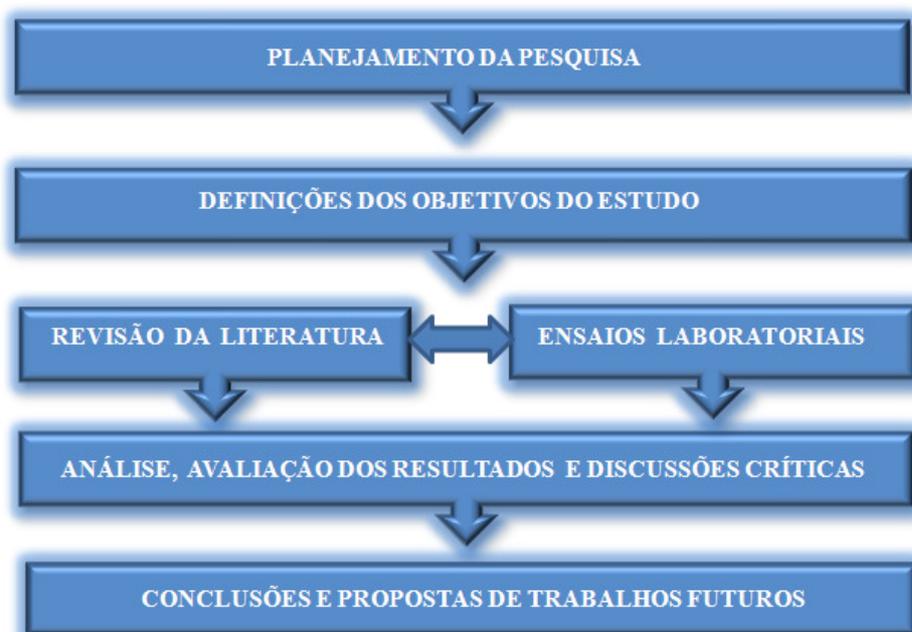


Figura 2: Desenvolvimento da pesquisa

A pesquisa bibliográfica foi elaborada a partir de livros, artigos de periódicos, legislações e normas, cujas fontes de consulta incluem as páginas eletrônicas confiáveis, através de organizações nacionais e internacionais, compreendendo órgãos oficiais, instituições não oficiais de renomada credibilidade e empresas. A pesquisa visou abordar os processos de produção de cobre e enxofre tendo como matéria-prima o sulfeto de cobre (CuS), as questões relativas às tecnologias tradicionais, limpas e mais limpas, bem como os passivos ambientais, as contaminações e os resíduos e emissões tóxicas geradas pelos complexos industriais.

Em função da natureza das questões contextualizadas, a pesquisa pode ser classificada como aplicada na medida em que objetiva apresentar os conhecimentos e a aplicabilidade de um processo de produção de cobre que minimize as emissões de CO₂ no ambiente.

Esta pesquisa também pode ser considerada uma pesquisa aplicada na área educacional, pois visa demonstrar que o ensino de processos industriais nos cursos de engenharia deve propiciar conhecimentos centrados nas avaliações dos processos tradicionais. A idéia neste segmento é confrontar as inovações que visem às reduções dos custos de energia, a redução ou emissões zero de efluentes, a segurança industrial e todos os parâmetros que envolvem a sustentabilidade ambiental.

Caracteriza-se, também, como uma pesquisa exploratória uma vez que não visa verificar teorias e sim buscar alternativas para solução de problemas ainda pouco discutidos no cenário local, nacional e empresarial.

Os ensaios de laboratório foram realizados visando demonstrar em nível de bancada laboratorial a viabilidade das reações químicas que envolvem os processos industriais para produção de cobre e enxofre a partir de sulfeto de cobre (CuS).

1.6 ORGANIZAÇÃO DO TEXTO

O trabalho desenvolve-se em oito capítulos. Este primeiro capítulo apresenta uma introdução sobre a importância do entendimento sobre as questões ambientais e o desenvolvimento de tecnologias que não venham na contramão da sustentabilidade, a caracterização da situação problema, bem como os objetivos, as justificativas e a metodologia aplicada.

No segundo capítulo buscou-se apresentar uma revisão bibliográfica extensa sobre os processos de obtenção de cobre desde os primórdios da civilização até os atuais momentos da industrialização, enfatizando os problemas relativos às contaminações ambientais bem como de segurança industrial.

O terceiro capítulo apresenta o tópico relativo ao ensino da matéria de processos industriais químicos nas disciplinas dos cursos de engenharia tendo como base as emanções vulcânicas e suas relações com os complexos industriais destacando a poluição e os transtornos que sofrem as populações que habitam as suas vizinhanças. Além disso, também descreve as relações das tecnologias limpas aplicadas aos processos industriais.

O quarto capítulo descreve os principais experimentos, os métodos de produção de substâncias químicas, bem como, os procedimentos das análises dos minerais utilizados nos experimentos. Este capítulo descreve, ainda, o experimento baseado na tecnologia limpa para obtenção de cobre e enxofre sem emitir gases poluentes para a atmosfera.

Os resultados dos ensaios laboratoriais são apresentados no quinto capítulo enquanto o capítulo seis apresenta uma visão geral enfocando as considerações e discussões relativas às metodologias laboratoriais e aos resultados apresentados com base nas premissas das tecnologias limpas.

No sétimo capítulo são apresentadas as conclusões e as propostas de trabalhos futuros e finalizando têm-se as referências bibliográficas.

2 REVISÃO DA LITERATURA

Neste capítulo, serão abordados os seguintes assuntos:

- Os processos de produção de cobre e enxofre a partir de minérios sulfetados envolvendo, o histórico, os minérios de cobre, as principais reações do processo de produção, a qualidade do cobre e enxofre produzidos;
- As contaminações, as emissões atmosféricas, referentes à produção de cobre e enxofre;
- As contaminações associadas aos minérios de cobre e aos processos de produção;
- As propriedades físico-químicas do sulfeto de hidrogênio (H₂S) e do gás cloro (Cl₂) em relação às propriedades tóxicas e a segurança industrial no caso de vazamentos acidentais referentes ao processo de produção de cobre a ser proposto nesta tese.

As descrições desses conteúdos servirão de base para uma avaliação crítica nos capítulos posteriores.

2.1 HISTÓRICOS DOS PROCESSOS DE PRODUÇÃO DE COBRE A PARTIR DE MINÉRIOS DE COBRE NATIVO, OXIDADOS E SULFETADOS

As evidências arqueológicas indicam que o cobre, provavelmente, foi um dos primeiros metais a ser conhecido pelo homem.

Vários são documentos que relatam estas descobertas na Península dos Balcãs (JAVANOVIC, 1978; SLJIVAR, 2006, JAVANOVIC, 2009), na China (HANKS, B. & DOONAN, 2009), na Índia (SHRIVASTVA, 1999; BALASUBRAMANIAM et al., 2002), na América do Norte (LEVINE, 2007) e na América do Sul (LAU, 2010).

Neste item objetivou-se avaliar a incipiente metalurgia surgida na região do antigo Oriente Médio visando particularizar a metalurgia do cobre e consubstanciar no tempo e no espaço as diretrizes da tese.

Segundo Patterson (1971), as progressivas descobertas, experimentações e as práticas metalúrgicas rudimentares desenvolvidas pelos artesãos ao longo dos milênios a.C. legaram à sociedade o cobre, suas ligas e a diversidade de suas aplicações em todos os segmentos industriais e sociais. Dessa forma, as técnicas e as tecnologias em relação ao cobre nas eras antigas tiveram três grandes momentos:

- a catação¹ do cobre nativo proveniente dos afloramentos minerais superficiais e seu uso na fabricação dos primeiros artefatos;
- a obtenção do cobre por redução térmica dos minérios de cobre oxidados/carbonatados e o início da embrionária pirometalurgia;
- a extração e a obtenção de cobre e enxofre provenientes de sulfeto de cobre em jazidas mais profundas.

O início do uso do cobre ocorreu quando o homem primitivo observou os afloramentos minerais onde ocorriam nódulos, pedaços ou placas de cobre nativo conforme mostram as Figuras 3 e 4.



Figuras 3 e 4: Amostras de cobre nativo encontrado em afloramentos superficiais.

Fonte: <http://armchairprehistory.com>

Fonte: www.virtualmuseum.ca

A catação desse mineral resultou na confecção de pequenas peças para ornamentos e pinos de martelos primitivos. Alguns desses artefatos rústicos foram encontrados em Ali Kosh, no Irã Ocidental e em Anatólia na Turquia nos períodos compreendidos entre o nono e o sétimo milênio a.C.

¹ Catação, cata – escavação mais ou menos profunda, conforme a natureza do terreno, mineração.

Os artefatos foram confeccionados através de martelamento ou polimento rústico, entretanto, os artesãos não usaram o fogo para fundir o cobre nativo.

A tecnologia da fusão aplicada ao cobre nativo, provavelmente, ocorreu no Oriente Médio, entre o sétimo e o quarto milênio a.C.. Tais fatos são referendados com base nas análises químicas e metalográficas realizadas em grande parte nos artefatos e nas obras de arte dessa época. A estrutura dendrítica², não uniforme e a alta pureza do cobre nos artefatos daquela época revelaram e atestaram o uso da fusão do cobre nativo nessas confecções artesanais (McNEIL, 2002; BUNCH & HELLEMANS 2004).

Segundo Day (1962), as análises químicas realizadas em peças do Antigo Egito, no período de 4500 a.C. também revelaram que os artesãos egípcios utilizaram processos de fusão com cobre nativo de alta pureza (99,53 % de cobre, ferro 0,08%; isentos de arsênio e chumbo). Pela pureza do material ficou constatado o uso do cobre nativo para a confecção dos artefatos e obras de arte.

No período compreendido entre 3300 e 3000 a.C, foram encontrados, em escavações realizadas pelo arqueólogo Jean Perrot (Chefe da Missão Arqueológica Francesa em Beersheba), em 1951, na região de Abu Matar próximo a antiga cidade de Beersheba, em Israel, vestígios de um forno para fundição de cobre. O forno foi reconstruído, virtualmente, pelo arqueólogo conforme mostra o desenho esquemático da Figura 5. Era cilíndrico com 30 a 40 cm de diâmetro e no seu interior ficava um cadinho com 12 cm de diâmetro assentado em um leito de carvão (PERROT, 1963; McNEIL, 2002).

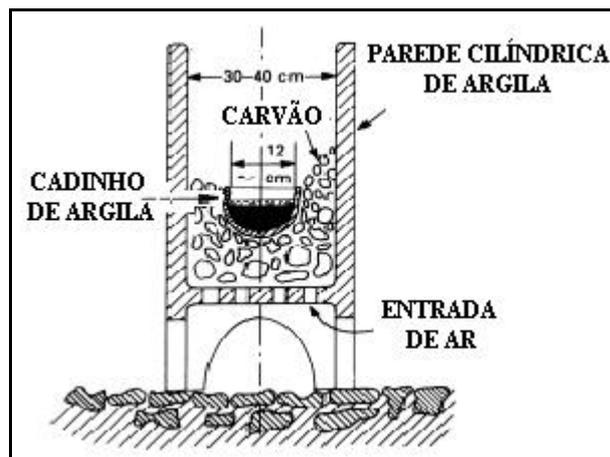


Figura 5: Forno de produção de cobre datado de 3300 a 3000 a.C.

Fonte: McNEIL, 2002, modificado.

² Dendrítica – mancha semelhante a ramificações

Geralmente os cadinhos usados na fusão do cobre eram confeccionados com argila. A Figura 6, a seguir, apresenta dois tipos de cadinhos pertencentes à coleção Petrie da Universidade de Londres (DAVEY, 1985), visando exemplificar a forma dos cadinhos usados nos fornos de cobre.

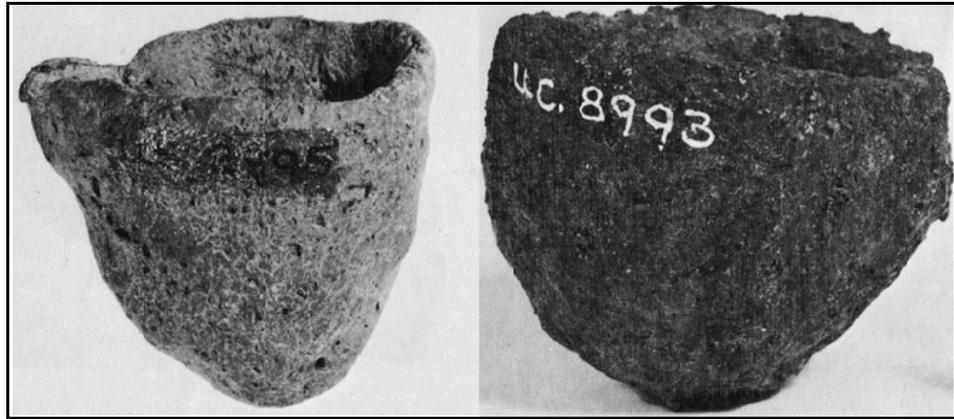


Figura 6: Tipos de cadinho usados nos fornos de fusão de cobre.

Fonte: DAVEY, 1985.

Provavelmente naquela época, o processo de produção de cobre utilizando esses fornos constava, primeiramente, da colocação do carvão e do assentamento do cadinho no interior do forno. Em seguida, o artesão catava os nódulos e fragmentos de cobre nativo e os colocava no cadinho. Então, o fogo era aceso e o ar que entrava pela parte inferior do forno propiciava o aumento da temperatura. Com o passar do tempo toda a massa de cobre se tornava quase líquida e era vazada para os moldes feitos em argila conforme mostra a Figura 7.

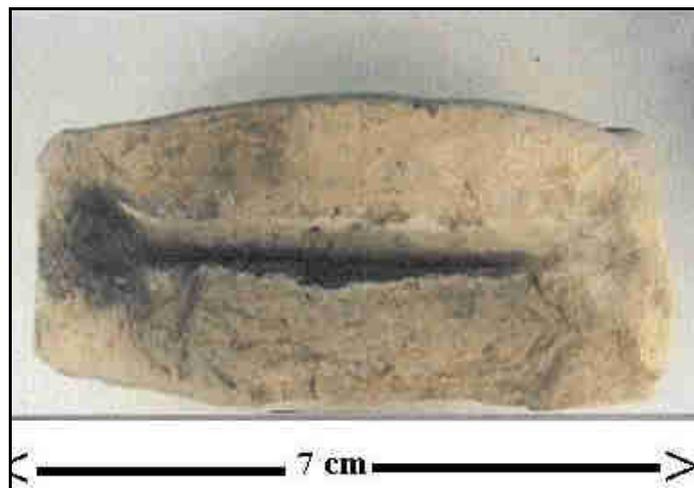


Figura 7: Molde em argila para confecção das peças de cobre.

Fonte: LEVY et al., 2002, modificado.

O segundo momento da metalurgia do cobre, seguindo o raciocínio de Patterson (1971), teria se iniciado no terceiro milênio a.C. e começaria a ocorrer à medida que o cobre nativo ficava raro nos afloramentos minerais conhecidos na época. Os trabalhadores (mineradores) e os artesãos eram obrigados a se deslocarem a procura de novos afloramentos minerais.

Além disso, algumas civilizações já começavam a se estabelecer nas regiões do Tigre e do Eufrates, e conseqüentemente, a riqueza, o poder e a demanda crescente de artefatos de cobre levaram e estimularam os trabalhadores à prospecção precoce de minérios de cobre nas regiões montanhosas ao norte do Tigre e do Eufrates.

Dessa forma, podem-se conceber quatro diretivas que concorreram, sistematicamente, para o desenvolvimento deste ciclo, quais sejam:

- a escassez e os longos deslocamentos dos mineradores e artesãos a procura de cobre nativo;
- os mineradores e os artesãos observaram a ocorrência de minérios ricos em cobre, como: a azurita [$2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$], a cuprita (Cu_2O), a crisocola ($\text{CuSiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e a malaquita [$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$]; junto aos afloramentos de cobre nativo;
- os mineradores e os artesãos já associavam a coloração azul e a verde dos minerais encontrados junto ao minério de cobre nativo;
- o conhecimento adquirido pelos artesãos nas operações de fundição quando observaram que os minerais oxidados poderiam ser reduzidos a cobre metálico com a adição de carvão, juntamente, com as cinzas e a areia como auxiliar da fundição.

A Figura 8, a seguir, apresenta um recorte de minerais associados ao minério de cobre nativo, provavelmente, a imagem que os mineradores e os artesãos daquela época observaram na procura do cobre nativo.

O conhecimento adquirido no dia a dia nos fornos de fundição de cobre nativo, aliado a necessidade de produzir um cobre menos contaminado levou os artesãos a entenderem, conscientemente ou não, o processo de redução dos minérios oxidados e carbonatados na formação do cobre metálico.

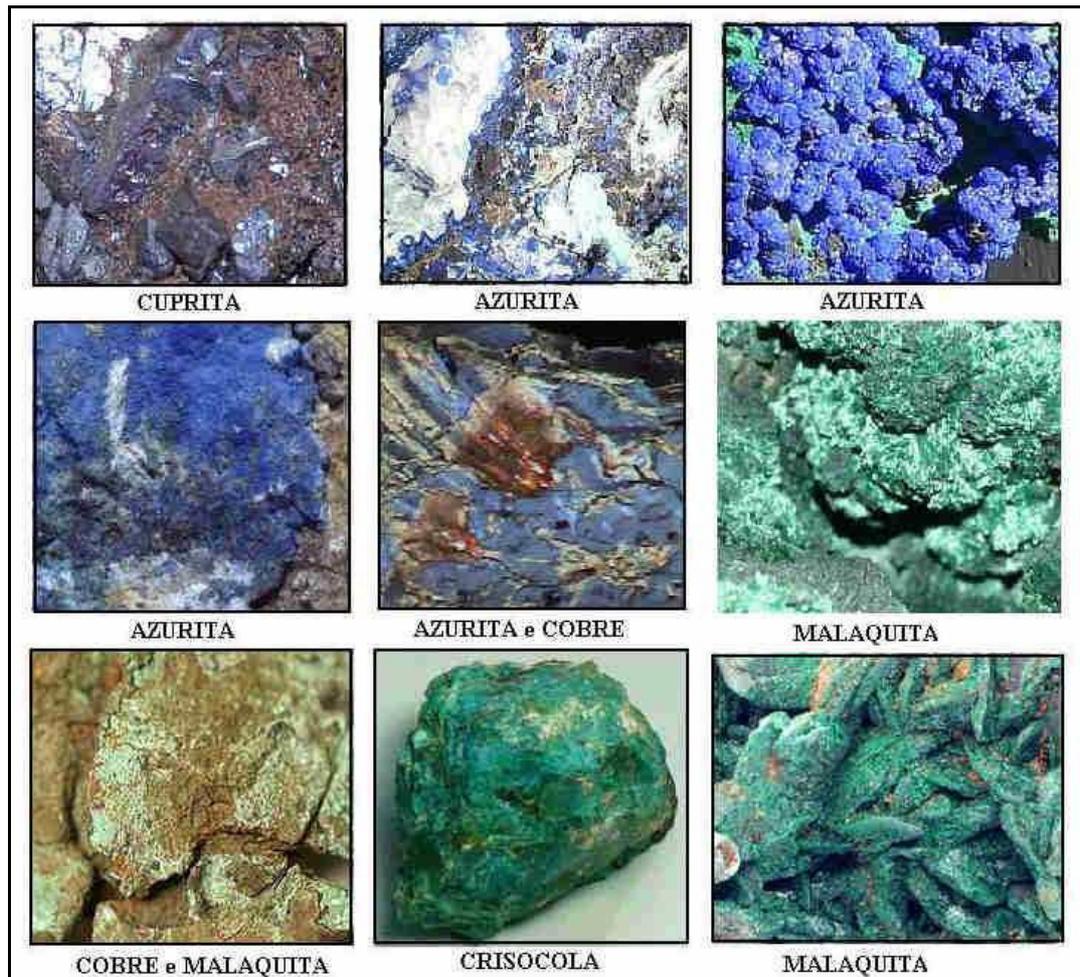


Figura 8: Recorte de minerais oxidados de cobre associado aos afloramentos de cobre nativo

Fonte: corte e colagem de fotos de várias procedências.

Além disso, também, os artesãos procuraram estabelecer as relações entre a tríade carvão-minério-temperatura, sobretudo, quando o minério de cobre era contaminado com sulfeto de ferro (FeS) ou pirita (FeS_2).

Paralelamente, o conhecimento do uso das cinzas e da areia ajudou a fortalecer o conceito de escorificação³ que separava a fase líquida fundida (cobre líquido) da escória sólida e arenosa, tornando o cobre mais puro (McNEIL, 2002).

A reconstrução virtual de fornos de cobre encontrados em Timna, ao sul de Negev, Israel, mostrou outra inovação técnica que veio contribuir no aumento da temperatura dos fornos, ou seja, a utilização de foles para insuflação de ar, construídos com peles de animais.

Provavelmente, os artesãos na preparação da produção de cobre escolhiam os minérios azulados ou esverdeados, pois, acreditavam que tinham maior teor em cobre. Colocavam parte do carvão no fundo do forno e em seguida colocavam o cadinho. O minério era misturado ao

³ Ato de separar as escórias (resíduo silicoso que se separa de metais ou minérios em fusão)

carvão e a areia e finalmente, esta mistura era acondicionada no cadinho. Então, o fogo era aceso e o ar era insuflado pelo fole⁴ pela parte inferior do forno visando propiciar o aumento da temperatura conforme mostra o esquema desse forno apresentado, a seguir, na Figura 9.

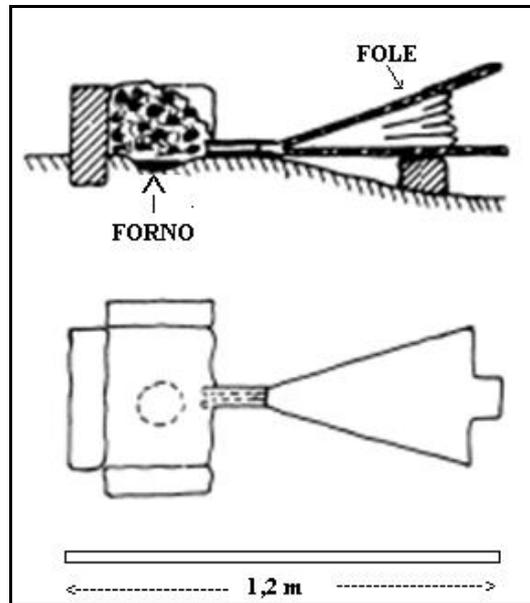


Figura 9: Esquema reconstruído de fornos de cobre com insuflação de ar (2000 a.C.)

Fonte: McNEIL, 2002, modificado.

Conforme mostra a Figura 10, a massa de cobre no interior do cadinho quando se tornava líquida e escoava, normalmente, para os moldes feitos em argila.

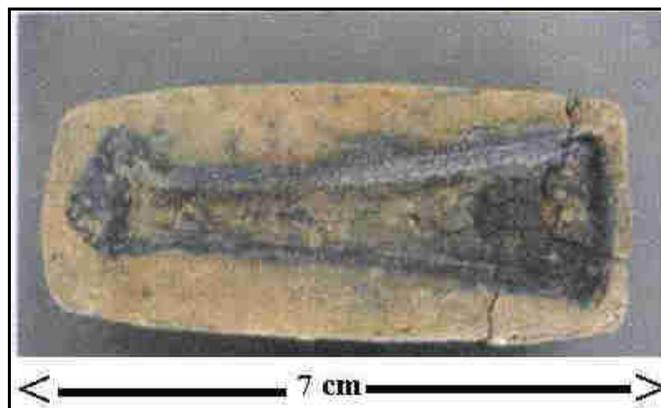


Figura 10: Molde em argila para confecção das peças de cobre

Fonte: LEVY et al., 2002, modificado.

A Figura 11 representa dois eixos de cobre fabricados com moldes de argila semelhantes ao apresentado na Figura 10.

⁴ Fole- dispositivo feito com peles de animais para insuflar o ar no forno

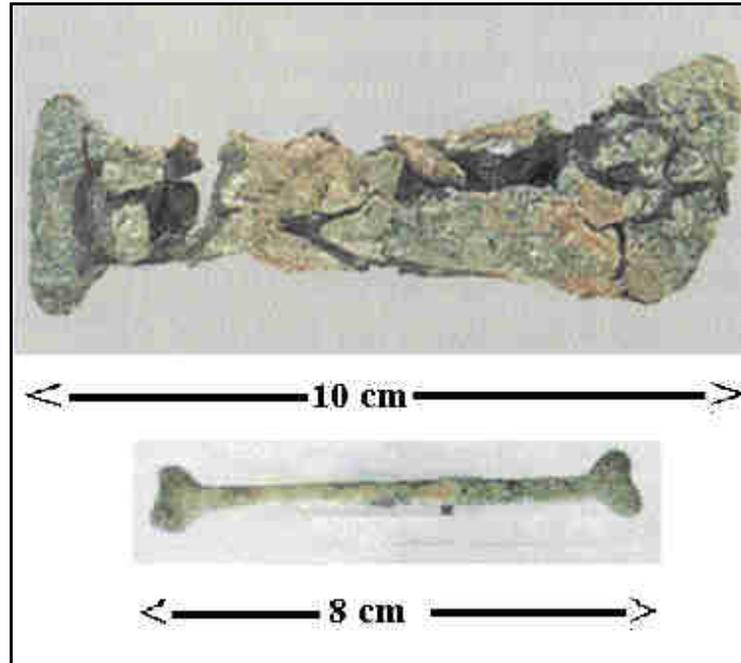


Figura 11: Eixos de cobre fabricados em moldes de argila

Fonte: LEVY et al., 2002, modificado.

A Figura 12 apresenta uma esfera de cobre onde é possível verificar que pinos de cobre foram usados para a refusão. Talvez com base nesta figura seja possível aceitar o reúso, reciclagem ou reutilização do cobre como uma prática aplicada a milênios da atual era cristã.

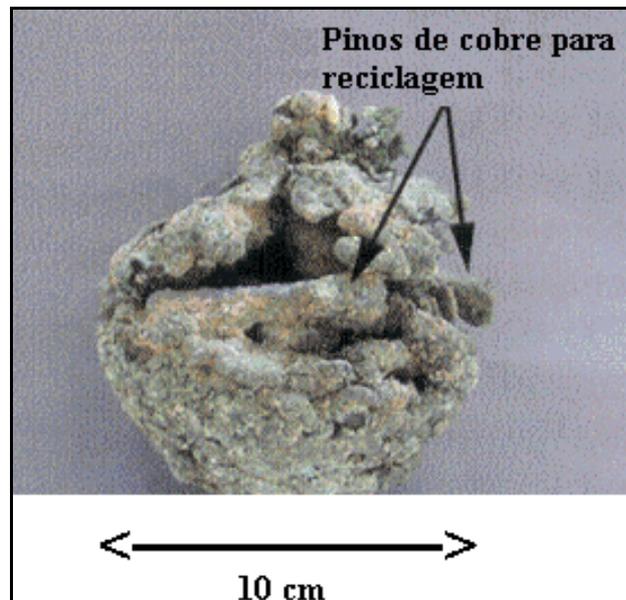


Figura 12: Esfera de com pinos de cobre para refusão

Fonte: LEVY et al., 2002, modificado.

A cor esverdeada que aparece nas peças de cobre é devida a corrosão provocada pelo solo, pois, as mesmas foram encontradas em escavações realizadas nas regiões em Shiqmim, Israel (GOLDEN et al., 2001).

Segundo Thornton & Rehren (2009) os cadinhos confeccionados naquela época tiveram um papel fundamental no desenvolvimento da metalurgia do cobre e suas ligas. Algumas inovações ocorreram como, por exemplo, o abaulamento do corpo do cadinho visando o vazamento do cobre para os moldes; a maior espessura das paredes; a mistura da argila com areia para dar maior dureza ao material e o cozimento do cadinho com material orgânico para melhorar a aglutinação da argila.

Com base nos fragmentos cerâmicos de cadinhos encontrados em Shiqmim, Israel (GOLDEN et al., 2001), foi possível reconstruir, virtualmente, os cadinhos usados nos fornos desta época conforme, mostra a Figura 13.

As análises realizadas com fragmentos mostraram que a parte em contato com a massa fundida era constituída de cobre de altíssima pureza (GOLDEN et al., 2001).

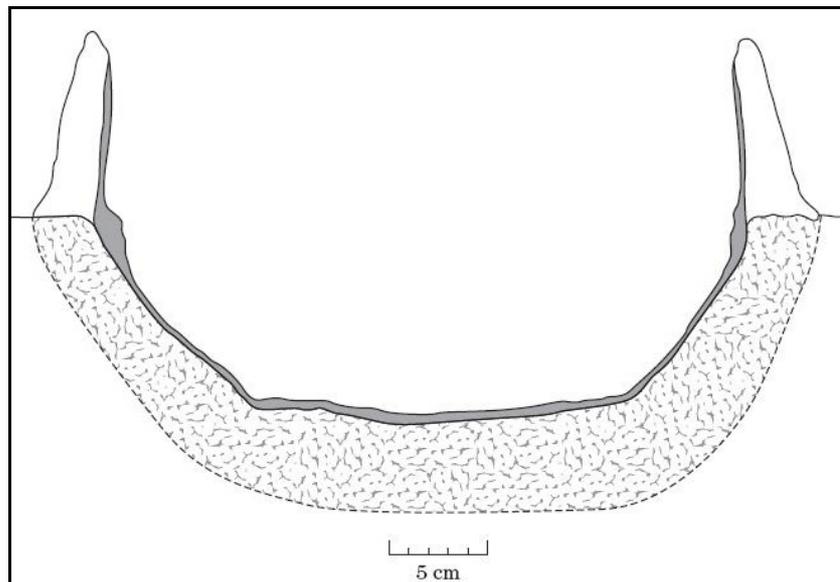


Figura 13: Cadinho reconstruído virtualmente a partir de fragmentos

Fonte: GOLDEN et al, 2001

A pirometalurgia incipiente, provavelmente, nasceu em função das reações de decomposição e posterior redução do minério de cobre. Ainda segundo Thornton & Rehren (2009), nesta época, ocorreu, provavelmente, na mente dos artesãos a associação do combustível (carvão) como fornecedor da energia necessária a fusão e a massa necessária de carvão para o processo de redução.

Durante a fusão, o aquecimento interno maximizava a transferência do calor do combustível ao metal, permitindo, assim, um contato íntimo da massa líquida com o redutor (carvão).

Reconstruções virtuais de base de fornos encontrados nas escavações perto do mar Egeu (Grécia) apresentavam detalhes de cadinhos em forma de barcos que podiam ser puxados com uma vara de madeira para vaziar o cobre líquido para os moldes de argila, semelhantes aos descobertos também no Sinai (Israel) mostrado na Figura 14. Esses fatos relatam a interação e a disseminação das informações sobre a fundição de cobre naquelas regiões (McNEIL, 2002).

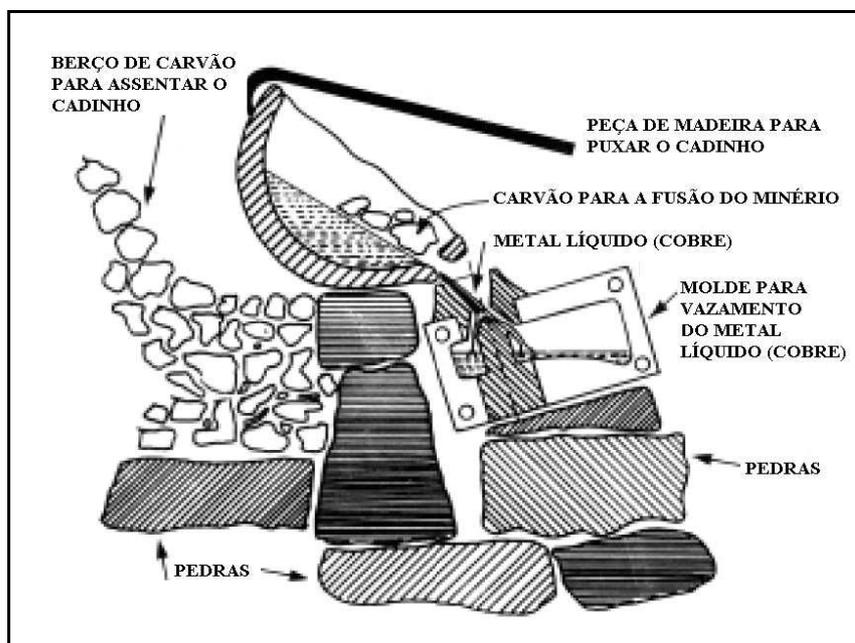


Figura 14: Esquema reconstruído de forno usado na fusão de cobre.

Fonte: McNEIL, 2002, modificado.

A pirometalurgia na produção de cobre líquido a partir de minérios oxidados, carbonatados e silicatados, em alta temperatura, pode ser explicada com base nas seguintes reações:

- Decomposição térmica dos carbonatos e silicatos em temperaturas altas:



- Redução térmica dos óxidos com carvão (C):



Com base nos trabalhos de Golden et al. (2001), a Tabela 1 apresenta resultados de amostras de minérios de cobre encontrados em escavações junto aos fornos de redução de cobre, na região de Shiqmim, Israel. Uma avaliação dos resultados das análises químicas mostra que nessa época os artesãos já usavam minérios oxidados em vez de somente cobre nativo puro como seus antepassados. Além disso, a concentração de enxofre leva a formação de pirita (FeS_2) e cuprita (CuS). É bastante comum a associação de pirita junto aos minérios de cobre, principalmente, os minérios de cobre sulfetados. Outro ponto, que merece destaque são as possíveis associações de pequenas concentrações de minério de zinco (esfarelita – ZnS) e chumbo (galena – PbS). Também são observados nos minérios analisados traços de arsênio (As_2S_3), antimônio (Sb_2S_3), cobalto (CoS) e níquel (NiS). Com base nestas análises químicas pode-se concluir que os minérios eram do tipo oxidado e com contaminações de compostos sulfetados.

Tabela 1: Análise química dos minérios encontrados em escavações na região de Shiqmim, Israel.

AMOSTRAS	Cu %	Pb %	Zn %	Fe %	Co, ppm	Ni, ppm	As, ppm	Sb, ppm	S %
SQ 06572	48.9	0.021	0.013	2.78	>2	40	30	<15	4.13
SQ 08465	55.5	0.023	0.015	3.12	9	50	<25	<15	3.00
SQ 08472	46.3	0.042	0.004	4.31	16	30	<25	<15	4.05
SQ 2030	42.7	0.190	0.002	0.47	35	7	<25	<15	9.23
SQ 3717	52.3	0.061	0.025	4.62	20	100	<25	<15	2.47
SQ 4542	46.6	0.024	0.008	3.97	>2	40	<25	<15	4.30
SQ 5825	42.4	0.009	0.022	4.17	4	55	<25	<15	2.68
SQ A274	32.6	0.380	0.004	21.8	20	70	120	40	0.46
MA 24	53.0	0.034	0.0006	6.33	>2	50	<25	<15	5.60

Fonte : GOLDEN et al., 2001, tabela modificada

Ainda com base nas pesquisas de Golden e colaboradores (2001), a Tabela 2, a seguir, apresenta resultados de amostras de escórias encontradas em escavações junto aos fornos de redução de cobre na região de Shiqmim, Israel. Essas escórias eram provenientes da escorificação dos fornos, ou seja, a separação da parte líquida do cobre e a parte sobrenadante (escória).

Tabela 2: Resultados de amostras de escória de fornos de cobre encontradas em escavações em Shiqmim, Israel.

AMOSTRAS	CuO %	Fe ₂ O ₃ %	Mg %	Mn %	S %	Pb %	Zn %	SiO ₂ %	As %	Sb %	Ni %
SQ 1207	41.4	38.5	0.23	0.03	1.56	0.033	0.004	11.7	0.005	0.011	0.015
SQ 7354	34.0	44.3	0.20	0.01	2.30	0.077	0.002	7.72	0.006	0.007	0.015
SQ B-70	48.9	16.5	0.15	0.01	1.73	0.022	0.001	17.9	0.004	0.009	0.055

Fonte: GOLDEN et al., 2001, tabela modificada.

Com base nas técnicas do presente, nas referências anteriores e num olhar nos milênios passados, é válido propor a Figura 15 para explicar o processo de obtenção do cobre em três posições distintas, quais sejam: a) a formação do cobre líquido, a escória e o carvão sobrenadantes; b) o processo de escorificação; c) vazamento do cobre líquido para o molde em argila.

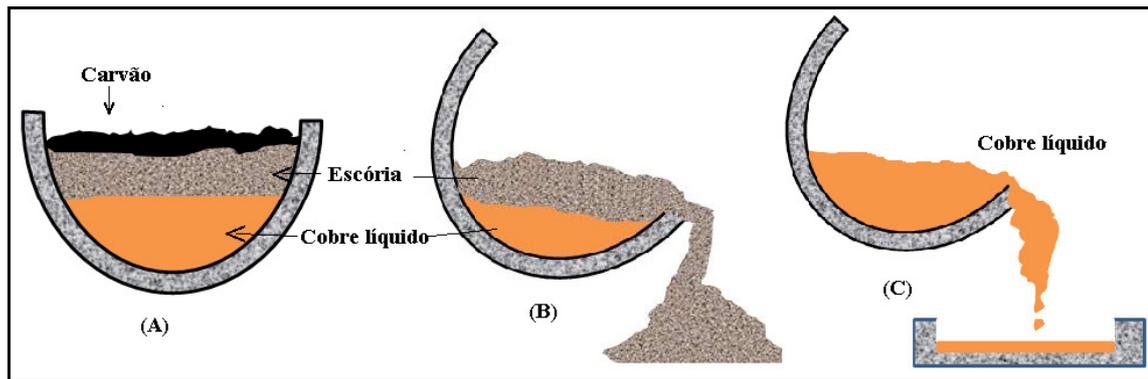


Figura 15: Representação das três fases da produção de cobre

Fonte: própria autora.

A Figura 16, a seguir, representa o processo de redução do minério de cobre com o carvão, auxiliado pela adição de areia (SiO₂) conforme mostram as reações:



O cobre líquido produzido, por ter uma densidade maior que os constituintes da reação migram para o fundo do cadinho, enquanto a escória formada se desloca do cobre líquido para a camada superior. Os nódulos de carvão que não formaram CO e CO₂ migram para a camada de carvão sobrenadante a camada de escória até o equilíbrio final das três fases líquidas no cadinho.

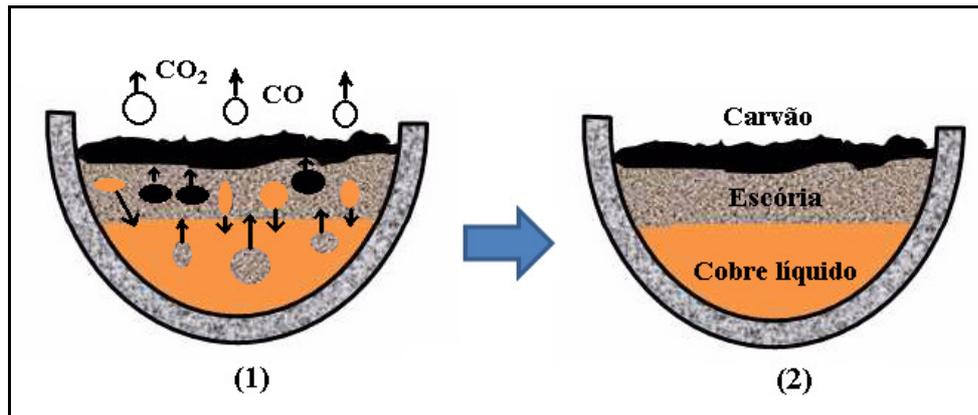
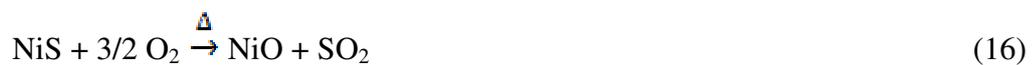


Figura 16: Representação da formação do cobre líquido e da escória no cadinho

Fonte: própria autora.

A análise crítica dos resultados com base na Tabela 2 mostra um elevado teor de cobre na escória, na média 41,3 % de óxido de cobre (CuO), correspondendo a 31,4 % de cobre que não foi processado. Isto leva a considerar que grande parte do minério de cobre oxidado não foi reduzido, completamente, pelo carvão (C), ou seja, os artesãos somente conseguiam produzir uma pequena quantidade, talvez 10 a 20 % da massa de cobre no minério. Além disso, o teor de enxofre também mostra que ainda existia parte de sulfeto de ferro (FeS) que não foi totalmente queimado. Os teores de sílica (SiO₂) e óxido férrico (Fe₂O₃) presentes na escória são provenientes da adição da areia e da constituição do minério.

Os teores de zinco, arsênio, antimônio, chumbo e níquel são considerados não significativos. As reações envolvidas nestas ações em temperaturas altas são apresentadas, a seguir:





O modelo da Figura 17 tem por finalidade mostrar as escorificações que eram realizadas pelos artesãos em função da dificuldade da redução térmica do minério oxidado à formação do cobre líquido, ou seja, eram necessárias seguidas escorificações para produção de cobre. Com base na Tabela 2 é proposta a fórmula química $4\text{CuO} \cdot 3\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ para representar a escória nessas condições.

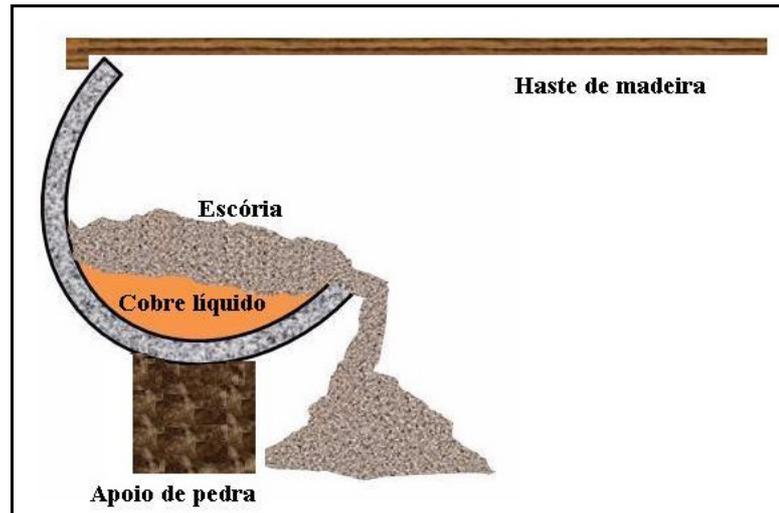


Figura 17: Representação da escorificação do cobre líquido

Fonte: própria autora.

Finalmente, a Figura 18, a seguir, representa o cobre líquido que é vazado para os moldes de argila visando à confecção dos artefatos.

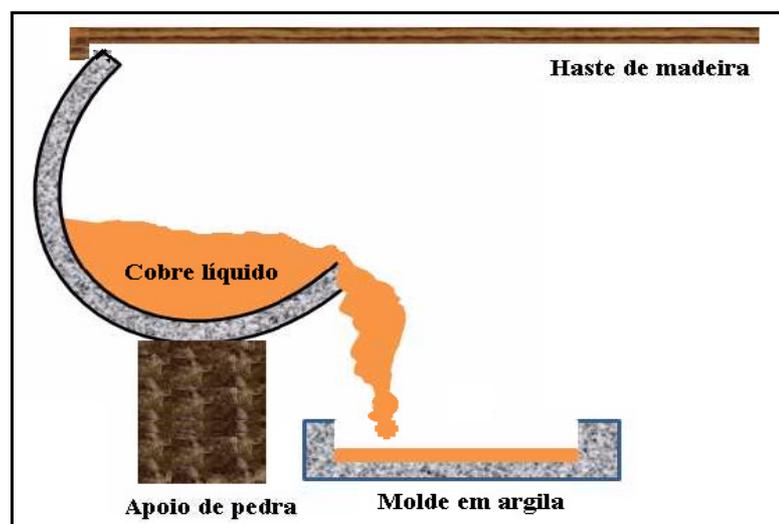


Figura 18: Representação da escorificação do cobre líquido

Fonte: própria autora.

O terceiro momento da metalurgia do cobre na idade antiga, seguindo o raciocínio de Patterson (1971), teve início, provavelmente, no fim do terceiro milênio e começo do segundo milênio a. C. quando os minérios oxidados começavam a rarear e os mineradores tinham que procurar o minério de cobre nos jazimentos mais profundos. Geralmente, nos jazimentos mais profundos começavam a aparecer os minérios sulfetados em cobre como a covelita (CuS), a calcocita (Cu_2S), a calcopirita (CuFeS_2), a bornita ($5\text{Cu}_2\text{S}\cdot\text{Fe}_2\text{S}_3$) e a pirita (FeS_2). Geralmente, estes minérios estavam contaminados por arsênio e antimônio, como sulfeto de arsenioso (As_2S_3) e sulfeto antimonioso (Sb_2S_3) e também o chumbo como galena (PbS) e zinco como blenda (ZnS).

Segundo Golden e colaboradores (2001) foram encontradas placas, resíduos e pequenos artefatos de ligas de cobre-antimônio-arsênio nas escavações realizadas em Shiquim (Israel) corroborando para o fato que os artesãos já começavam a praticar a metalurgia com sulfetos conforme mostra a seguir a Figura 19, representando um disco e sua composição química.

O uso dessa liga, de certo modo, prova que o minério usado pelos artesãos era sulfetado, pois, os minérios oxidados e o cobre nativo não estavam associados com altos teores de sulfetos de antimônio e arsênio.

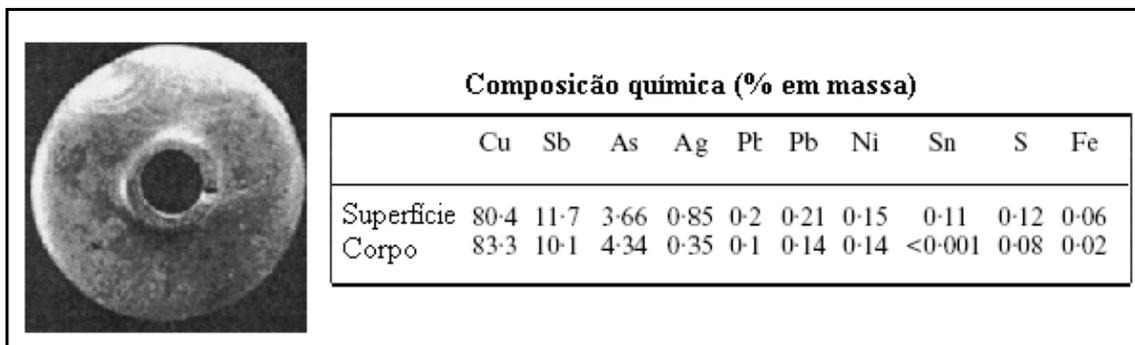


Figura 19: Disco confeccionado com liga de Cu-Sb-As encontrado em Shiquim, Israel.

Fonte: GOLDEN et al., 2001, tabela modificada.

Portanto, o marco deste terceiro momento seria a extração de minérios de cobre em jazidas mais profundas ricas em sulfetos e o desenvolvimento, consciente ou não, do processo de obtenção de cobre a partir de minérios de sulfetos de cobre.

A pirometalurgia praticada pelos artesãos, possivelmente, constou da oxidação dos minerais sulfetados transformando-os em oxidados, em seguida a redução do óxido de cobre (CuO) com carvão (C) e finalmente a escorificação da escória e o vazamento do cobre líquido para os moldes.

As reações de oxidação dos minerais sulfetados são apresentadas, e a Figura 20, a seguir, representa a transformação do minério sulfetado através da interação do ar (O_2) e da temperatura alta.

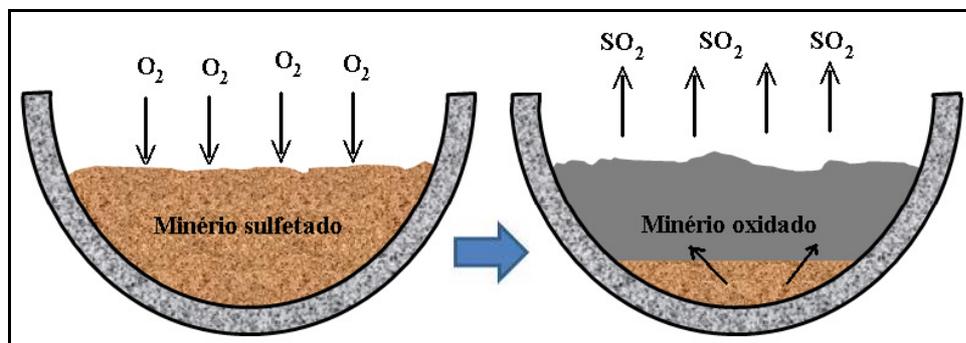


Figura 20: Representação da transformação do minério sulfetado em oxidado

Fonte: própria autora.

É importante assinalar a grande evolução de SO_2 que ocorre neste processo devido a alta temperatura e a ocorrência de As_2O_3 e Sb_2O_3 como fonte de compostos tóxicos para o ambiente.

A segunda parte do processo consta da redução do óxido de cobre (CuO) com carvão (C) e com auxílio da areia formando o cobre líquido e promovendo os compostos oxidados a escória conforme mostra o esquema apresentado, a seguir, na Figura 21.

As reações de redução do óxido de cobre com carvão e monóxido de carbono em temperatura alta e com auxílio da areia são apresentadas, a seguir:

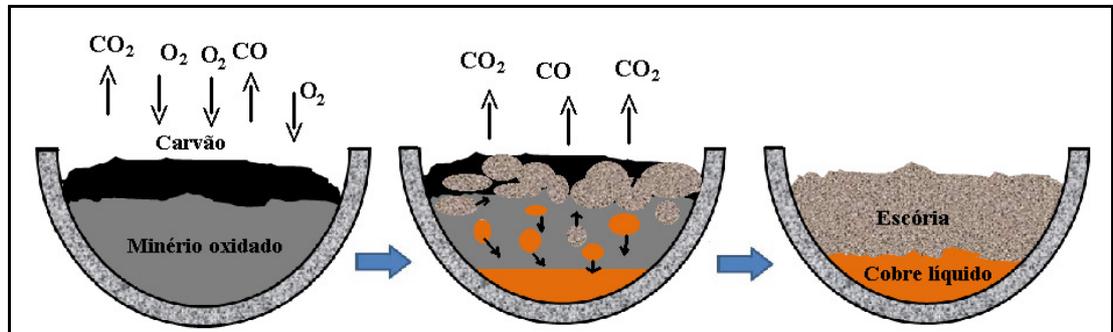


Figura 21: Representação da transformação do minério oxidado em cobre líquido e escória

Fonte: própria autora.

Considerando as pesquisas de Golden et al. (2001) é válido aceitar que parte do óxido arsenioso (As_2S_3) e óxido antimoniado (Sb_2O_3) que não evoluíram para a atmosfera foram transformados pelo carvão, em temperaturas altas, respectivamente, em arsênio e antimônio solubilizando-se no cobre líquido, segundo as reações:



A escória é formada em função das práticas dos artesãos, constituída de óxidos ($x\text{CuO} \cdot y\text{FeO} \cdot z\text{SiO}_2$), e sobrenada o cobre líquido. Finalmente, o processo tem término com o vazamento da escória e do cobre líquido conforme mostram os esquemas apresentados na Figura 22.

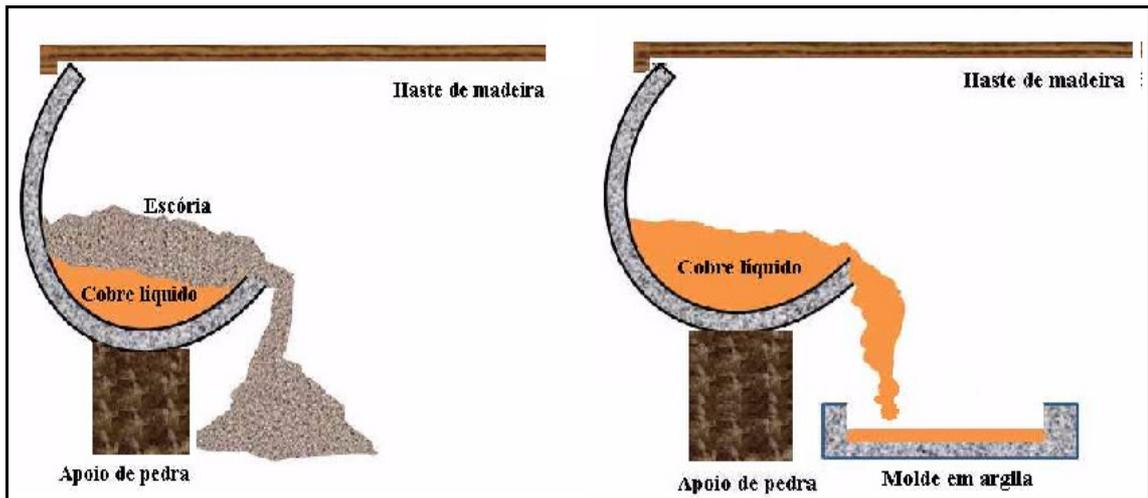


Figura 22: Representação da escorificação e do cobre líquido para os moldes.

Fonte: própria autora.

2.2 OS CENÁRIOS DA PRODUÇÃO DE COBRE NO MUNDO

Como já descrito anteriormente, o cobre pode ser considerado como um dos primeiros metais conhecido pelo homem onde suas aplicações estão presentes em vários segmentos sociais e industriais e suas tecnologias envolvem, de forma direta ou indireta, os seres vivos e o ambiente.

No passado remoto, o cobre era extraído do cobre nativo encontrado nos afloramentos naturais para produzir rústicos artefatos. Hoje em dia, com uma produção mundial com mais de 23 milhões de toneladas, conforme mostra a distribuição anual apresentada na Figura 23, grande parte do cobre é produzida a partir de minerais sulfetados encontrado em jazidas profundas. Além disso, diante do uso diversificado parte desta produção é creditada ao reúso e a reciclagem do cobre e de suas ligas.

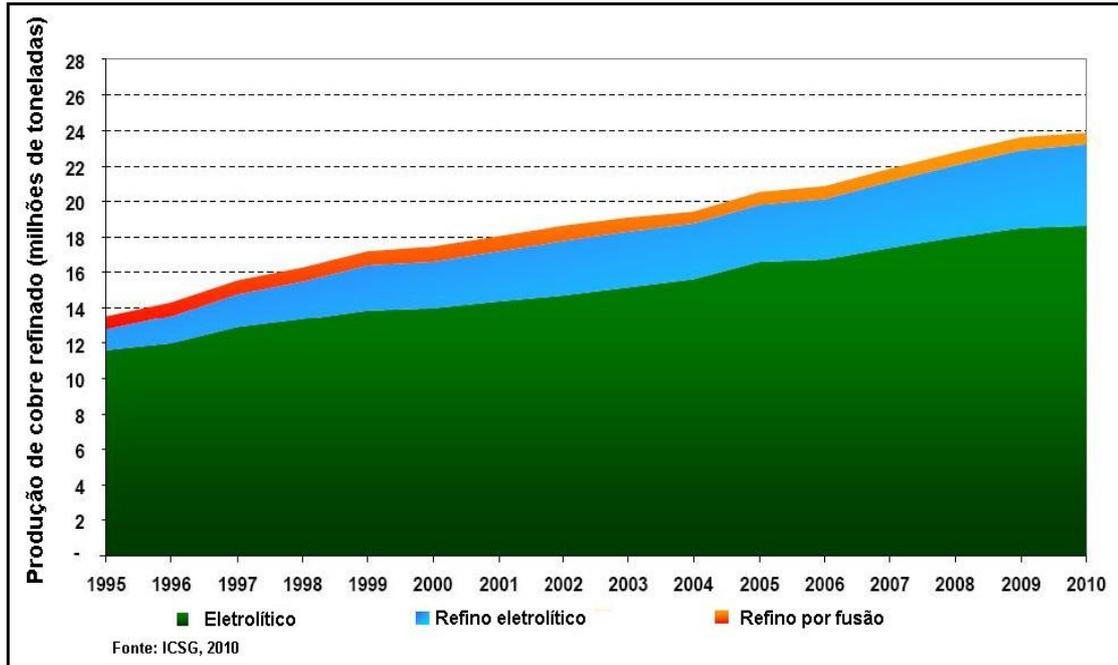


Figura 23: Produção mundial de cobre

Fonte: ICSG, 2010, modificado.

O cobre é um dos metais mais reciclados no mundo, mesmo assim, a demanda mundial continua a crescer obrigando ao uso de novas tecnologias na produção em jazidas de sulfeto de cobre mais profundas ou no desenvolvimento de novas tecnologias na recuperação de sucatas de cobre ou suas ligas.

A Figura 24 mostra a distribuição da produção mineral de cobre nas regiões do mundo, onde o Chile se destaca na exportação mundial com quase sete milhões de toneladas de minério em cobre. Enquanto, a Figura 25 apresenta o cenário das rotas de importação e exportação desta riqueza mineral.

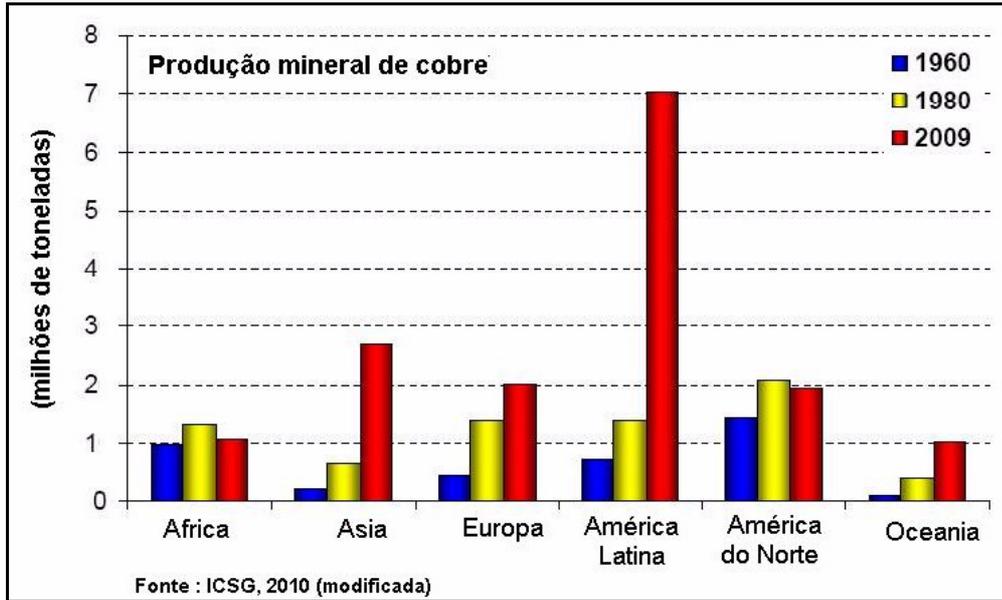


Figura 24: Distribuição mundial de cobre por regiões no mundo.

Fonte: ICSG, 2010, modificado.



Figura 25: Cenário dos deslocamentos de minério de cobre no mundo.

Fonte: ICSG, 2010, modificado.

O fluxograma apresentado na Figura 26, representa uma visão global da fabricação do cobre, mostrando as rotas do minério ao cobre encontrado nos lixos ou resíduos dos equipamentos elétrico-eletrônico-mecânicos que chegaram ao fim do seu ciclo de vida útil e tem que ser descartados, reutilizados ou reciclados a fim de realimentar o próprio sistema de produção (ICSG, 2010).

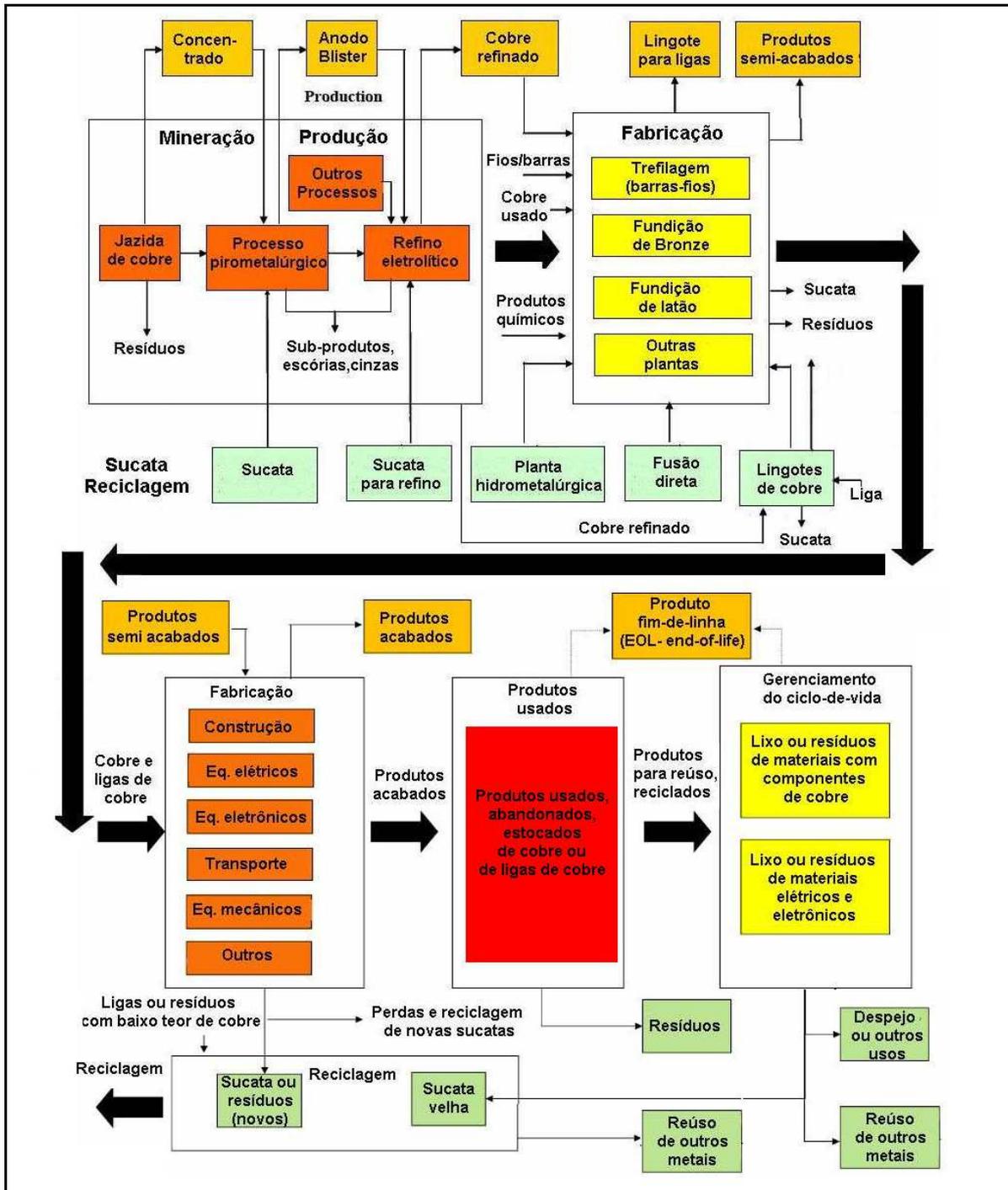


Figura 26: Fluxograma geral da produção de cobre abrangendo a fabricação e o uso.

Fonte: ICSG, 2010, modificado.

A Figura 27 apresenta um cenário estimado das aplicações de cobre no mundo. Por outro lado, sabe-se que grande parte destes materiais e equipamentos é descartada, abandonada, reutilizada ou reciclada.

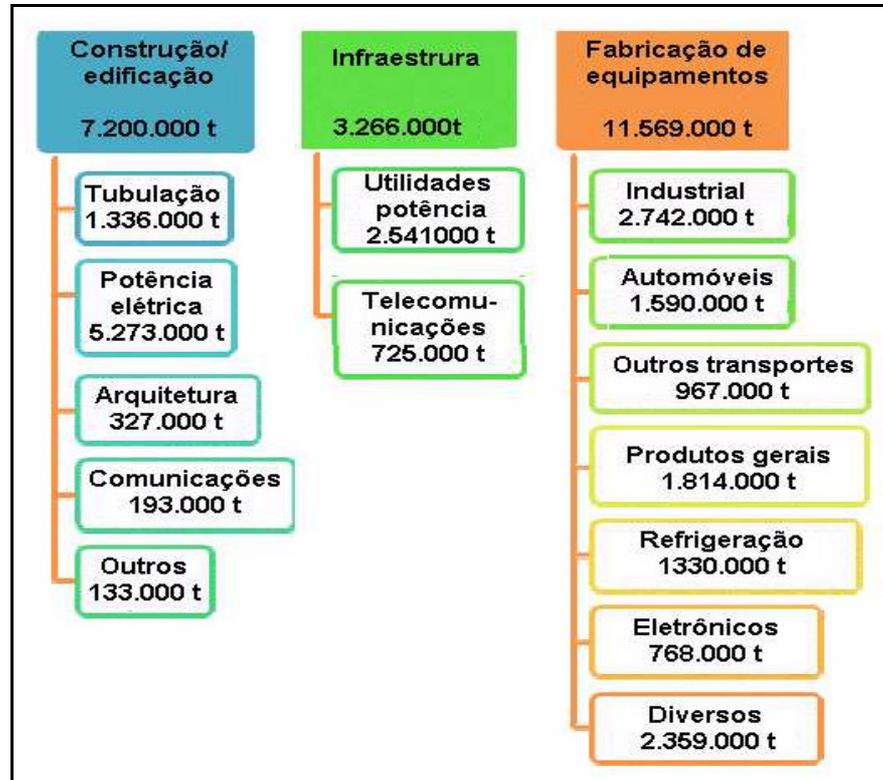


Figura 27: Utilização mundial do cobre

Fonte: ICSG, 2010, modificado.

A produção de equipamentos eletroeletrônicos tem aumentado, vertiginosamente, no mundo inteiro. Por outro lado, na direção contrária, a inovação tecnológica, a expansão dos mercados, a obsolescência técnica precoce e o menor ciclo de vida aceleram a substituição dos equipamentos e geram uma grande quantidade de resíduos também denominados de lixo eletroeletrônico. É importante assinalar que, considerando a grande quantidade de materiais metálicos, é possível prever contaminações ambientais caso não se tenha um programa de gerenciamento ambiental de tais resíduos (CUI & FORSSBERG, 2003; RUHRBERG, 2006).

Segundo Gómez et al. (2007), a massa de sucata ou resíduos sólidos metálicos nesses últimos 40 anos tem triplicado. Porém, as tecnologias utilizadas na reutilização e na reciclagem de cobre propiciaram, nesses últimos 10 anos, um aumento significativo na produção de cobre, preservando, de certo modo, as reservas minerais.

Atualmente, os resíduos metálicos de cobre e suas ligas provenientes das indústrias metalomecânicas, eletroeletrônicas e os resíduos sólidos (ou lixo) oriundos dos equipamentos eletroeletrônicos têm contribuído com mais de 35 % na produção final de cobre. A Figura 28 mostra a produção de cobre obtida através dos minérios e a obtida por reciclagem.

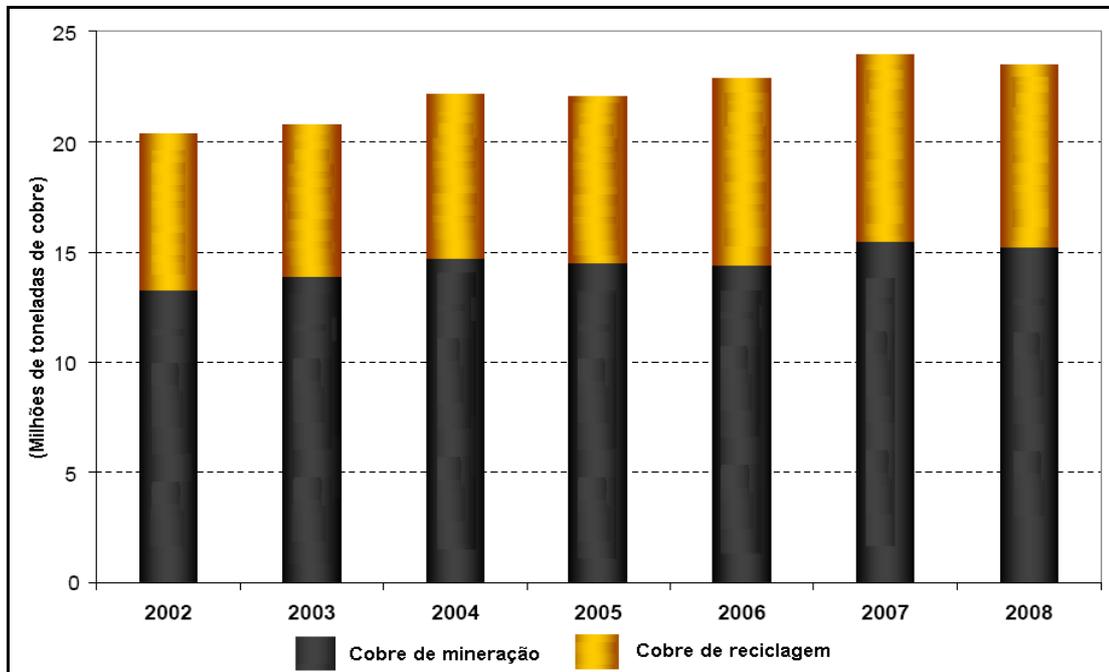


Figura 28: Utilização mundial do cobre.

Fonte: ICSG, 2010, modificado.

Segundo Li e colaboradores (2007) as placas de circuito impresso (Printed Circuit Board - PCB) são constituídas, de uma maneira geral, de polímeros, materiais cerâmicos, metais e ligas. A parte metálica, comumente, possui em média 28 % de metais não ferrosos como o cobre, alumínio, estanho e até metais preciosos. Tais metais constituem uma fonte de produção considerável, pois, os metais utilizados nos circuitos eletroeletrônicos são 10 vezes mais puros quando comparados com esses metais encontrados nos seus respectivos minerais.

Na visão de Huang & Xu (2009) a recuperação de metais não ferrosos e também de metais preciosos tem sido uma meta na China no sentido de desenvolver tecnologias atrativas, de baixo custo e de certo modo de preservação ambiental, principalmente, na recuperação de resíduos provenientes da obsolescência, do abandono e do descarte dos equipamentos eletroeletrônicos.

Segundo YOSHIDA e colaboradores (2005) a China importa do Japão materiais eletroeletrônicos inservíveis, descartados e resíduos metálicos visando o reaproveitamento dos mesmos.

Nas óticas de Viet et al. (2006), Li et al. (2007) e Huang & Xu (2009) as tecnologias usadas para a reciclagem das sucatas de placas de circuito impresso, por exemplo, estão dimensionadas conforme mostra o fluxograma apresentado na Figura 29, que pode ser efetuado em pequenas empresas, alimentando as grandes empresas de reciclagem.

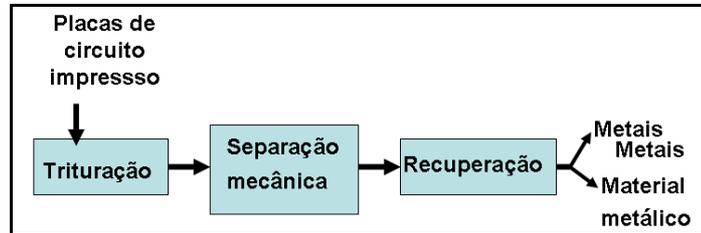


Figura 29: Fluxograma de recuperação de materiais em placas de circuito impresso

Fonte: Li et al., 2007, modificado.

As placas são, primeiramente, trituradas em desfragmentadores e moinhos de bolas de modo a fornecer um resíduo com características próprias para ser processado nos separadores como mostra a Figura 30.

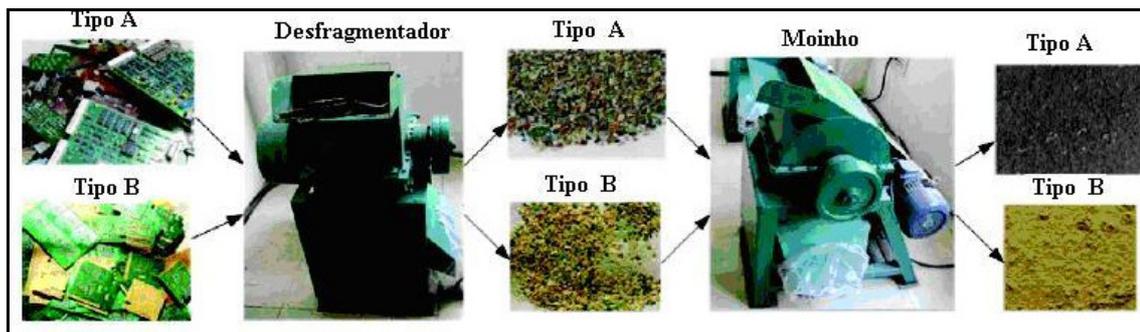


Figura 30: Desfragmentador e moinho de bolas usado na preparação do material a ser usados nos separadores.

Fonte: Li et al., 2007, modificado.

O material resultante é tratado em separadores gravimétricos, eletromagnéticos e eletrostáticos visando à separação em duas fases sólidas: uma metálica e outra não metálica. O material metálico é recuperado utilizando técnicas de fusão, destilação, processamento químico e eletroquímico enquanto o material polimérico é prensado para utilização futura.

A Figura 31, a seguir, mostra um esquema de separador eletrostático para separar o material metálico do material polimérico.

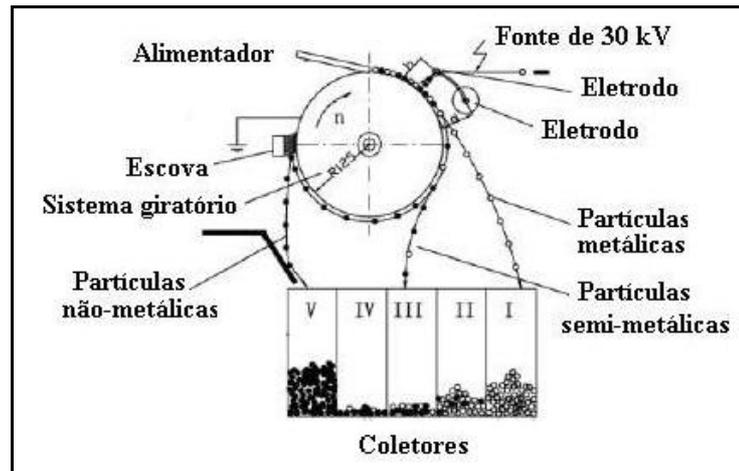


Figura 31: Esquema de separador eletrostático usado para separar materiais.

Fonte: Li et al., 2007, modificado.

Finalmente, pode-se afirmar que, no cenário mundial, a China se destaca na produção de cobre refinado conforme mostra o gráfico apresentado na Figura 32. Sabe-se que grande parte desta produção está focada na recuperação de metais provenientes de resíduos de equipamentos eletroeletrônicos realizado em pequenas empresas conforme apresentado anteriormente.

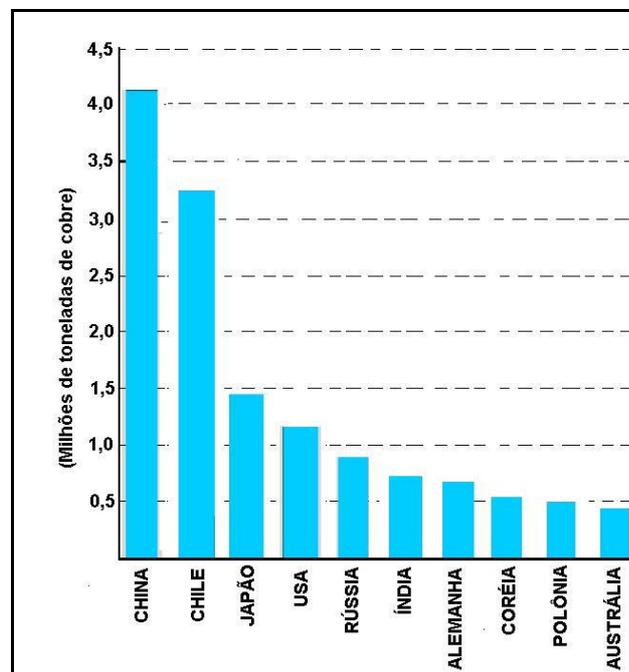


Figura 32: Produção de cobre refinado

Fonte: ICSG, 2010, modificado.

2.3 OS PRINCIPAIS PROCESSOS DE PRODUÇÃO DE COBRE COM BASE EM SULFETO DE COBRE (CUS)

Visando consolidar os principais argumentos, princípios, técnicas e tecnologias sobre a proposta de um novo processo de produção de cobre e enxofre, baseado em laboratório, suportado numa política de redução de emissões de CO₂ e produção de cobre eletrolítico e enxofre de alta pureza, são discutidos, a seguir, os principais processos de produção de cobre centrados nas seguintes bases:

- Pirometalurgia a partir de minérios sulfetados;
- Hidrometalurgia a partir de minerais sulfetados;
- Extração com solventes orgânicos de minérios sulfetados;
- Remoção *in situ* em minérios sulfetados.

2.3.1 Pirometalurgia a partir de Minérios Sulfetados

A pirometalurgia é uma técnica milenar conforme descrita anteriormente. O processo consta, essencialmente, da queima (ustulação), em temperatura da ordem de 1200°C, do sulfeto de cobre com oxigênio do ar e tanto o dióxido de enxofre (SO₂) como o óxido de cobre (CuO) gerados são reduzidos com carvão (C) formando CO₂ conforme mostram as reações no fluxograma simplificado da Figura 33. Outra alternativa é a obtenção de ácido sulfúrico com o aproveitamento do SO₂ em vez da produção de enxofre. As reações, a seguir, evidenciam este processo onde a contaminação por pirita (FeS₂) ou calcopirita (CuFeS₂) não é considerada.

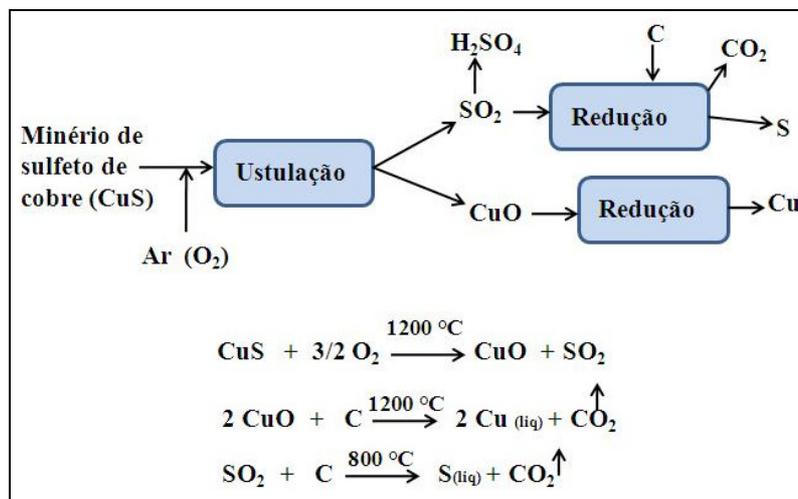


Figura 33: Fluxograma simplificado da produção de cobre e enxofre

Fonte: própria autora.

Na visão de Moskalyk & Alfantazib (2003), os minerais sulfetados de cobre (CuS) com alto teor de ferro encontrado sob forma de pirita (FeS₂), calcopirita (CuFeS₂) ou bornita (5Cu₂S.Fe₂S₃) são, geralmente, processados pela pirometalurgia, quando os minerais são transformados numa massa líquida de sulfetos denominada de mate, que novamente é oxidada dando origem a produção de cobre blíster⁵ e outros produtos finais (enxofre, ácido sulfúrico) conforme mostra o fluxograma simplificado apresentado na Figura 34.

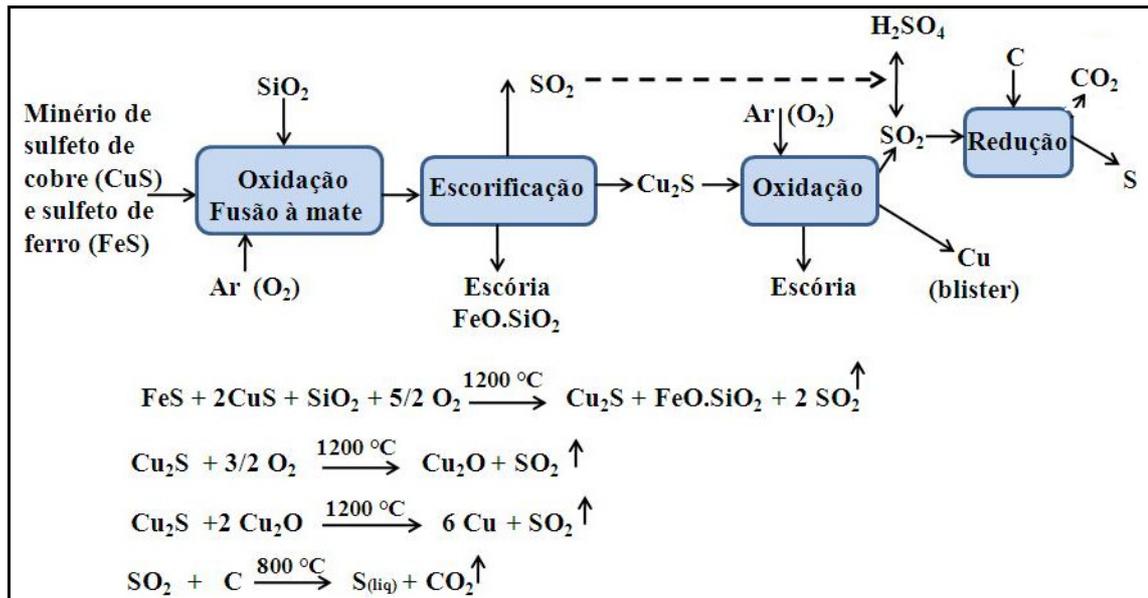
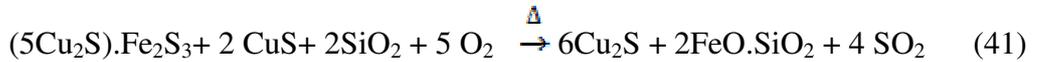
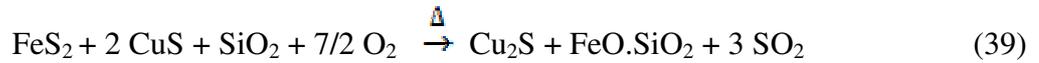
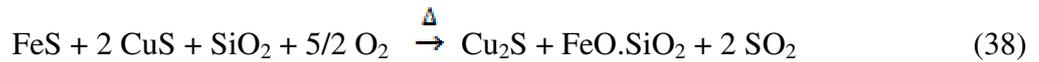


Figura 34: Fluxograma simplificado da produção de cobre e enxofre a partir de minério contendo elevado teor de FeS.

Fonte: própria autora.

Ainda, na ótica de Moskalyk & Alfantazib (2003), os processos pirometalúrgicos variam com respeito: à origem do minério, ao teor de ferro existente no minério, à dimensão dos projetos, ao tipo de produção contínua ou semi-contínua, à qualidade dos produtos, etc. O mais importante neste processo é reduzir o teor de ferro no mate, deixando-o mais rico em cobre. Existem vários tipos de conversores para esta função como, por exemplo, os conversores Outokumpu e Noranda, que são os mais usados no mundo. A conversão à mate ou também denominada de fusão à mate consta, essencialmente, de concentrar o teor de cobre na forma de Cu₂S e eliminar o ferro do mate para a escória na forma de FeO.SiO₂. Geralmente, o concentrado de minério possui sílica (SiO₂), caso este valor seja baixo, é adicionado areia como auxiliar à escorificação, conforme mostram as reações, a seguir:

⁵ Cobre blíster – cobre impuro com cerca de 98,5 % em cobre.



O conversor Outokumpu apresentado na Figura 35 consta, essencialmente, de um forno horizontal de leito fixo, revestido de tijolos refratários, dotado de uma torre de reação e uma torre de exaustão de gases. No topo da torre de reação o concentrado de minério de cobre ($\text{CuS} + \text{CuFeS}_2$) é queimado com ar quente e óleo combustível formando uma massa líquida de mate constituída de sulfeto cuproso (Cu_2S), enquanto o sulfeto ferroso (FeS) se oxida e faz parte da escória ($\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$) que sobrenada o mate. A temperatura de fusão do mate varia de 1000°C a 1300°C enquanto a densidade varia de 4,6 a 5,2, de tal forma, que a escória e o mate, que são imiscíveis, são vazados em canaletas distintas. Os gases de exaustão são constituídos de CO_2 e SO_2 , provenientes, respectivamente, da queima do combustível fóssil e da oxidação dos minerais sulfetados (GORAI & JANA, 2003).

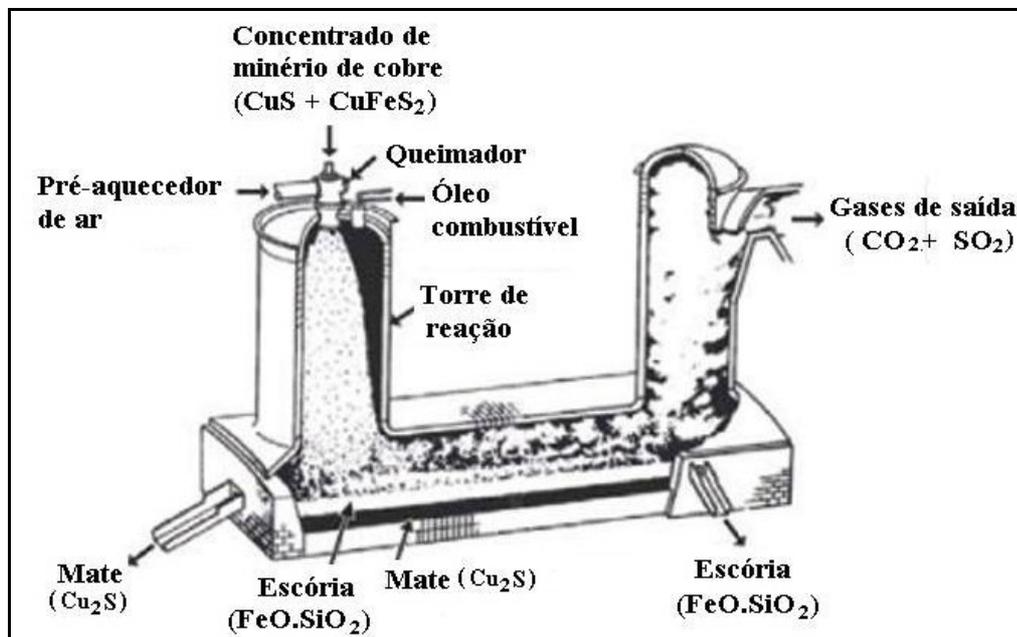


Figura 35: Conversor Outokumpu para minério de sulfeto de cobre com elevado teor de FeS.

Fonte: www.tms.org/journal, jan 2011, modificado.

O conversor Noranda apresentado na Figura 36, consta, essencialmente, de um forno cilíndrico, revestido de refratários, que gira sobre roletes, de tal forma a promover a oxidação do minério, transformando-o em mate rico em Cu_2S e escória ($\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$) que sobrenada o

mate, por ser imiscível e ter uma densidade menor. A temperatura deste processo varia de 1000°C a 1300°C. O mate e escória são vazados por canaletas distintas (MOSKALYK & ALFANTAZIB, 2003).

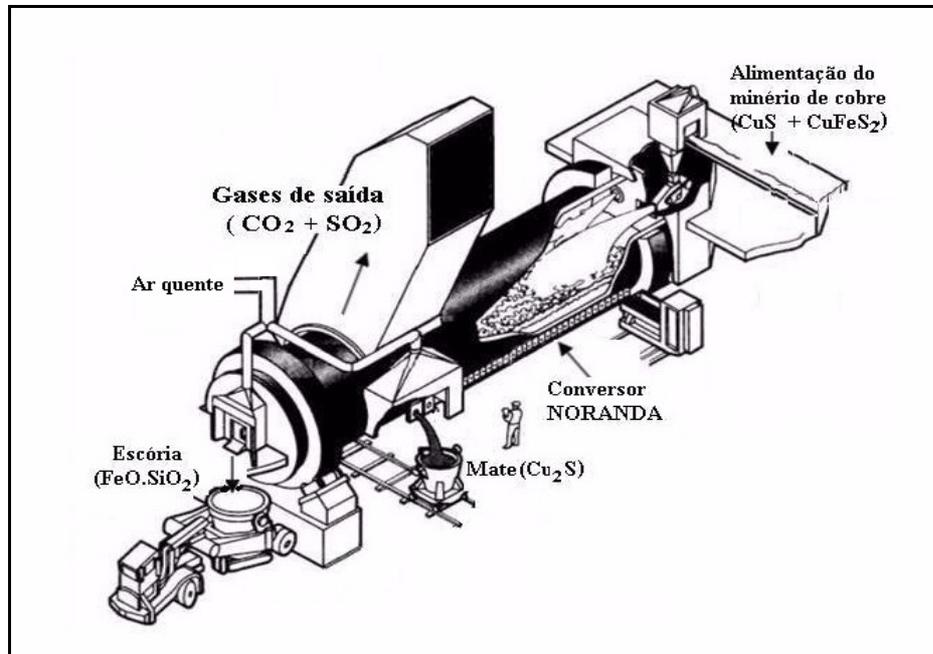


Figura 36: Conversor Noranda para sulfeto de cobre com elevado teor de FeS.

Fonte: www.tms.org/journal, jan 2011, modificado.

Posteriormente, o mate rico em Cu₂S pode ser processado, por exemplo, em conversor vertical fixo (Figura 35), em conversor do tipo Bessemer basculante (Figura 36) e do tipo rotativo Noranda (Figura 37). O processo consiste, essencialmente, em queimar (ustular) com oxigênio parte da massa líquida de Cu₂S em Cu₂O em temperatura variando de 1000°C a 1200°C. Dessa forma, duas partes de Cu₂O reagem com o Cu₂S restante para formar o cobre blíster que é, então, vazado para as lingoteiras.

A formação do cobre blíster é referendada pelas reações:



O conversor da Figura 37, a seguir, é um forno vertical, revestido internamente com refratários, mantido numa temperatura superior a 1200°C e dotado na parte inferior de uma saída de escória e cobre blíster.

O mate líquido, juntamente, com coque e fundentes, auxiliares na redução e na escorificação da massa líquida, é transformado em cobre blíster. O ar injetado na parte

inferior entra em contato com a massa líquida promovendo a oxidação do coque e dos sulfetos, respectivamente em CO_2 e SO_2 que são expelidos na parte superior do forno.

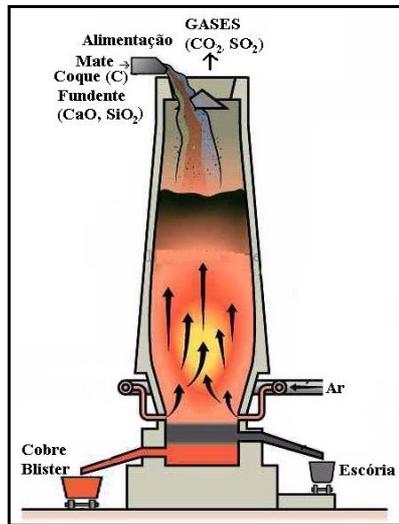


Figura 37: Esquema de produção de cobre blíster líquido a partir de mate utilizando conversor vertical fixo com produção contínua de cobre blíster líquido e escória.

Fonte: [HTTP://www.itiu.com](http://www.itiu.com), modificado

A Figura 38 apresenta a sequência do conversor Bessemer transformando o mate líquido, juntamente, com fundentes, em temperatura superior a 1200°C , a cobre blíster, escória e SO_2 .

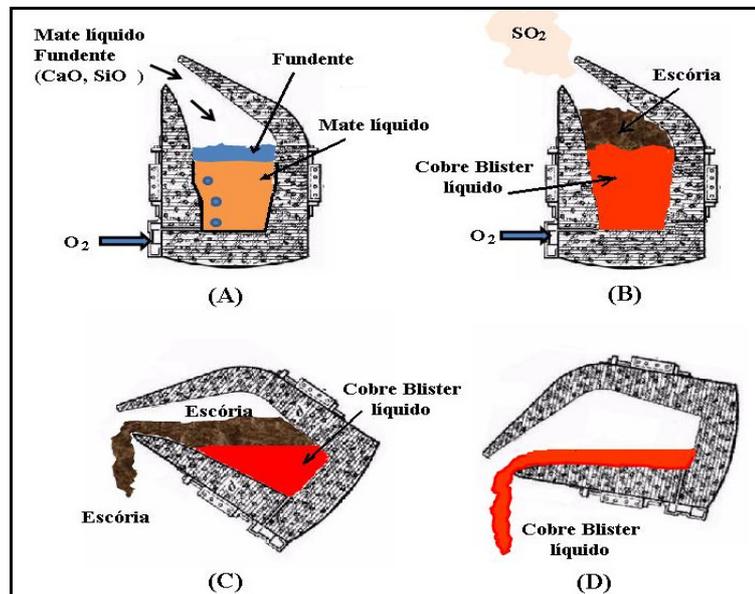


Figura 38: Esquema de produção de cobre blíster líquido a partir de mate utilizando conversor Bessemer basculante. A) alimentação; B) processamento; C) escorificação; D) vazamento de cobre blíster líquido para a lingoteira.

Fonte: própria autora.

A primeira fase consta no carregamento do mate líquido com fundentes (CaO , SiO_2) pela boca do conversor e com injeção contínua de oxigênio na parte inferior provendo a redução em cobre blíster e a oxidação dos sulfetos a SO_2 . Após o término desta operação procede-se o vazamento da escória e posteriormente do cobre líquido para as lingoteiras.

A Figura 39 representa o processo de produção de cobre blíster líquido num conversor rotativo do tipo Noranda onde o mate líquido, juntamente, com fundentes e com injeção de oxigênio ou ar, é processado. O cobre na forma líquida por ter uma maior densidade é vazado pela parte inferior, enquanto, a escória que sobrenada na parte líquida é vazada por uma canaleta superior (MOSKALYK & ALFANTAZIB, 2003).

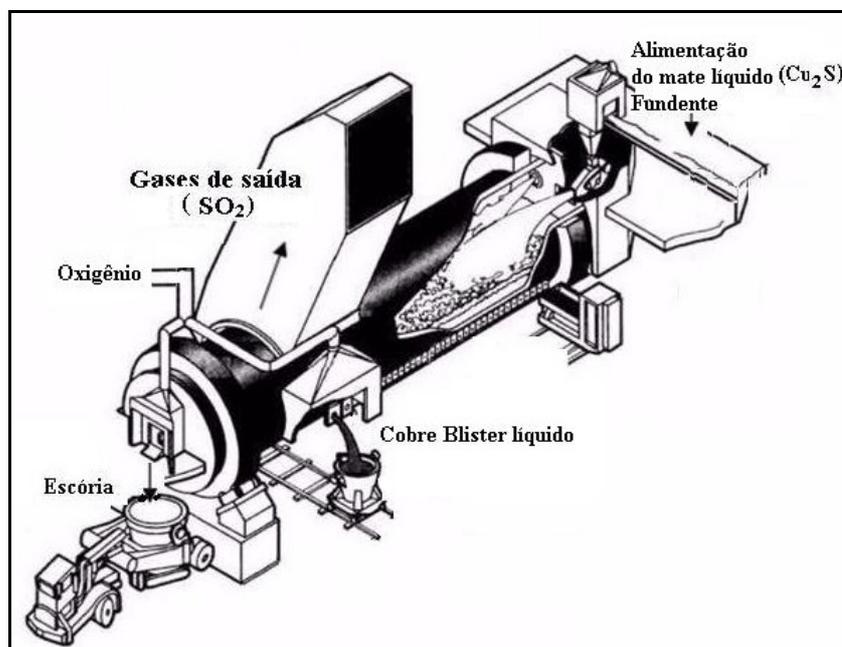


Figura 39: Esquema de produção de cobre blíster líquido a partir de mate utilizando conversor do tipo Noranda.

Fonte: Fonte: www.tms.org/journal, jan 2011, modificado.

Ao término da descrição dos processos pirometalúrgicos são feitas as seguintes reflexões:

- Nas visões críticas de Moskalyk & Alfantazib (2003) e Dimitrijevic e colaboradores (2009) cerca de 80% da produção de cobre é originária de minérios sulfetados de cobre e ferro, mostrando que, conseqüentemente, o processo pirometalúrgico detém cerca de 65 a 70 % desta fatia global.
- Isto remete a três fatos que merecem ser estudados com base nos direitos de conhecimento que envolvem os processos industriais, o homem e o ambiente, quais sejam: a formação de SO_2/CO_2 , as temperaturas superiores a 1200°C e os compostos

extremamente tóxicos que acompanham os minérios de cobre, como o arsênio, o antimônio, o bismuto e o selênio.

- Considerando que grande parte dos minerais sulfetados usados na pirometalurgia contém cerca de 30 % de enxofre é válido fazer algumas indagações:

a) será que esse teor gigantesco de enxofre está sendo recuperado como enxofre elementar ou como ácido sulfúrico em todos os países em que está sendo utilizada a tecnologia da pirometalurgia?;

b) será que todos os países constantes da Tabela 3, apresentada, a seguir, com base nas pesquisas de Moskalyk & Alfantazib (2003), possuem tecnologias eficientes para evitar as emissões de SO₂ para a atmosfera?;

c) é possível especular por que alguns países do bloco ocidental têm investido muito pouco na pirometalurgia?;

d) será que esse processo já está no nível de obsolescência técnica?.

- A Tabela 3, que apresenta um panorama dos países que possuem fornos de fusão, e a Figura 40 mostram a produção de cobre por continentes utilizando a tecnologia de fornos. Embora não haja uma avaliação quantitativa é possível prever uma quantidade de enxofre, seja na forma de SO₂ produzindo H₂SO₄ ou sendo disseminado na atmosfera do mundo inteiro.

Tabela 3: Número de fornos atuantes na produção de cobre (por país)

Países identificados com fornos de fusão para produção de cobre	Nº
Armênia, República da Botsuana, Cuba, República Checa, Dinamarca, Egito, Finlândia, Hungria, Indonésia, Itália, Namíbia, Noruega, Omã, Paquistão, Peru, Filipinas, Portugal, Eslováquia, Suécia, Ucrânia, Uganda, Uzbequistão, Iugoslávia	1
Áustria, Bélgica, Brasil, França, Irã, România, Taiwan, Tailândia, Estados Unidos	2
Albânia, Bulgária, Congo, Coreia do Norte, Coreia do Sul, Turquia, Inglaterra	3
Polônia, Zâmbia	4
Alemanha, Cazaquistão	5
África do Sul, Espanha, Zimbábue	6
Austrália, Índia, México	7
Canadá	8
Japão	10
Chile	11
Rússia	14
China	41

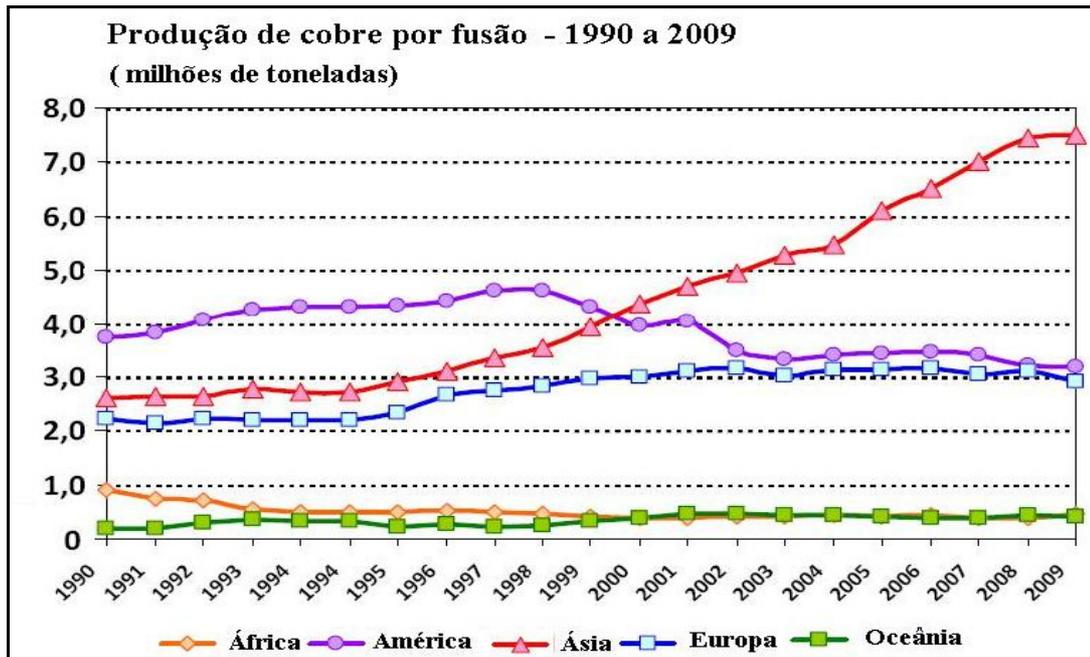
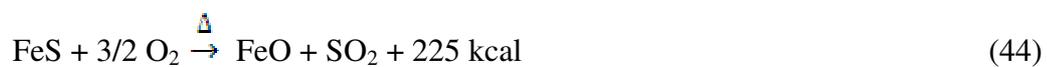


Figura 40: Produção de cobre por fusão no período de 1990 a 2009

Fonte: ICSG, 2010, modificado.

- Outro ponto que merece destaque no processo pirometalúrgico é a necessidade de altas temperaturas para que as reações ocorram. Por exemplo, no conversor de mate a cobre blíster as temperaturas são superiores a 1200°C, podendo chegar até 1350°C (DAVENPORT et al., 2002; GORAI & JANA, 2003).
- Durante o primeiro estágio, o ar ou o oxigênio injetado com sílica (SiO₂) no conversor agita, violentamente, o mate líquido, promovendo a oxidação do sulfeto cuproso (Cu₂S) e do sulfeto de ferro (FeS) remanescente no mate, segundo as reações:



A escória formada (FeO.SiO₂) sobrenada no mate e parte do oxigênio oxida o Cu₂S a Cu₂O conforme a reação e a Figura 41, a seguir:



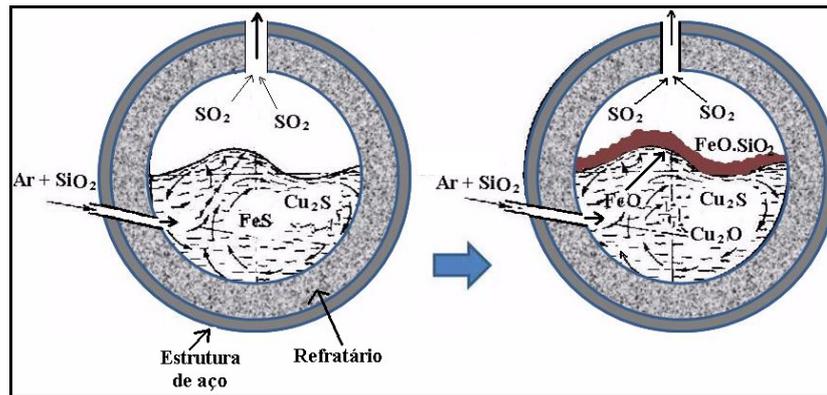
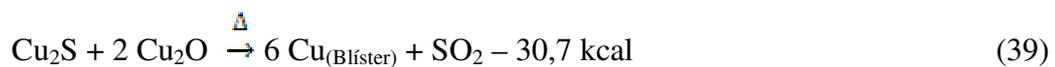


Figura 41: Mecanismo do primeiro estágio da oxidação no conversor mostrando a formação da escória (FeO.SiO_2) sobre o mate rico em Cu_2S .

Fonte: própria autora.

- A segunda fase da conversão consta da injeção de ar na massa líquida de Cu_2S , de tal forma, que forme a quantidade necessária de Cu_2O para produção de cobre blíster conforme a reação:



A Figura 42, a seguir, mostra a transformação do mate rico em Cu_2S em cobre blíster. Geralmente, este processo dura de duas a três horas de operação e a temperatura varia em torno de 1250°C (GORAI & JANA, 2003);

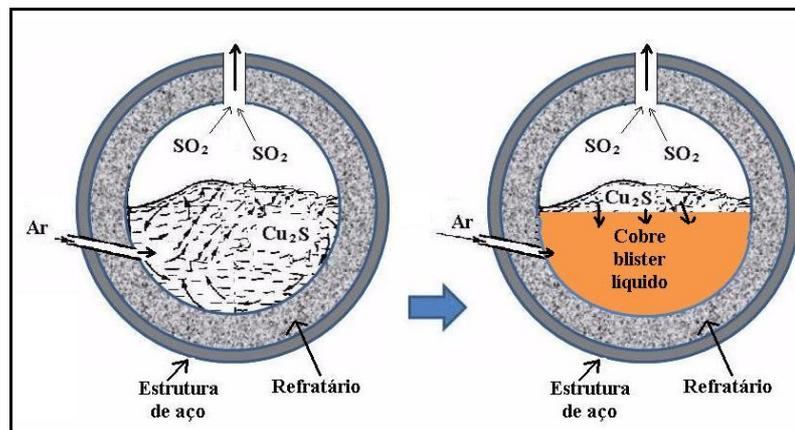


Figura 42: Mecanismo do segundo estágio da oxidação no conversor mostrando a formação do cobre blíster do mate rico em Cu_2S .

Fonte: própria autora.

- Com base nas temperaturas utilizadas neste processo é possível admitir que é necessária uma grande energia térmica para manter os processos pirometalúrgicos.

Daí, ao utilizar a queima de produtos fósseis, é possível imaginar uma gigantesca emissão de CO₂ sendo descartada na atmosfera;

- Outro ponto que merece destaque são os teores aleatórios de compostos de arsênio, antimônio, bismuto, selênio que podem ocorrer nos minerais sulfetados de cobre. Segundo Smedley & Kinniburgh (2002) existem mais de 200 tipos minerais de arsênio sob várias associações químicas, incluindo, o arsênio elementar (As), os arsenietos, sulfetos, arsenitos e arseniatos. Os mais comuns contaminantes são o mineral arsenopirita (FeAsS), o sulfeto arsenioso (As₂S₃) e a enargita (Cu₃AsS₄).

Segundo Dimitrijević e colaboradores (2009) a queima destes minerais associados aos minerais de sulfeto de cobre resulta em considerável quantidade de As₂O₃ que se torna um contaminante indesejável ao meio ambiente conforme mostram as reações, a seguir:



Estudos ambientais realizados Dimitrijević e colaboradores (2009) mostraram que os altos teores de SO₂ encontrados na cidade de Bor, localizada na Sérvia, são devidos à queima de combustíveis fósseis usados em manter as altas temperaturas do processo pirometalúrgico e também os provenientes dos escapamentos/vazamentos do SO₂ dos conversores, pois, o projeto de produção de cobre de minérios sulfetados compreende a recuperação do SO₂ na forma de ácido sulfúrico. A média dos valores anuais aceitáveis na região é de 50 µg/m³, entretanto, chegou-se até valores de 283 µg/m³. Também nesta pesquisa foram determinados teores de arsênio no ar e nos particulados, geralmente, sob forma de As₂O₃. O trabalho de pesquisa conclui que a qualidade do ar para os habitantes da região foi ruim e provavelmente deixou sequelas na qualidade de vida dos habitantes.

O trabalho de pesquisa publicado por Gorai e colaboradores (2003) visa a analisar os aspectos dos possíveis usos e os problemas que podem causar as escórias produzidas pelos processos de produção de cobre. Conforme apresentado, anteriormente, os processos pirometalúrgicos por usarem os minérios diretamente na produção do mate geram, conseqüentemente, 2,2 toneladas de escória de cobre para uma tonelada de cobre blíster produzida. Diante da diversidade dos minerais e dos fundentes usados na formação do mate, é apresentada, na Tabela 4, a composição química das escórias produzidas por várias empresas.

Tabela 4: Composição química de escórias de fornos de produção de cobre

Origem	Fe %	SiO ₂ %	CaO %	MgO %	Al ₂ O ₃ %	S %	Cu %	Co ppm	Ni ppm	Zn ppm
1	44,78	40,97	5,24	1,16	3,78	1,06	---	---	---	---
2	39,65	31,94	3,95	2,82	2,4	---	1,01	1040	150	7220
3	41,53	37,13	---	---	---	0,11	0,79	--	---	---
4	47,80	29,90	---	---	---	---	0,50	---	---	---
5	44,70	28,50	1,6	---	---	0,3	0,68	8	14	1700
6	47,13	---	---	---	---	1,47	0,6	2200	500	500
7	44,00	28,00	---	---	---	---	0,82	1300	600	---
8	47,8	26,1	0,7	1,0	6,8,0	1,5	---	4000	---	1500

1-Iranian National Copper; 2- Elazik- Turquia; 3- Caletone Smelter Chile; 4 a 7 – India Copper Plants; 8- Kure Copper Salag, Japão.

Fonte: Gorai et al., 2003.

As características físico-químicas e a composição química das escórias segundo Gorai e colaboradores (2003) podem ser usadas como matéria-prima para fabricação de cimento, lastro, abrasivos para jateamento, carga asfáltica, cerâmicas, vidro, azulejos, etc. Tal uso pode reduzir o custo da eliminação ou descarte, entretanto, também pode trazer problemas ambientais quando são constatadas a presença de arsênio, antimônio ou outros metais tóxicos nos ensaios de lixiviação de produtos. Considerando a presença de minerais sulfetados contendo arsênio é de se esperar a presença do arsênio nas escórias.

Monteiro & Mainier (2009a, 2009b) alertam para as contaminações de arsênio e de metais tóxicos que podem estar associados aos cimentos, principalmente, quando estes são reconstituídos ou provenientes de queima de resíduos industriais.

2.3.2 Processos Hidrometalúrgicos em Minérios Sulfetados

Geralmente, os processos hidrometalúrgicos na produção de cobre se destacam no uso de minerais oxidados (CuO), carbonatados (CuCO₃) e silicatados (CuO.SiO₂.H₂O). Embora 80 % dos minerais sulfetados sejam processados por pirometalurgia, é possível utilizar a hidrometalurgia na produção de cobre.

Considerando o foco do estudo serão descritos, a seguir, com base em Prasad & Pandey (1998) e Peacey e colaboradores (2004), alguns processos hidrometalúrgicos centrados em minerais sulfetados:

- a) Queima de sulfeto e lixiviação com ácido sulfúrico;

- b) Lixiviação direta com ácido sulfúrico;
- c) Lixiviação com cloreto férrico;
- d) Lixiviação com ácido nítrico;
- e) Lixiviação com amônia.

2.3.2.1 Queima de sulfeto de cobre e lixiviação com ácido sulfúrico

Os processos podem ter duas rotas dependendo do teor de sulfeto de ferro existente no minério de sulfeto de cobre. Com baixo teor de ferro, o minério é oxidado e com alto teor de ferro é transformado em mate conforme processos anteriormente apresentados.

Os fluxogramas simplificados dos processos de produção de cobre a partir de minérios sulfetados são apresentados nas Figuras 43 e 44, bem como as reações representativas desses processos industriais.

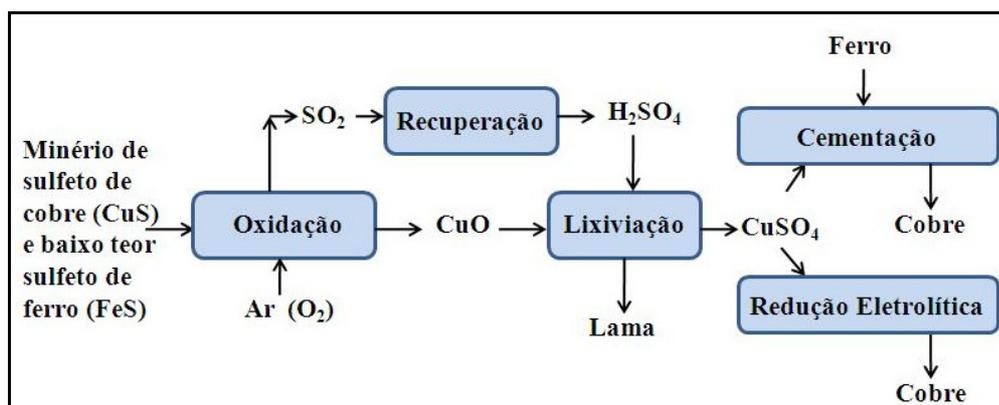
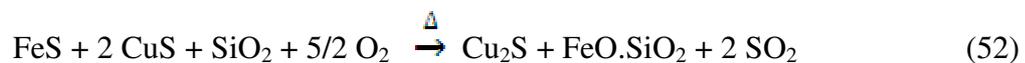


Figura 43: Fluxograma simplificado da produção de cobre por hidrometalurgia a partir de minério contendo baixo teor de FeS.

Fonte: própria autora.

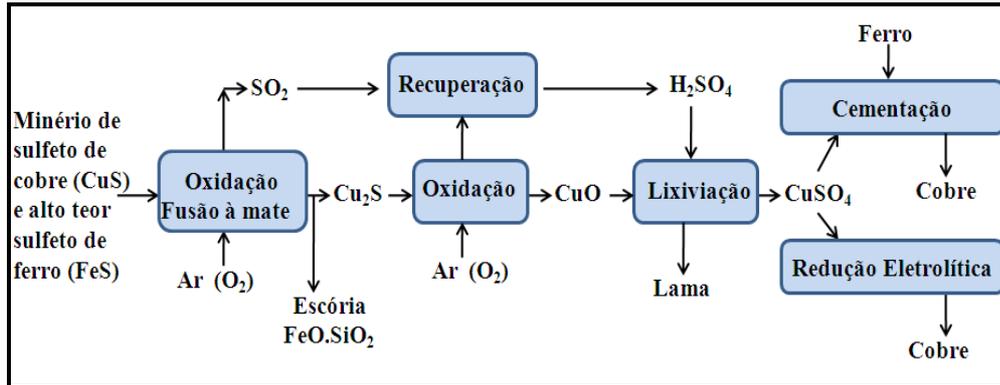


Figura 44: Fluxograma simplificado da produção de cobre por hidrometalurgia a partir de minério contendo alto teor de FeS.

Fonte: própria autora.

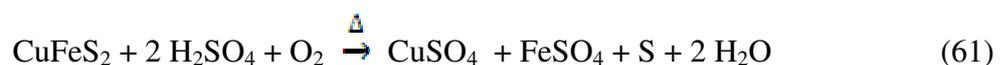
2.3.2.2: Lixiviação direta com ácido sulfúrico concentrado

O processo consta, essencialmente, em solubilizar a calcopirita (CuFeS_2) ou o sulfeto de cobre (CuS) em ácido sulfúrico concentrado na temperatura de 220°C a 230°C em dois estágios, visando separação da solução de sulfato cúprico. Este processo tem a inconveniência de formar depósitos insolúveis que dificultam a remoção do sulfato cúprico solúvel. O cobre pode ser removido por cementação que consiste em deslocar os íons Cu^{2+} com limalhas de ferro, ou então, pode ser obtido por eletrodeposição. O fluxograma simplificado do processo é apresentado na Figura 45.

As reações envolvidas no processo são:



Com base em Prasad & Pandey (1998) e Peacey e colaboradores (2004) para evitar os produtos insolúveis na lixiviação é possível o tratamento do minério em autoclaves com injeção de oxigênio a 100°C e a pressão de 1000 kPa, segundo a reação:



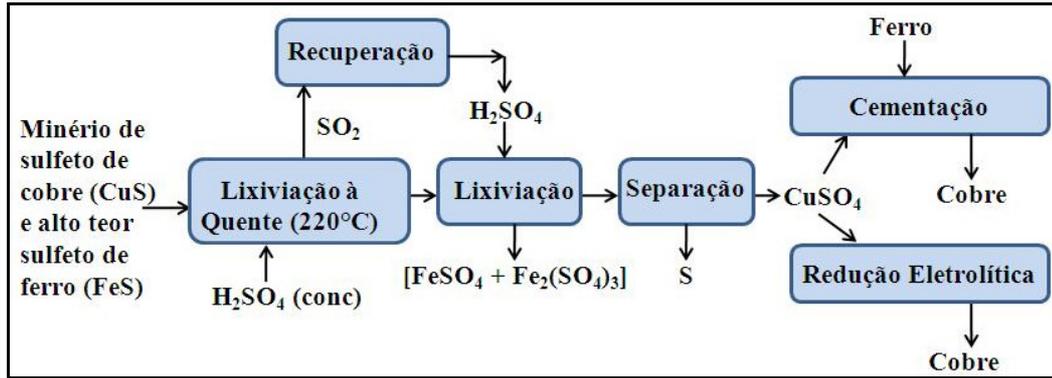


Figura 45: Fluxograma simplificado da produção de cobre por dissolução com ácido sulfúrico concentrado a partir de minério contendo alto teor de FeS.

Fonte: própria autora.

2.3.2.3 Lixiviação com cloreto férrico ($FeCl_3$)

Os primeiros trabalhos sobre a dissolução de minerais sulfetados são creditados aos pesquisadores Haver & Wang (1971) e Dutrizac & Macdonald (1974). O processo, em linhas gerais, consiste na dissolução dos minérios sulfetados, basicamente, a calcopirita ($CuFeS_2$) com cloreto férrico. O enxofre e o cloreto cuproso são separados, respectivamente, por flotação e precipitação. O cloreto cuproso ($CuCl$) é seco para eliminar a umidade. O cobre final é obtido por redução com hidrogênio (Al-HARAHSEH et al. 2008).

As reações do processo e o fluxograma simplificado (Figura 46) são apresentados, a seguir:

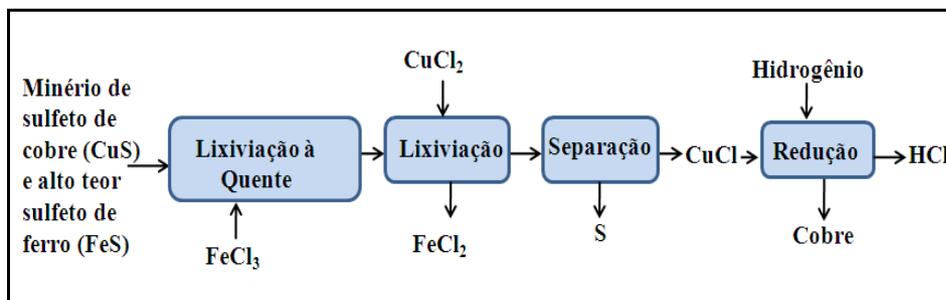
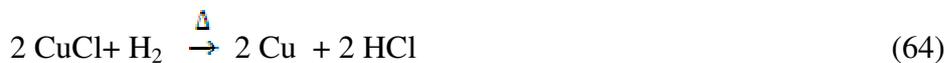


Figura 46: Fluxograma simplificado da produção de cobre por dissolução com cloreto férrico a partir de minério contendo alto teor de FeS.

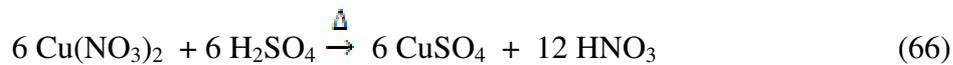
Fonte: própria autora.

2.3.2.4 Lixiviação com ácido nítrico (HNO₃)

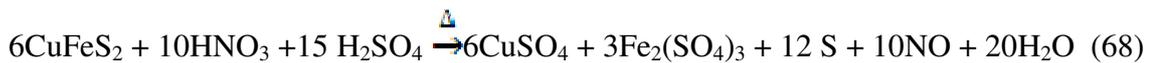
Segundo Prasad & Pandey (1998) e McDonald & Muir (2007a, 2007b), este processo é baseado na dissolução do minério de cobre sulfetado com solução de ácido nítrico a temperatura de 95°C a 150°C conforme mostra a reação:



Geralmente, é adicionado um suplemento de ácido sulfúrico para manter um aumento da concentração de íons H⁺ no meio reacional e transformar o nitrato cúprico em sulfato cúprico conforme mostra a seguinte reação:



A reação global do processo pode ser expressa pela reação:



O processo obtenção de cobre utilizando HNO₃ é apresentado na Figura 47.

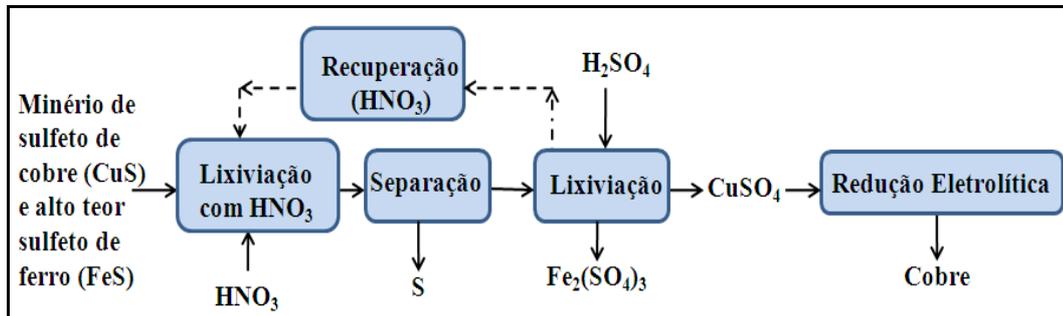


Figura 47: Fluxograma simplificado da produção de cobre por dissolução com ácido nítrico a partir de minério contendo alto teor de FeS.

Fonte: própria autora.

2.3.2.5 Lixiviação com amônia (NH₃)

O processo de lixiviação com amônia sob pressão foi desenvolvido pela Anaconda Company e Kuhn e colaboradores (1974) usando amônia como agente lixiviador do minério sulfetado na presença de oxigênio. O licor formado de sulfato de amônio e o sulfato de cuproamino são separados do óxido férrico. O sal de cuproamino é extraído por solvente enquanto o sulfato de amônio é cristalizado. As reações do processo e o fluxograma da Figura 48 são apresentados a seguir:



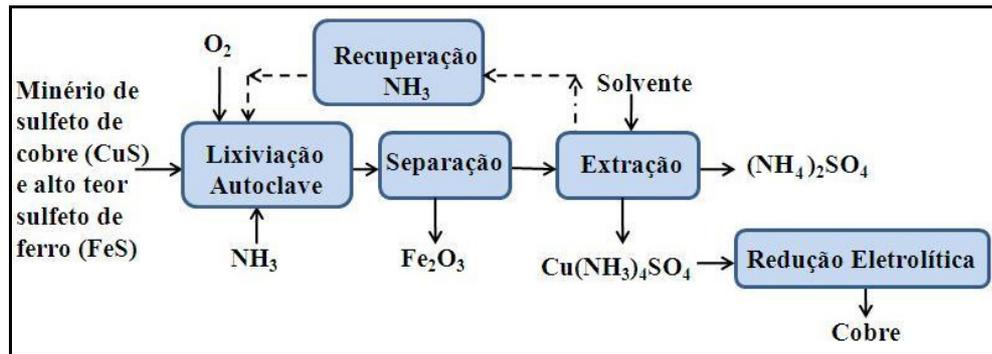


Figura 48: Fluxograma simplificado da produção de cobre por dissolução amônia a partir de minério contendo alto teor de FeS.

Fonte: própria autora.

Ao término da descrição de alguns processos hidrometalúrgicos são feitas as seguintes reflexões:

- De acordo Al-Harashsheh e colaboradores (2008), a calcopirita é um dos mais importantes minerais utilizados como matéria prima na produção de cobre, geralmente, utilizando os processos pirometalúrgicos e aproveitamento de fornos para sucatas. Atualmente, há interesses em voltar a utilizar os processos hidrometalúrgicos considerando os problemas gerados pelas emissões do binômio SO_2 e CO_2 , porém, a conversão do SO_2 em ácido sulfúrico necessita de investimentos de alto custo que nem sempre são contemplados;
- Segundo Peacey e colaboradores (2004) e Habashi (2007), os processos pirometalúrgicos são mais tradicionais e já estão fixados nas zonas de produção, onde os investimentos já foram amortecidos e, finalmente, os custos são quase um terço mais atraentes do que os processos hidrometalúrgicos;
- De acordo com Dreisinger (2006), o tratamento de concentrados cupríferos utilizando processos pirometalúrgicos segue a tecnologia do passado distante, entretanto, já no século XIX o conhecimento desta tecnologia já estava praticamente dominado na produção de cobre. As pesquisas e o desenvolvimento nas áreas da hidrometalurgia têm sido intensificados nesses últimos quarenta anos, principalmente nos processos biotecnológicos e os que utilizam solventes orgânicos compatíveis com o ambiente e a saúde do trabalhador;
- Outro ponto que tem sido apontado como crucial na comparação entre as duas tecnologias é o mercado saturado de ácido sulfúrico, considerando, a grande

disponibilidade do produto no mercado mundial em função das alternativas do aproveitamento de SO_2 . Além disso, o ácido sulfúrico produzido pelos processos pirometalúrgicos possuem baixo preço, em função da possibilidade de contaminantes indesejáveis como arsênio, antimônio, etc.;

- O desconhecimento ou o desinteresse dos níveis de contaminantes e os baixos preços praticados por algumas indústrias de reaproveitamento do ácido sulfúrico tornam este atrativo para fins não certificados;
- Os processos baseados em cloreto oferecem a possibilidade de reduzir os requisitos de custo da energia. Entretanto a tecnologia de refino eletrolítico com banhos cloretados (CuCl_2) é mais complexa quando comparada com os banhos sulfatados (CuSO_4) que são mais conhecidos e apresentam melhor desempenho na qualidade final de cobre;
- Segundo McDonald & Muir (2007b) os processos para lixiviação de calcopirita podem ser classificados em baixa, média e alta pressão. Os processos de baixa pressão, geralmente, empregam minérios moídos em finíssima granulometria visando aumentar a conversão. Já em pressões médias são utilizadas temperaturas entre 140°C a 150°C e em altas pressões a temperatura pode ser superior a 220°C ;
- Um dos pontos que qualificam os processos hidrometalúrgicos são as baixas temperaturas usadas quando comparadas com as altas temperaturas dos processos pirometalúrgicos, entretanto, as desvantagens da hidrometalurgia estão centradas na utilização de produtos químicos usados nas lixiviações e suas implicações futuras;
- Na ótica de Majima e colaboradores (1985), o enxofre elementar formado durante a lixiviação com cloreto férrico é uma opção interessante, embora, o enxofre formado neste processo tenha aspecto bastante poroso.

2.3.3 Extração *IN SITU* de Cobre em Minérios Sulfetados

De acordo com Brierley & Brierley (2001), as extrações de cobre *in situ*, como a formada por empilhamento (acamamento) de minérios de cobre oxidados e sulfetados, começou na década de 1950, entretanto, em atividades comerciais os processos experimentais e pilotos datam da década de 1980. De certo modo, este processo inicialmente estava dimensionado para utilização em pequenas recuperações, minérios com baixo teor de cobre, resíduos ou outras aplicações. Atualmente, com a adição do conhecimento da biotecnologia

aos processos de remoção de metais, ocorreu um direcionamento a novos campos e, conseqüentemente, às novas aplicações industriais.

Paradoxalmente, esta tecnologia ganhou espaço ao remover pequenas quantidades de ouro e de urânio em empilhamento de minérios. Portanto, a bio-remoção é uma técnica moderna que utiliza micro-organismos na remoção e lixiviação dos minerais em sais solúveis que podem percolar a massa mineral empilhada e serem removidos com bom desempenho.

Segundo O’Gorman e colaboradores (2004), este tipo de processo reduz o transporte bruto de minério, pois, o minério é colocado na forma de grandes pilhas e tratado perto do jazimento. Por outro lado, pela grande possibilidade de contaminações ambientais deste processo, é fundamental tecer avaliações críticas que envolvam a segurança e o meio ambiente.

Na ótica de Siddiqui e colaboradores (2009), é notório que as jazidas de cobre com altos teores existentes no mundo estão rareando, ficando cada vez mais profundas e mais dispendiosas a sua extração. Por outro lado, os processos hidrometalúrgicos, bem como os pirometalúrgicos, estão se confrontando com as regras ambientais modernas e os altos custos envolvidos. Dessa forma, a biotecnologia aplicada à recuperação *in situ* de metais se torna uma opção por ser encarada, ingenuamente, como uma tecnologia limpa.

O processo de extração do cobre do minério bruto apresentado, a seguir, no fluxograma na Figura 49, consta de várias fases descritas com uma visão crítica.

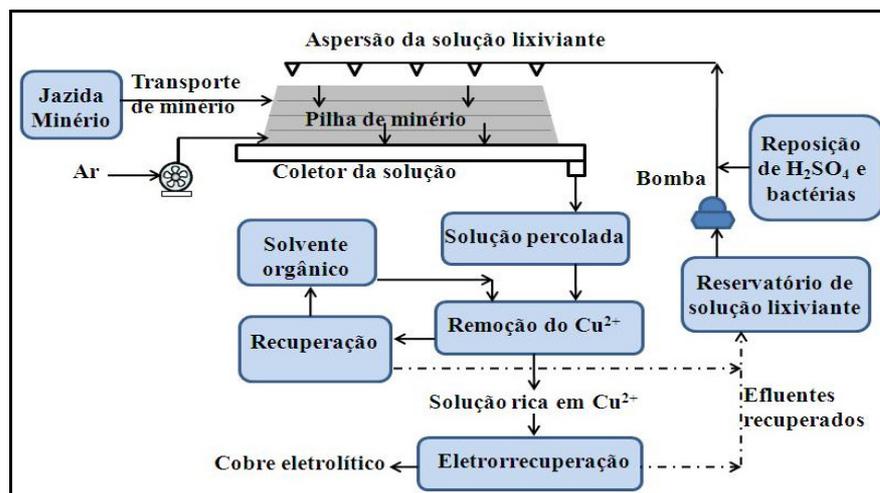


Figura 49: Fluxograma simplificado da extração de cobre bruto por solução lixiviadora contendo bactérias.

Fonte: própria autora.

A primeira etapa consta, essencialmente, da mineração da jazida e do transporte do minério para um local próximo à jazida. O minério é colocado na forma de pilhas ou de camadas com cerca de seis a sete metros de altura. O fundo da pilha de minério é revestido

com lençóis de material polimérico resistente e dotado de tubulações plásticas reforçadas com fibra de vidro para recolher a solução lixiviada que percola entre as camadas de minério. Entre as camadas pode haver lençóis plásticos separando-as e dutos visando uma melhor remoção do metal solubilizado.

O minério bruto, geralmente, passa por uma bateria constituída de britadores de mandíbulas, moinhos e peneiras classificatórias, de tal forma, a fornecer uma granulometria ideal para dispor em várias camadas de minério que permita uma boa permeação pela solução lixiviadora. Normalmente, os minérios mais grossos são colocados na parte inferior e os mais finos na parte superior.

O esquema apresentado na Figura 50 mostra a formação de pilhas de minério.

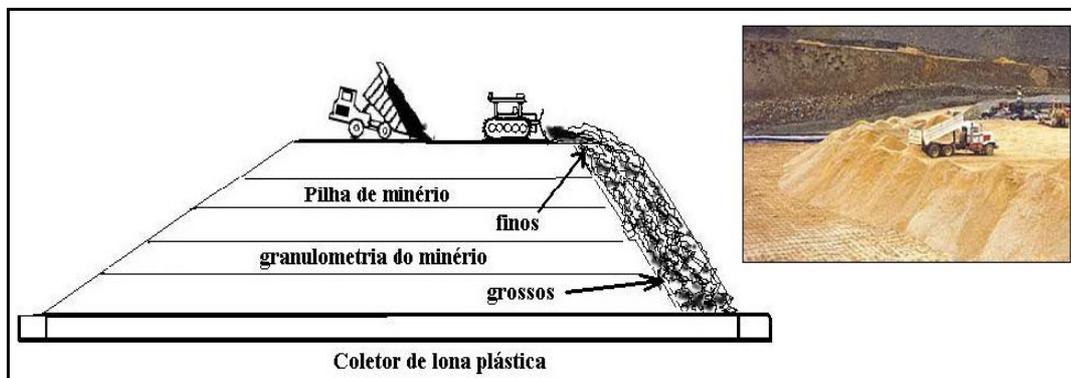


Figura 50: Esquema mostrando a formação da pilha de minério para a lixiviação

Fonte: própria autora

Trabalhos desenvolvidos por Renman e colaboradores (2006) mostraram que a granulometria influencia, diretamente, na extração do cobre em processos de lixiviação sulfúrica ácida conforme mostra o gráfico da Figura 51, a seguir. Também, trabalhos de pesquisa desenvolvidos por Lwambiyi e colaboradores (2009), na África do Sul, atestam a importância da granulometria do minério distribuído na pilha visando uma boa remoção do metal contido no minério.

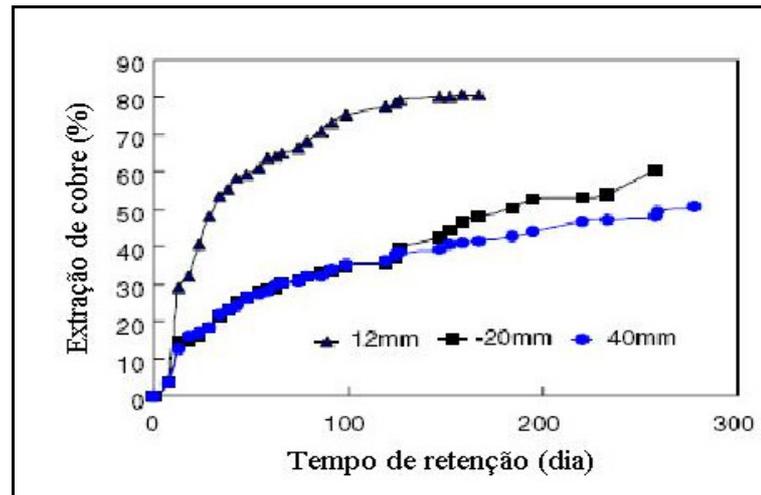


Figura 51: Gráfico do desempenho da extração ácida de minérios de cobre em função da granulometria.

Fonte: RENMAN et al., 2006, modificado.

A segunda etapa compreende a aspersão controlada da lixiviação ácida sobre a pilha de minério de cobre visando transformar os minérios, normalmente sob a forma de calcopirita (CuFeS_2), covelita (CuS), etc., em sulfato cúprico (CuSO_4).

Os micro-organismos específicos têm o princípio bioquímico de converter o metal do minério num sal solúvel que pode ser facilmente extraído. A seguir, são citados vários tipos de microrganismos indicados para operações em minerais sulfetados, em função das condições operacionais, pH, temperatura, etc., tais como: *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Thiobacillus ferrooxidans*, *Acidithiobacillus thiooxidans*, *Thiobacillus*, *Thiooxidans*, *Acidithiobacillus caldus*, *Thiobacillus caldus*, *Leptospirillum ferrooxidans* e *Leptospirillum ferriphilum* (SIDDQUI et al., 2009, XINGYU, et al., 2010,).

Geralmente, são utilizadas soluções lixiviadoras a base de ácido sulfúrico contendo adições de bactérias oxidantes. Durante os primeiros estágios, a experiência de Groudeva e colaboradores (2010), recomenda manter uma acidificação com o pH inferior a 2,0. Nestas condições há o favorecimento da dissolução do minério e evita a precipitação do ferro e a perda de íons Cu^{2+} .

Para alicerçar esses fatos as pesquisas de Lwambiyi et al (2009), mostram o desempenho da lixiviação em função do aumento da concentração de ácido sulfúrico em função do tempo de lixiviação conforme mostra a Figura 52, a seguir.

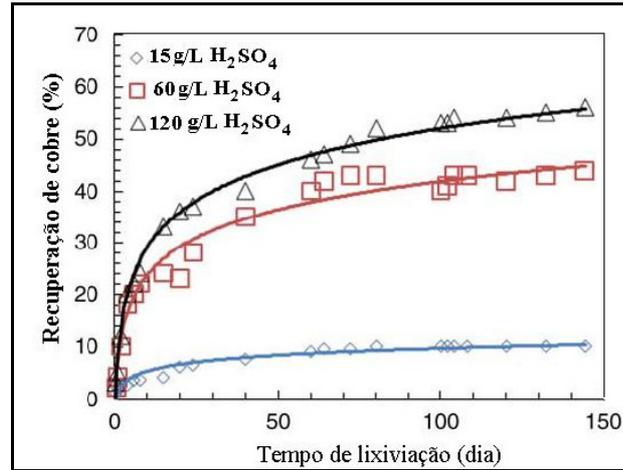


Figura 52: Gráfico do desempenho da extração ácida de minérios de cobre em função da concentração de ácido sulfúrico.

Fonte: LWAMBIYI et al. 2009, modificado.

A Figura 53 mostra o mecanismo da lixiviação de minérios de cobre empilhados, em que a solução ácida descendente ao reagir com os minerais vai aumentando, gradativamente, o pH. A injeção, em contra corrente, de ar favorece a oxidação dos íons Fe^{2+} a Fe^{3+} e juntamente com a ação dos microrganismos presentes favorece a solubilização dos íons cobre em sulfato cúprico conforme mostram as reações a seguir.

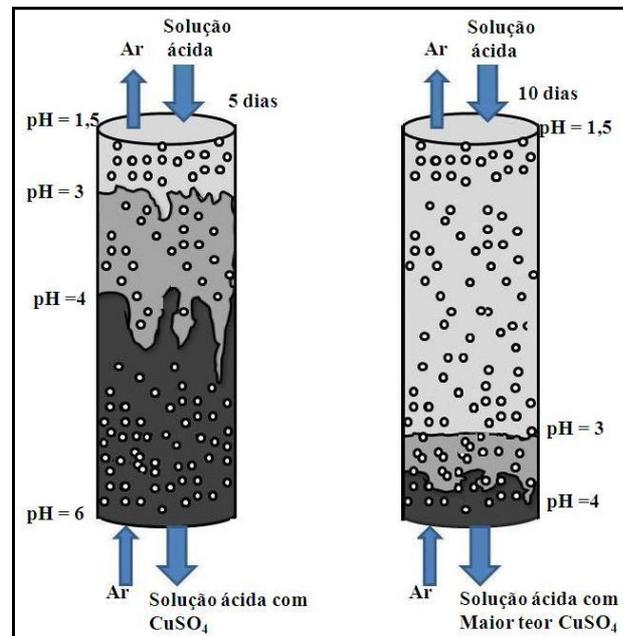
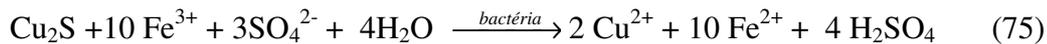
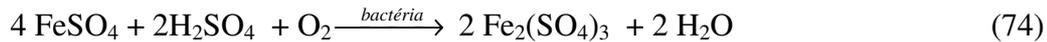


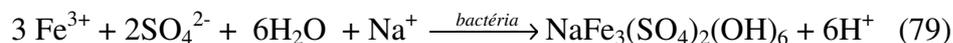
Figura 53: Modelo da percolação ácida em função do tempo e do pH.

Fonte: DREIER, 2010, modificado

As principais reações envolvidas no processo são:



Watling (2006) e Kinnunen e colaboradores (2004) mostram em seus trabalhos de pesquisa que durante a lixiviação do minério pode ocorrer a formação de precipitados de ferro, sob a forma de sulfatos básicos, que podem comprometer a remoção cúprica considerando o tipo de minérios associados. A lixiviação realizada com pH na ordem de 1,5 a 2,0 reduz essa possibilidade. A reação proposta para essa formação é apresentada, a seguir.



Trabalhos de pesquisa desenvolvidos por Vasquez & Espejo (1997) e Xingyu et al (2010) demonstraram que o desempenho dos micro-organismos na dissolução dos minerais cupríferos depende do tipo e das características das bactérias, que por sua vez, são dependentes da temperatura, pH e potencial de oxigenação.

Segundo Brierley & Brierley (2001) e Davemport et al (2002) as condições operacionais para atuação das bactérias no processo de remoção de cobre são:

- pH entre 1,5 a 6,0 (ideal igual a 2,0);
- temperatura entre 5°C a 45°C (ideal em torno de 30-35 °C);
- manter um adequado suprimento de ar (O₂);
- evitar substâncias orgânicas que possam inibir o processo;
- dotar de nutrientes como o fosfato solúvel (PO₄³⁻) na solução lixiviadora.

Trabalhos realizados por WU et al (2007, 2009), em unidades pilotos de minérios de cobre, fazem considerações sobre a possibilidade de ocorrerem fluxos preferenciais durante os processos de bio-lixiviação realizados nas pilhas de minérios de cobre visando à remoção sob

forma de CuSO_4 . Tais condições resultam em erosões e em gastos excessivos de ácido sulfúrico em reação ao cobre removido, ou seja, os caminhos preferenciais reduzem o desempenho do processo de remoção.

A terceira fase deste processo compreende: a extração da solução de CuSO_4 com solventes orgânicos específicos, a separação do CuSO_4 da solução lixiviadora e a regeneração do solvente orgânico conforme apresentado no fluxograma simplificado da Figura 54.

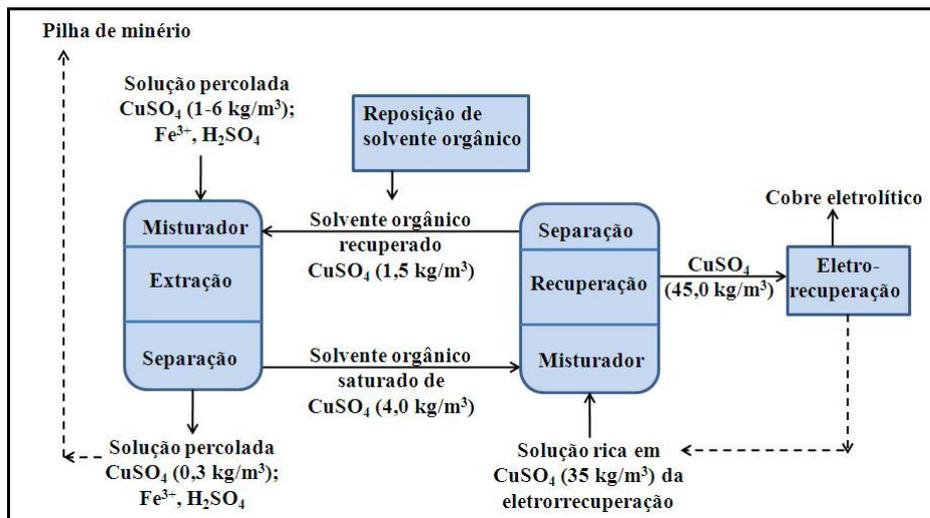


Figura 54: Fluxograma simplificado da extração de cobre com solvente orgânico

Fonte: Davempport et al.,2002.

O princípio da extração substância líquida orgânico-água, conhecido por partição, representa a imiscibilidade de dois líquidos, de tal forma, que o líquido orgânico possua propriedades de remover certos íons da solução aquosa, como é o caso da remoção de sulfato cúprico (CuSO_4) por aldoximas e cetoximas.

O separador apresentado na Figura 55, a seguir, utiliza esta propriedade para separar a fase orgânica rica em cobre da fase aquosa pobre em cobre (DAVEMPORT et al., 2002).

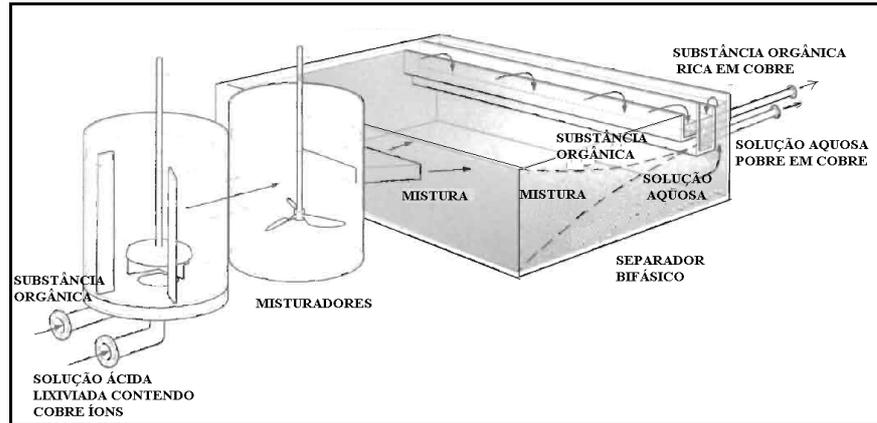


Figura 55: Sistema extração de cobre com solvente orgânico

Fonte: Davempport et al.,2002.

Ainda, segundo Davempport et al (2002), a remoção da solução percolada é baseada na reação preferencial com solventes orgânicos reativos com íons Cu^{2+} (CuSO_4) e a sua regeneração conforme mostra o mecanismo de reação apresentado na Figura 56.

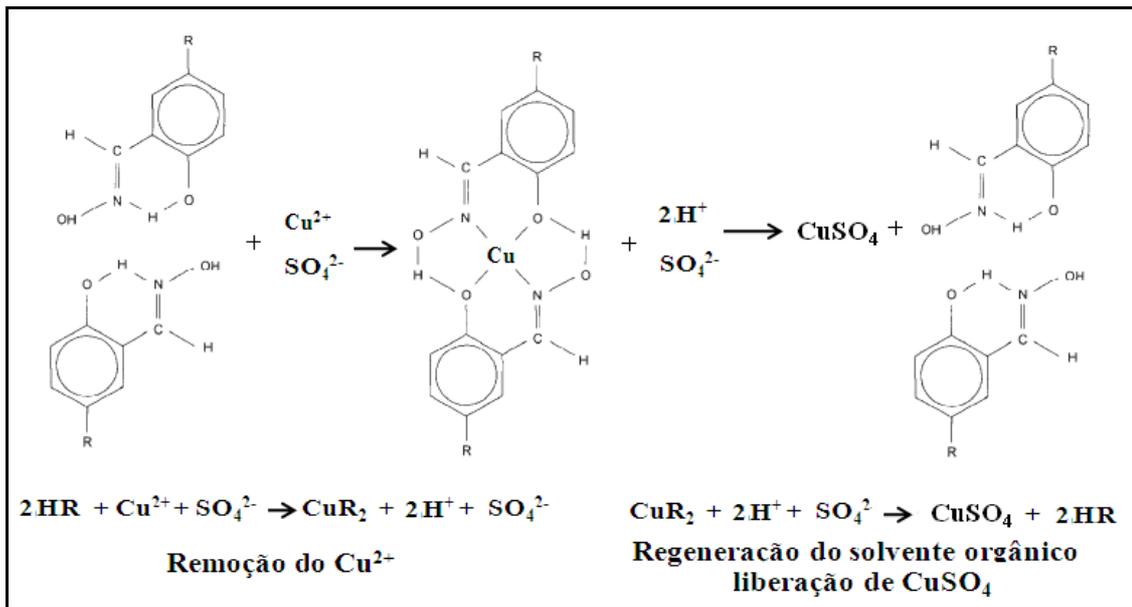


Figura 56: Mecanismo da remoção e regeneração do solvente orgânico com íons Cu^{2+}

Fonte: Davempport et al.,2002.

As formulações a base das famílias modificadas das oximas (aldoximas e cetoximas) são bastante eficientes na remoção de íons Cu^{2+} de soluções ácidas lixiviadas provenientes da extração de minérios de cobre. Algumas formulações comerciais para remoção de íons Cu^{2+} são apresentadas no quadro da Figura 57 (KORDOSKY, 2002).

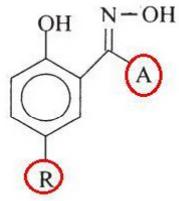
	PRODUTOS COMERCIAIS	R	A	TIPOS
		LIX 65	C ₁₂ H ₂₅	C ₆ H ₅
	LIX 65N	C ₉ H ₁₉	C ₆ H ₅	CETOXIMA
	SME 529, LIX 84-I	C ₉ H ₁₉	CH ₃	CETOXIMA
	LIX 860-I, LIX 622	C ₁₂ H ₂₅	H	ALDOXIMA
	P1, LIX 860N-I	C ₉ H ₁₉	H	ALDOXIMA

Figura 57: Quadro com algumas formulações comerciais para remoção de íons Cu²⁺

Fonte: KORDOSKY, 2002. Modificado

Trabalhos de pesquisas desenvolvidos por Qin e colaboradores (2008) mostram que o pH é importante para selecionar a extração de íons Cu²⁺ quando estão presentes outros íons. O gráfico da Figura 58 demonstra que as oximas são seletivas para cobre num pH inferior a 2,0. Outros autores como Ilias et al. (1999), Lan et al. (2005), Panigrahi et al (2009) atestam o desempenho das formulações a base de oximas modificadas. Trabalhos de pesquisa de Paulo & Leite (2000) através de ensaios laboratoriais mostraram que alguns óleos naturais possuem propriedades para remover íons Cu²⁺ de soluções aquosas.

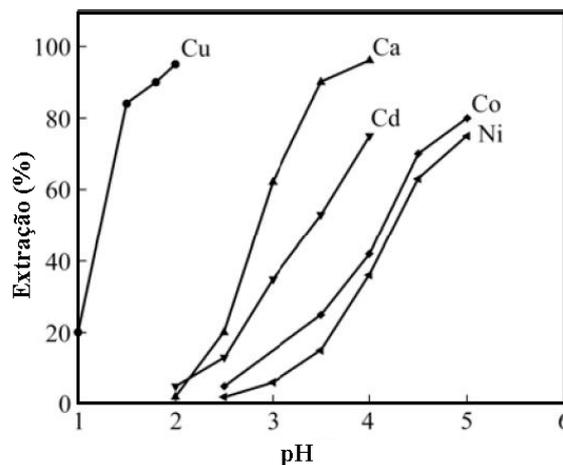


Figura 58: Desempenho da extração de íons metálicos em misturas de oximas

Fonte: QIN et al., 2008, modificado

A redução do desempenho da extração do cobre com solventes orgânicos pode ocorrer com a formação de emulsões estáveis promovida pela presença de sílica (SiO₂) e de outras precipitações indesejáveis que acompanham a bio-lixiviação realizada na pilha de minério (BANZA, 2002).

A terceira fase deste processo compreende a eletro-recuperação, processo que consiste, essencialmente, na remoção dos íons Cu²⁺ através da eletroquímica, de tal forma, que a

energia elétrica gasta neste processo é da ordem de 2000 kWh/tonelada de cobre produzida. Conforme visto anteriormente, a solução aquosa rica em CuSO_4 é vertida para células de concreto revestidas por polímero onde estão localizados os catodos de aço inoxidável e os anodos inertes constituídos de ligas de chumbo. As células, geralmente, possuem as seguintes dimensões; 6,5 m de comprimento, 1,2 de largura e 1,5 de profundidade. (DAVEMPORT et al., 2002).

As Figuras 59 e 60, a seguir, apresentam uma vista geral de duas unidades de grande porte utilizadas na eletro-recuperação de cobre de soluções lixiviadas.

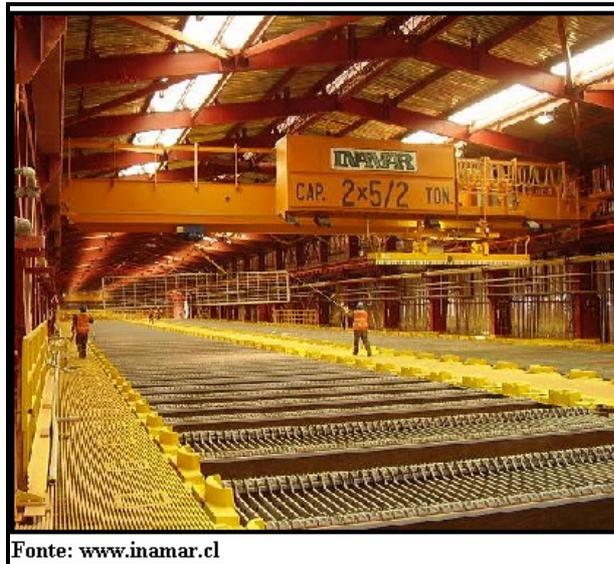


Figura 59: Vista geral de unidades de eletro-recuperação de cobre

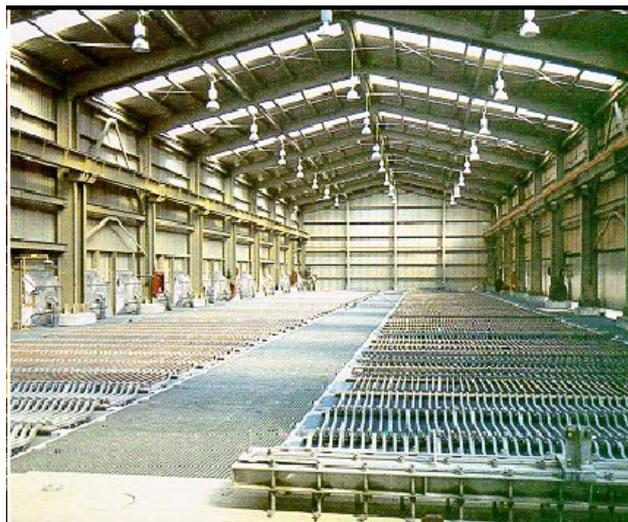


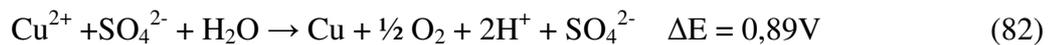
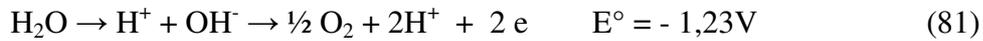
Figura 60: Vista geral de unidades de eletro-recuperação de cobre

As células eletrolíticas visam a atender três funções específicas:

- remover o cobre íon sob forma metálica;

- regenerar o ácido sulfúrico na solução;
- desprender oxigênio no anodo,

segundo as seguintes reações:



O cobre depositado na eletro-recuperação é destacado dos catodos de aço inoxidável e apresentado na Figura 61.

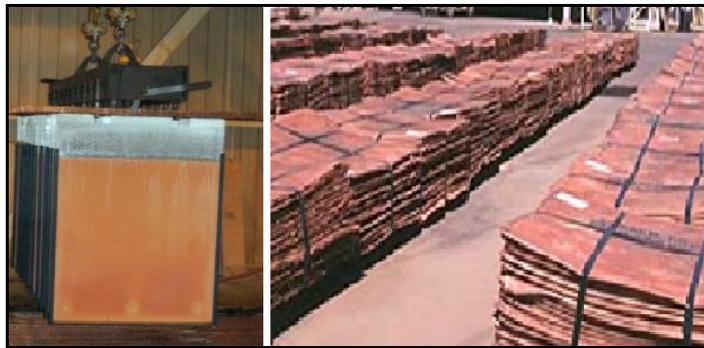


Figura 61: Anodo de cobre e as chapas de cobre destacadas do anodo

Fonte: Al-Harahsheh et al., 2008.

Ao término da descrição do processo de bio-lixiviação de minérios de cobre sob forma de , são feitas as seguintes reflexões:

- De acordo com Al-Harahsheh et al. (2008), Luca et al.(2008), O’Gorman (2010), a calcopirita é um dos mais importantes minerais utilizados como matéria-prima na produção de cobre. Atualmente, em função das premissas ambientais, a geração de CO_2 e SO_2 se destaca e a emissão desses gases para atmosfera é, atualmente, um dos pontos fundamentais das agências mundiais de controle ambiental. No caso do uso da técnica de bio-lixiviação a geração desses gases é praticamente desprezível.
- Segundo Watling (2006) e Lucas e colaboradores (2008), é possível ocorrer durante a lixiviação ácida algum metabolismo bacteriano não controlado e resultar na formação e desprendimento de CO_2 , H_2S e CH_4 . Entretanto, considerando os potenciais oxidantes da lixiviação ácida, injeção contínua de oxigênio e a formação íon férricos (Fe^{3+}), a possibilidade de formação desses gases é minimizada;

- Considerando um grande volume de solução lixiviada que é processada, deve-se alertar para a possibilidade de contaminação em caso de rompimento do lençol polimérico que separa a pilha de minério do solo. Como esses processos vão se tornando não atrativos, com o longo tempo de lixiviação, é fundamental que seja feito um monitoramento contínuo.

A mídia tem divulgado vazamentos de extração de minerais para o meio ambiente. Um dos vazamentos citados refere-se o processo de bio-lixiviação na China, onde, segundo Cao (2010), Rui (2010) e CHINA ORG (2010), vazaram cerca de 100 t de resíduos das unidades de cobre causando morte de 2 t de peixe e trazendo problemas de contaminação na água tratada das cercanias onde havia uma população estimada de 60.000 habitantes. A Figura 62 mostra uma vista geral da unidade de produção de cobre, onde pode ser identificada a pilha de minério de cobre para lixiviação ácida.

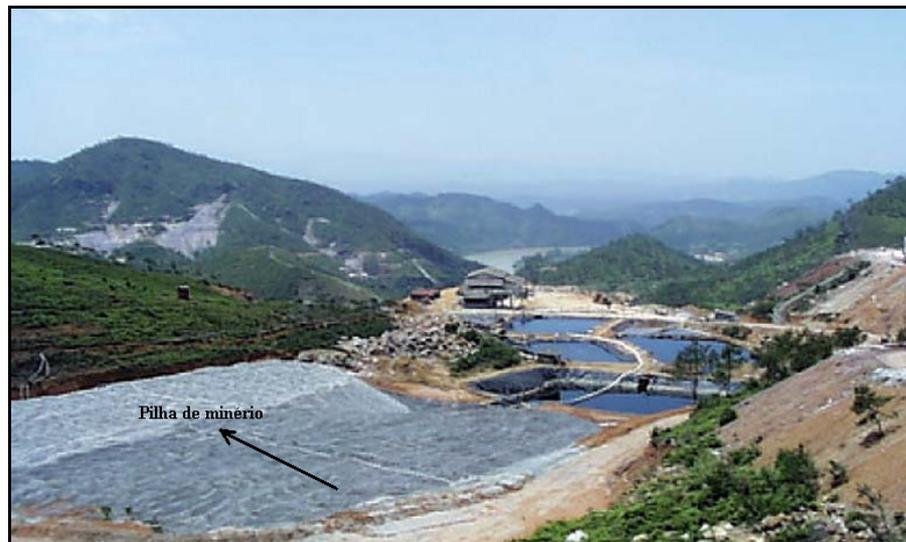


Figura 62: Planta de bio-lixiviação de cobre na China.

Fonte: Fonte: RENMAN et al. , 2006, modificado.

A mortandade de peixe provocada pelos despejos de cobre é apresentada, a seguir, nas Figuras 63 e 64.



Figura 63: Morte de peixe por vazamento de resíduos de minério de cobre na China.

Fonte: <http://www.china.org.cn/environment/2010>.



Figura 64: Mortandade de peixe ocorrida por vazamento de resíduos de minério de cobre na China

Fonte: <http://www.china.org.cn/environment/2010>.

2.4 A QUALIDADE DO COBRE E DO ENXOFRE PRODUZIDOS COM BASE EM MINERAIS SULFETADOS

Não restam dúvidas que a pureza, a procedência, os contaminantes, as rotas industriais e as matérias-primas para a obtenção industrial são fundamentais na avaliação da qualidade final, tanto para o cobre quanto para o enxofre. De uma maneira geral, o custo, bem como a qualidade dos produtos finais, dependerá de vários fatores e condições conforme mostra o fluxograma simplificado apresentado, a seguir, na Figura 65.

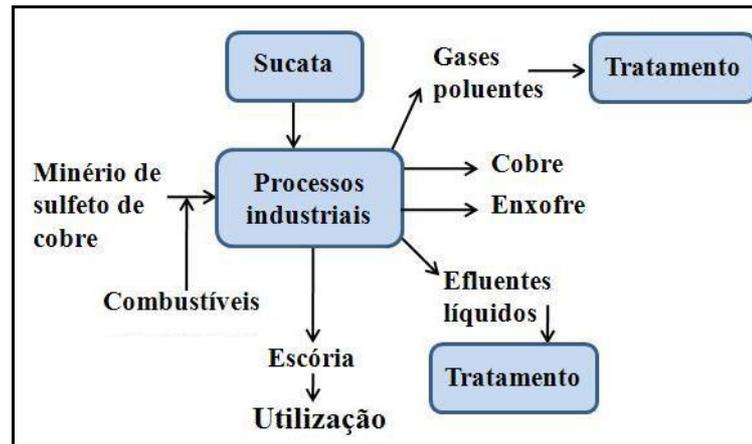


Figura 65: Fluxograma simplificado da produção de cobre e enxofre

2.4.1 Minérios de Cobre Sulfetados

Os principais minérios de cobre encontrados na natureza, sob forma sulfetada, possuem, teoricamente, os seguintes teores de cobre e enxofre:

- Covelita – CuS – contendo 66,4 % de cobre e 33,6 % de enxofre;
- Calcosita – Cu_2S - contendo 79,8 % de cobre e 20,2 % de enxofre;
- Calcopirita – CuFeS_2 - contendo 34,5 % de cobre e 35,0 % de enxofre;
- Bornita – Cu_5FeS_4 - contendo 64,0 % de cobre e 25,5 % de enxofre;
- Estanita – $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ - contendo 29,6 % de cobre e 29,8 % de enxofre;
- Enargita – Cu_3AsS_4 – contendo 49,0 % de cobre e 32,5 % de enxofre;
- Cubanita - CuFe_2S_3 – contendo 23,0 % de cobre e 36,0 % de enxofre;
- Wolfsbergita – CuSbS_2 – contendo 26,0 % de cobre e 26,0 % de enxofre
- Bournonita – CuPbSbS_3 - contendo 24,6 % de cobre e 19,8 % de enxofre.

Geralmente, os minerais sulfetados mais usados e economicamente viáveis são a covelita, a calcopirita e a calcosita. A Figura 66 representa parte da Tabela Periódica dos Elementos onde são evidenciados os elementos que, geralmente, estão associados a estes minérios.

Smedley & Kinniburgh (2002) informam que existem mais 200 formas minerais contendo arsênio (As) como arsenietos, sulfetos, arsenitos e arseniotos. Os mais comuns contaminantes são o mineral arsenopirita (FeAsS), o sulfeto arsenioso (As_2S_3) e a enargita (Cu_3AsS_4) que, geralmente, acompanham os minerais sulfetados de cobre.

Do ponto de vista de contaminantes, o arsênio, antimônio, o selênio e o telúrio são os mais preocupantes com sua toxidez, podendo, inviabilizar o uso de enxofre e até o cobre para

certos fins específicos. Os teores de ferro são aceitáveis, embora, o custo da remoção seja oneroso.

					13 Al	14 Si	15 P	16 S
26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se
44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te
76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	

Figura 66: Parte da Tabela Periódica dos Elementos.

O preço do minério de cobre e dos concentrados minerais em cobre dependem das condições do mercado internacional em função das demandas e das crescentes ofertas de cobre proveniente de sucatas de várias procedências. Alguns concentrados de minérios de cobre têm sido refundidos o que acarreta taxas adicionais denominadas de tratamento de cargas (TC - treatment charges) e refinamento (RC - refining charges).

Outro ponto que tem merecido atenção é o nível das impurezas deletérias como o arsênio, bismuto, selênio, antimônio presentes em muitas ofertas de sucatas de cobre e até de concentrado minerais. Tais impurezas acabam colidindo com a qualidade do cobre ofertado nos mercados internacionais.

Por outro lado, observam-se os vários preços de enxofre no mercado mundial. Porém, na obtenção industrial de ácido sulfúrico utilizando catalisadores é fundamental o uso de enxofre de alta pureza, pois, contaminações como arsênio, antimônio e outros metais podem acarretar a destruição, desativação ou redução da capacidade catalítica. Entretanto, para outros usos, como a vulcanização de borracha para usos em pneus, a qualidade do enxofre não é fundamental, daí, podendo usar enxofre de baixa qualidade com custos bem inferiores.

É evidente, que o uso em pneus acaba gerando, direta ou indiretamente, resíduos tóxicos durante o uso nas estradas ou no fim do ciclo de vida, quando queimado em cimenteiras, gerando As_2O_3 , composto extremamente tóxico (MONTEIRO & MAINIER, 2011).

2.4.2 Gases Poluentes

Com base nas pesquisas de Moskalyk & Alfantazib (2003), existem cerca de 112 fornos de fusão operando na produção de cobre em várias partes do mundo, com uma produção anual de mais de 14 milhões de toneladas, sendo que mais de 60 % dessa produção está sendo gerada em países onde as leis ambientais são brandas com relação ao SO₂ e o CO₂.

Por exemplo, na cidade de Bor, na Sérvia, segundo Tasić e colaboradores (2010), a produção de cobre através de fornos pirometalúrgicos por ustulação de minérios de calcosita (Cu₂S) tem mais de 100 anos e atualmente produz cerca de 34.000 toneladas de cobre e 70.000 toneladas de ácido sulfúrico. O enxofre sobre forma de SO₂ é recuperado para formar ácido sulfúrico.

O relatório da Göteborg University (2008) revela que foram expelidos, para atmosfera cerca de 345.000 t/ano de SO₂, sendo 90 % deste valor creditados a queima de combustíveis fósseis (carvão mineral) na geração de energia elétrica e calor.

Já as pesquisas ambientais realizadas por Dimitrijević e colaboradores (2009) mostraram que os altos teores de SO₂ encontrados na cidade de Bor, localizada na Sérvia, são devidos a queima de combustíveis fósseis usados em manter as altas temperaturas do processo pirometalúrgico, a geração de energia elétrica e calor, e também provenientes dos escapamentos/vazamentos do SO₂ dos conversores, pois, o projeto de produção de cobre de minérios sulfetados compreende a recuperação do SO₂ na forma de ácido sulfúrico. A média dos valores anuais aceitáveis na região é de 50µg/m³, entretanto, chegou-se até valores de 283µg/m³. O trabalho de pesquisa concluiu que a qualidade do ar da região era ruim e que, provavelmente, deixou sequelas na qualidade de vida dos habitantes.

A Tabela 5, a seguir, apresenta índices para a saúde humana em função de teores de SO₂ para ar livre com base na EPA (*Environmental Protection Agency*).

Tabela 5: Índices de SO₂ para qualidade de vida

Índice de qualidade do ar para SO ₂ , μg/m ³	Níveis para Saúde Humana	Precauções
0 – 50	Bom	-----
51 - 100	Razoável	-----
101 - 150	Insalubre para grupos sensíveis	Pessoas asmáticas devem limitar o esforço físico nestas áreas ao ar livre.
151 - 200	Insalubre	Crianças, asmáticos e pessoas com doenças cardíacas ou pulmonares devem limitar o esforço físico nessas áreas ao ar livre.
201 - 300	Insalubre	Devem ser evitadas esforços físicos nestas áreas ao ar livre para crianças, asmáticos e pessoas com doenças cardíacas ou pulmonares. É recomendável também evitar esforços físicos para outras pessoas nessas áreas.
301-500	Muito tóxico	Crianças, asmáticos e pessoas com doenças cardíacas ou pulmonares devem permanecer dentro de casa; outras pessoas devem evitar esforços ao ar livre.

Fonte: BRODER, 2010, E.P.A (Environmental Protection Agency).

O outro fato que deve ser observado nas áreas contaminadas com SO₂ é a possibilidade de estar também contaminada com óxido arsenioso (As₂O₃) e óxido antimônio (Sb₂O₃) considerando que os minérios sulfetados estão contaminados por minérios associados ao arsênio e antimônio que são considerados elementos muito tóxicos.

Também na pesquisa realizada por Dimitrijević e colaboradores (2009) foram determinados teores de arsênio no ar e nos particulados, geralmente, sob forma de As₂O₃. Este fato revela a necessidade das indústrias de projetos e equipamentos visarem os abatimentos dos gases residuais conforme mostram Daleski (1999) e Piret (1999).

2.4.3 SUCATA DE COBRE

A reciclagem do cobre não é um fato recente, como mostrada a seguir na Figura 67, onde verifica-se, a utilização de pinos usados para construir a esfera de cobre por refusão, prática aplicada pelos artesãos há milênios atrás.

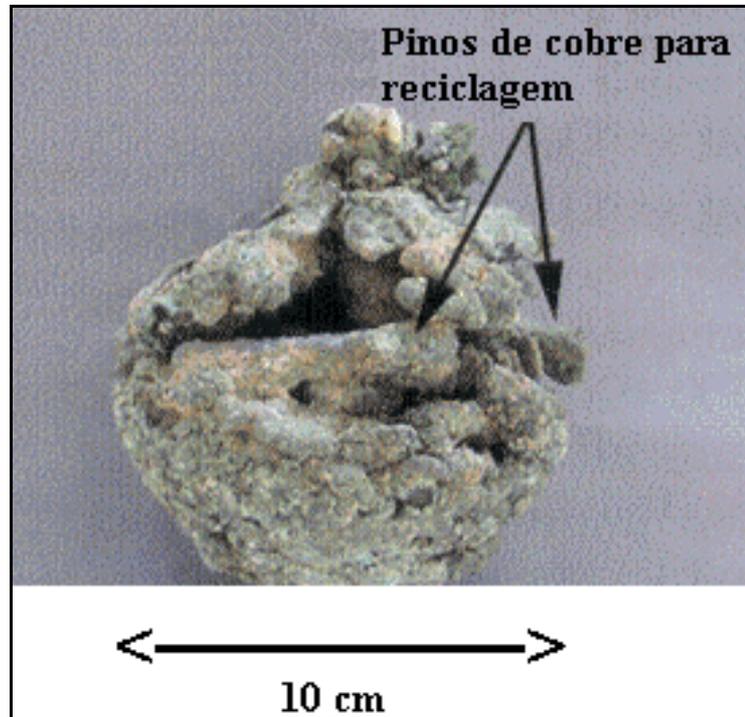


Figura 67: Esfera de cobre construída por refusão de pinos de cobre .

Fonte: LEVY et al., 2002, modificado.

A principal vantagem da reciclagem do cobre está no preço. Geralmente, o cobre reciclado pode valer até 90 % do cobre proveniente de minérios. Por outro lado, o custo da reciclagem ainda é inferior ao custo do cobre produzido através de minério bruto ou provenientes de concentrados minerais. Desta forma, o uso de cobre reciclado remete a algumas posições ambientais importantes, tais como: preservação das jazidas de cobre, menor utilização de combustíveis fósseis, redução de gases poluentes como SO_2 e CO_2 .

No entanto, a procedência das sucatas e o nível de impurezas são sempre incógnitas e nem sempre são referenciadas.

Na visão de Agostini (2006), o preço final do cobre no mercado internacional depende de vários fatores, tais como: pureza, procedência geográfica, procedência do tipo de matéria-prima, nível de contaminantes, transporte, utilização de sucata, leis ambientais, etc.

O gráfico apresentado por trabalhos de Menzie e colaboradores (2004) na Figura 68, mostra o avanço da produção chinesa de cobre diante do consumo e da necessidade de

exportação. Conforme dito anteriormente, a sucata tem sido bastante usada para alavancar a produção de cobre.

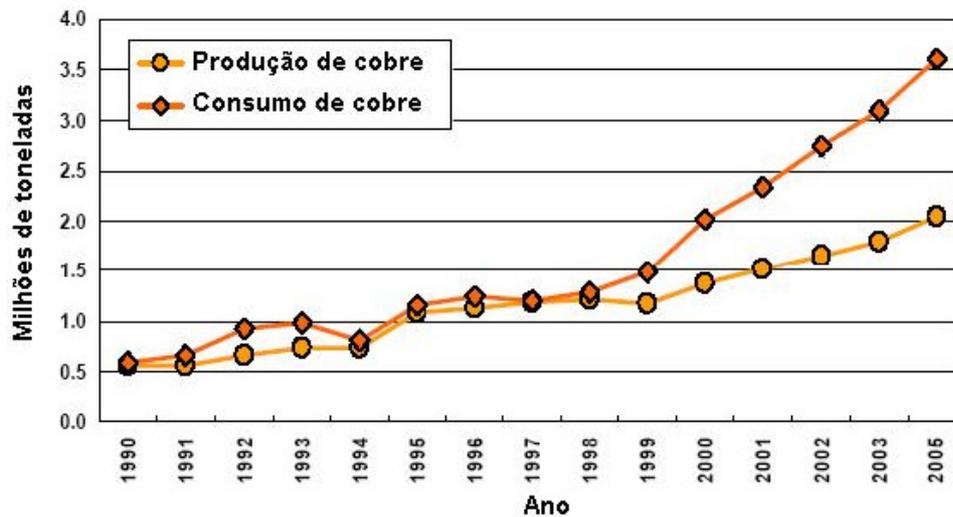


Figura 68: Produção e consumo de cobre na indústria chinesa.

Fonte: Menzi e colaboradores, 2004, modificado,

2.5 AS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO GÁS CLORO (Cl_2) E DO SULFETO DE HIDROGÊNIO (H_2S)

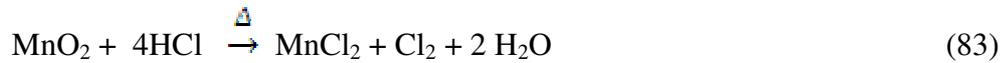
Neste item o conhecimento e as propriedades físico-químicas desses dois gases são fundamentais, pois, a tecnologia proposta para o processo de produção limpa é de suma importância considerando as reatividades químicas e os problemas que tais substâncias podem ocasionar ao homem e ao ambiente. Serão tratados, a seguir, os seguintes sub-itens:

- as propriedades físico-químicas do cloro;
- problemas referentes às contaminações e as questões de vazamentos de cloro em várias partes do mundo;
- as propriedades do sulfeto de hidrogênio;
- problemas referentes aos vazamentos de sulfeto de hidrogênio em várias partes do mundo;

2.5.1 As propriedades Físico-Químicas do Cloro

O elemento cloro (Cl) é encontrado na natureza sob a forma de sais como cloreto de sódio (NaCl), carnalita ($KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$) e silvinita (KCl). Os livros básicos de Química mostram que o cloro (Cl_2) foi primeiramente preparado em laboratório pelo químico sueco

Karl Wilhelm Scheele (1742-1799) através da reação direta do dióxido de manganês (MnO_2) com ácido clorídrico (HCl) conforme mostra a reação:



As principais propriedades do cloro são apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6: Principais propriedades do cloro (Cl_2)

Peso molecular	70,91g/mol
Ponto de ebulição	- 34,05 °C
Ponto de Fusão	- 101,98 °C
Massa específica	3,209g/L (0°C)
Massa específica	12,07 g/L (líquido, 15,6°C)
Meia-reação de redução	$\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$; +1,36 V
Meia-reação de redução	$\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$ +0,89V

Fonte: ATKINS, 2003

Segundo Gangopadhyay et al. (2005), o gás cloro (Cl_2) é bastante irritante e fofamente agressivo, pois, ataca a mucosa, a pele, os olhos e o aparelho respiratório. Dependendo da concentração do cloro e do tempo de exposição pode ocorrer até edema pulmonar.

O contato do cloro com os olhos causará irritações, vermelhidões e queimaduras devido às propriedades oxidantes. No contato da pele com o cloro observa-se a formação de bolhas e vermelhidões. A exposição ao gás, dependendo de cada pessoa, é comum a ocorrência de cefaleia, lacrimejamento, inquietação, sufocamento e redução da capacidade de respiração. Os limites de exposição ocupacional dos trabalhadores às condições operacionais ao contato, direto ou indireto, com o cloro são apresentados nas tabelas 7 e 8, a seguir:

Tabela 7: Limites de exposição ocupacionais ao cloro (Cl₂)

Normas de exposição	Limites (ppm)
Anexo 11 da NR-15, Portaria nº 3214/78	0,8
TLV ⁶ da ACGIH ⁷	0,5
LT ⁸ da NIOSH ⁹	0,5
PEL ¹⁰ da OSHA ¹¹	1,0

Fonte: Carbocloro, <http://www.higieneocupacional.com.br/>

Tabela 8: Efeitos da exposição ao cloro aos trabalhadores

Concentração de cloro (Cl ₂)	Efeitos
0,2 a 0,5 ppm	Os efeitos tóxicos não são imediatos
1 a 3 ppm	Presença de odor com irritação dos olhos e nariz
5 a 8 ppm	Irritação nas mucosas dos olhos e garganta
30 ppm	Tosse intensa
34 a 51 ppm	Letal após 1,5 horas de exposição
40 a 60 ppm	Após 30 minutos pode causar aumento da respiração, até edema pulmona
100 ppm	Pode ser letal após 50 minutos de exposição
430 ppm	Pode causar letargia após 30 minutos de exposição
1000 ppm	Pode ser fatal por falta de ar

Fonte: Carbocloro, <http://www.higieneocupacional.com.br/>

⁶ TLV - Threshold Limit Values - Valores Limites de Exposição

⁷ ACGIH - American Conference of Governmental Industrial Hygienists - uma organização voluntária de profissionais em higiene industrial de instituições governamentais ou educacionais dos Estados Unidos.

⁸ LT – Limite de Tolerância - concentração ou intensidade máxima ou mínima, relacionada com a natureza e o tempo de exposição ao agente, que não causará dano à saúde do trabalhador, durante sua vida laboral.

⁹ NIOSH - National Institute for Occupational Safety and Health - é uma agência federal que, entre várias responsabilidades, treina profissionais em saúde e segurança ocupacional.

¹⁰ PEL: Permissible Exposure Limit (Limite permitido de exposição). Refere-se ao limite de exposição que é publicado e obrigatório pela OSHA como padrão legal. O PEL pode ser uma média ponderada de tempo de exposição (8 horas).

¹¹ OSHA - Occupational Safety and Health Administration organização americana de segurança e saúde do trabalho

2.5.2 Os vazamentos ocorridos por cloro (Cl₂) em várias partes do mundo

Pesquisas realizadas por Marco e colaboradores (1998) mostraram que com base nos vazamentos de cloro declarados no mundo, no período compreendido entre 1964 a 1996, resultaram em 39 mortes e 2700 feridos.

Atualmente, como forma de ilustrar a relevância do assunto e tecer avaliações críticas sobre a questão são apresentadas algumas notícias divulgadas pela mídia internacional nesses últimos anos referentes aos vazamentos de cloro, mostrando que ainda acontecem mesmo com todas as normas e procedimentos conhecidos nas várias partes do mundo.

1) Lethal blast hits chlor-alkali plant in China (Explosão e vazamento de cloro em fábrica de cloro-soda cáustica)

No dia 16 de abril de 2004 ocorreu uma violenta explosão com rompimento de tubulação na unidade de produção de soda cáustica da fábrica Chongqing Tianyuan Chemical Industry localizada em Chongqing, China. Na explosão e vazamento de gás cloro morreram nove operários e três ficaram feridos. Cerca de 150.000 pessoas foram evacuadas das redondezas de Chongqing devido a possibilidade do gás cloro atingir a população. Os habitantes retornaram às suas casas no dia seguinte, pois as nuvens de cloro se dissiparam. As forças armadas destruíram e neutralizaram os tanques que ainda continham pequenos volumes de cloro. Segundo relatórios das autoridades chinesas a soda cáustica não atingiu o rio Jialing. (Fonte: **News Week**, 28 de abril, 2004; <http://www.highbeam.com>, 16/04/2004).

2) Chlorine Gas From South Carolina Train Crash Kills Nine (Vazamento de cloro em choqe de trens na Carlona do Sul mata nove pessoas)

No dia 10 de Janeiro de 2005, um trem de carga da Norfolk Southern bateu em um trem estacionado na faixa lateral na pequena cidade de Graniteville, Carolina do Sul. Quatorze vagões em movimento descarrilharam, incluindo os três vagões-tanques de cloro, sendo, que um deles vazou grande quantidade de cloro líquido pressurizado, vaporizando e formando uma grande nuvem esverdeada. Oito homens morreram após inalação de cloro e o mecânico do trem faleceu pela batida direta. Cerca de 234 pessoas foram hospitalizadas pelo vazamento de cloro. As autoridades de segurança ordenaram a evacuação completa de todos que se encontravam dentro de um círculo de 1 milha de raio do acidente ferroviário. Cerca de 5.400 pessoas foram evacuadas até a neutralização da nuvem de cloro. Fonte: **Environment News Service**, <http://www.ens-newswire.com>, 10/01/2005).

As figuras 69 a 71, a seguir, mostram o cenário do desastre de trens e vazamento de cloro.



Figura 69: Vista do desastre dos trens com vazamento de cloro para o ambiente

Fonte: Environment News Service



Figura 70: Vista do desencarrilhamento do desastre e a neutralização do cloro

Fonte: U.S. Environmental Protection Agency



Figura 71: Vista do desencarrilhamento do desastre

Fonte: U.S. Environmental Protection Agency

3) Thousands could have been exposed to deadly gas on Tacoma's Tideflats (Milhares de pessoas foram expostas ao gás cloro nas proximidades do porto Tacoma).

No dia 12 de fevereiro de 2007, na cidade de Tacoma, a 52 km ao sudeste de Seattle, Estado de Washington, Estados Unidos, 400 quilogramas de cloro líquido vazaram de um cilindro armazenado e pressurizado pertencente a fábrica de branqueamento de celulose Pioneer Americas. Felizmente não ocorreram vítimas, pois o Corpo de Bombeiros atuou rapidamente evitando a tragédia. A empresa foi multada em 15.000 dolares e fez uma doação de 60.000 dólares em equipamentos de primeiros socorros. (Fonte: **The New Tribune; <http://www.thenewtribune.com>, 3/09/2008**).

A Figura 72, a seguir, mostra a fábrica de branqueamento de celulose e a possibilidade da nuvem de cloro atingir as redondezas da fábrica, principalmente, à área refrente ao aeroporto podendo causar outros transtornos e acidentes.



Figura 72: Vista da fábrica de branqueamento de celulose e a possibilidade do vazamento das nuvens de cloro chegar ao aeroporto

Fonte: Google.map

4)Chlorine leak on Mumbai Port Trust's Sewri Yard (Vazamento de gás cloro no Porto de Mumbai, Índia)

Por volta das 3 horas da manhã, do dia 14 de julho de 2010, ocorreu um grande vazamento, de cerca de 650 kg de gás cloro acondicionado em cilindros com aspecto de corrosão e mau uso, no Porto de Mumbai, Sewri Yard, Índia. O vazamento afetou mais de 120 pessoas incluindo estudantes, trabalhadores portuários e bombeiros, dos quais setenta pessoas foram atendidas com irritação na garganta e nos olhos. (Fonte: **SHARMA et al., 2010**, 14/07/2010).

5)ADM spokesman: Chlorine leak left workers with scratchy throats. (Vazamento de gás cloro na fábrica ADM -Archer Daniels Midland deixou trabalhadores com a garganta irritada)

Na quarta-feira, 2 de março, 2011, ocorreu um vazamento de cloro (Cl_2) na fábrica ADM cloração de óleo de soja, localizada, em Lincoln, Estado de Nebraska. Os níveis de cloro não foram fatais, entretanto, resultou na hospitalização de sete trabalhadores com forte irritação na garganta. Um supervisor da segurança descobriu o vazamento de um cilindro de cloro na área de armazenamento e soou o alarme procedendo, assim, imediatamente, a evacuação do prédio e redondezas. (Fonte; **Journal Star; <http://journalstar.com/news>, 02/03/2011**).

A Figura 73, a seguir, mostra a fábrica de produtos clorados e a possibilidade da nuvem de cloro atingir as redondezas das instalações fabris.



Figura 73: Vista da fábrica de produtos clorados ADM e a possibilidade de vazamento de cloro para as redondezas.

Fonte: Google.map

6) Alagoas: Braskem para fábrica de cloro e tenta descobrir causas de acidentes

Na noite de sábado, moradores de uma comunidade no Trapiche, situada próximo à indústria, ouviram sons de explosões seguidos por um forte cheiro de gás. Houve vazamento de cloro, que gerou pânico na população. O serviço de remoção (SAMU) foi acionado e 130 pessoas, entre adultos e crianças, tiveram de receber atendimento médico em hospitais, com sintomas de intoxicação respiratória. Todos relataram ter falta de ar, mal-estar, vômito, desmaios, tosse e cansaço. Moradores disseram que alguns dos intoxicados teriam vomitado sangue. A Braskem informou por meio de nota, que a Unidade Cloro-Soda, em Maceió, Alagoas, permanece desativada por decisão da companhia e que nenhum outro vazamento foi detectado desde o primeiro evento. A empresa afirmou que prossegue com o trabalho de identificação das causas dos eventos e que está colaborando com as autoridades competentes para esclarecer os dois acidentes registrados desde sábado. Fonte: **O Globo, 24/05/2011**).

7) Chlorine leak injures 20 at water park (20 pessoas foram contaminadas com cloro em parque aquático)

Nesta segunda-feira (16/08/2011), em Sacramento, California, cerca de 20 pessoas incluindo nove crianças foram hospitalizadas devido ao lançamento acidental de alta concentração de cloro em piscina de ondas. Segundo o Corpo de Bombeiros duas vítimas tiveram graves queimaduras nos olhos. O acidente ocorreu devido ao desgaste do controle de injeção de cloro nas piscinas. (Fonte: **Journal Gazette, <http://www.journalgazette.net>, 16/08/2011**).

8) Vazamento de gás cloro em indústria de produtos de limpeza - Alvorada/RS

Em 9 de setembro de 2011 ocorreu vazamento de gás cloro numa indústria de produtos de limpeza afetando funcionários e policiais que foram ao local atender a denúncia. Na vistoria, os policiais encontraram também containers com resíduos perigosos vazando no solo. Conforme a notícia estariam vazando para o solo soda cáustica e hipoclorido de sódio, além de outros resíduos. Os bombeiros controlaram o vazamento e a polícia prendeu a química responsável por crime ambiental. (Fonte: **IBAMA e Terra Notícias, <http://www.ibama.gov.br/>, 09/10/2011**).

9) Chemical accident injures 39 people in Germany (Acidente com vazamento de cloro fere 39 pessoas na Alemanha)

No dia 17 de janeiro de 2012, em Bruhl, Alemanha, ocorreu um acidente químico envolvendo gás cloro e ferindo cerca de 40 pessoas. Desse total sete pessoas estão gravemente feridas pela ação do cloro desprendido no interior do prédio. Segundo as autoridades do Corpo de Bombeiros cerca de 300 pessoas estavam na fábrica no momento do acidente que foi causado pela mistura de hipoclorito de sódio (NaClO) com ácido clorídrico gerando imediatamente cloro gasoso. O responsável pelo Corpo de Bombeiros disse que não houve necessidade de evacuações dos habitantes das redondezas, pois o acidente foi localizado. (Fonte: CNN, <http://articles.cnn.com>, 17/01/2012).

10) "Intense" chlorine leak sends 70 to hospital in Williams Lake (Intenso vazamento de cloro hospitaliza 70 pessoas em Williams Lake).

O acidente aconteceu devido à alta injeção de cloro em piscinas para jovens nadadores quando os mesmos faziam o aquecimento para as competições. Este acidente ocorreu em Williams Lake, localizada a 300 km de Vancouver, Canada. Quarenta e uma crianças com idades de 9 a 12 anos e 29 pessoas, compreendendo, pais e treinadores deram entrada nos hospitais da região com sérias irritações nos olhos e na pele. (Fonte: **The Vancouver Sun, Mike Hager, 26/02/2012**).

Conforme visto nos eventos anteriores, é importante conhecer e entender os processos e os mecanismos dos processos que originaram os acidentes visando, conseqüentemente, reduzir as possibilidades dos riscos em todas as fases. Desta forma, a existência destes possíveis acidentes com vazamentos de cloro são importantes para propor algumas ações, tais como:

- avaliar as condições de armazenamento dos cilindros com base nas normas de segurança industrial já existentes em vários manuais;
- avaliar o transporte dos cilindros em todas as dimensões;
- conscientizar e treinar o pessoal envolvido no processo visando os possíveis vazamentos;
- desenvolver um plano de emergência específico para a unidade industrial contemplando inclusive a evacuação dos moradores das redondezas;
- desenvolver metodologias específicas para neutralização de vazamentos de cloro de pequenas e a grandes dimensões.

2.5.3 As propriedades Físico-Químicas do Sulfeto de Hidrogênio

Com base em Sandres (2009), o sulfeto de hidrogênio (H₂S) que também conhecido como gás ácido ou gás sulfídrico, é um gás incolor, de cheiro desagradável característico, extremamente tóxico e corrosivo, e mais denso que o ar.

Os livros de Química mostram que o sulfeto de hidrogênio foi, primeiramente, preparado em laboratório pelo farmacêutico holandês, Petrus Johannes Kipp (1808-1864), que inventou um aparelho de laboratório destinado a produzir H₂S através da reação de ácido clorídrico com sulfeto de ferro:



As principais propriedades do sulfeto de hidrogênio são apresentadas, a seguir, na Tabela 9.

Tabela 9: Principais propriedades do sulfeto de hidrogênio

Peso molecular	34,08/mol
Ponto de ebulição	- 60,4 °C
Ponto de Fusão	-83,6 °C
Ponto de Fulgor	-107,15 °C
Massa específica	1,95g/L (- 60°C)
Pressão de vapor	42,5 mmm de Hg (25°C)
Auto-ignição	260°C
Solubilidade	0,337 g/100 g de água (25°C)
Solubilidade	0,188 g/100 g de água (50°C)

Fonte: ATKINS, 2003; DEAN, 1999

A fonte de H₂S pode ser originada pela própria natureza ou por processos industriais. O sulfeto de hidrogênio é encontrado na natureza entre os gases vulcânicos, nas zonas pantanosas, em fontes sulfurosas, como águas subterrâneas, no petróleo, no gás natural, em processos bacterianos formados da decomposição de plantas ou de proteína animal. Dentre os mecanismos descritos na literatura para geração do H₂S nos campos de petróleo e gás natural, destacam-se o mecanismo bacteriano, o termoquímico associado à oxidação de hidrocarbonetos e o termoquímico relativo ao craqueamento térmico de matéria orgânica rica em compostos orgânicos sulfetados.

Nos segmentos industriais a procedência do H₂S é conhecida e, geralmente, oriunda de processos de remoção química ou de lavagens de gases ácidos (gases contendo H₂S), de sistemas de tratamento de efluentes, de fermentações, de limpezas ácidas de dutos ou equipamentos contendo depósitos sulfetados, etc. (SANDRES, 2009).

A ação tóxica do sulfeto de hidrogênio nos seres humanos é conhecida desde o século XVIII, entretanto, passados séculos, ainda ocorrem casos de intoxicações, inclusive com mortes. Sua corrosividade também é avaliada nos contatos com materiais e equipamentos industriais, ocasionando, na maioria das vezes, deteriorações ou fraturas com conseqüências catastróficas (MAINIER, 1996).

Devido a sua toxidez, o H₂S é capaz de irritar os olhos e atuar no sistema nervoso e respiratório dos seres humanos. Dependendo da concentração pode matar rapidamente. Desta forma, caso haja um acidente envolvendo vazamento de H₂S, as conseqüências podem alcançar proporções grandiosas, colocando em risco a vida humana, a integridade do patrimônio industrial e o meio ambiente.

Considerando os aspectos extremamente tóxicos do H₂S, é fundamental que os trabalhadores em unidades industriais geradoras, direta ou indiretamente, estejam conscientes dos riscos a que estão expostos no cotidiano, pois trabalham em um local onde esse gás está muito presente e, caso haja um vazamento, essas pessoas precisam saber como se defender e prestar assistência necessária em caso de emergência (SANDRES, 2009).

A Tabela 10 apresenta os efeitos do H₂S nos seres humanos visando alertar as pessoas para a toxicidade desse gás.

Tabela 10: Efeito do H₂S nos seres humanos

Concentração H ₂ S (ppm)	Tempo de exposição	Efeito nos Seres Humanos
0,05 - 5	1 min	Detecção do odor característico
10 - 30	6 - 8 h	Irritação dos olhos
50 - 100	30 min - 1h	Conjuntivite, dificuldades de respiração
150 - 200	2 - 15 min	Perda de olfato
250 - 350	2 - 15 min	Irritação dos olhos
350 - 450	2 - 15 min	Inconsciência, convulsão.
500 - 600	2 - 15 min	Distúrbios respiratórios e circulatórios
700 - 1500	0 - 2 min	Colapso, morte.

Fonte: Mainier & Rocha, 2003

2.5.4 Os vazamentos ocorridos por H₂S em várias partes do mundo

Como forma de ilustrar a relevância do tema e tecer avaliações críticas sobre a questão, a seguir, são apresentadas algumas notícias divulgadas pela mídia internacional nesses últimos anos referentes aos vazamentos de sulfeto de hidrogênio.

1) Company Fined Following Fatal Chemical Plant Accident (Empresa foi multada após um acidente em fábrica de produtos químicos)

Em 28 de agosto de 2000 um trabalhador teve um colapso repentino e morreu por exposição ao alto teor de sulfeto de hidrogênio durante uma operação industrial na planta da Morton International Inc.. Tal fato ocorreu considerando que o operário não estava utilizando no momento da operação máscara especial para H₂S. A inspeção mostrou várias incorreções e Empresa foi multada em 93.000 dolares (Fonte: **EHS Today (The magazine for environment, health and safety leaders)**; <http://www.ehstoday.com>, 28/8/2000).

2) Georgia-Pacific Hydrogen Sulfide Release (Liberação de sulfeto de hidrogênio nas instalações da Georgia-Pacific)

Em 16 de janeiro de 2002 dois trabalhadores foram mortos e oito feridos quando foram expostos ao vazamento de sulfeto de hidrogênio nas instalações do Moinho Georgia-Pacific Naheola, localizada em Pennington, Alabama. A solução de sulfeto ácido de sódio (NaSH) era entregue, diariamente, por caminhões tanques. Nas vinte quatro horas anteriores, 15 caminhões tinham descarregado o produto e constatou-se, posteriormente, que vazaram para o esgoto industrial cerca de 20 litros de cada caminhão. Por um erro operacional foi lançado ácido sulfúrico ao NaSH retido no esgoto o que resultou, com a mudança de pH, na evolução rápida de sulfeto de hidrogênio. Três trabalhadores desmaiaram com a evolução do gás enquanto os outros tentavam retirar as vítimas. Infelizmente, os trabalhadores próximos ao caminhão tanque morreram instantaneamente. A Figura 74, a seguir, mostra onde ocorreu o vazamento de sulfeto de hidrogênio (Fonte: **CBS – U.S. Chemical Safety and Hazard Investigation Board, 16/01/2002**)



Figura 74: Vista dos caminhões tanques próximo ao vazamento de sulfeto de hidrogênio

Fonte: CBS – U.S. Chemical Safety and Hazard Investigation Board

3)40,000 Chinese Evacuated From Explosion 'Death Zone' (Zona da Morte: 40.000 chineses são evacuados devido a explosão)

Neste sábado, 27 de dezembro de 2003, perto da cidade de Gaoqiao, no Condado de Kaixian, na China, equipes de resgate continuaram a procurar sobreviventes e mais corpos depois que a nuvem tóxica, constituída de metano (CH_4) e com altos teores sulfeto de hidrogênio (H_2S), proveniente de uma explosão de um poço de gás natural se dispersou nas cercanias da cidade obrigando a evacuação de cerca de 40.000 habitantes. Crianças e idosos morreram devido à passagem da nuvem tóxica. Algumas fontes relataram mais de 100 mortos. (Fonte: **YARDLEY, 2003, 27/12/2003**)

4)Toxic fumes suspected in 4 workers'deaths (Gases tóxicos suspeitos da morte de quatro trabalhadores)

Em 3 de novembro de 2007, no aterro sanitário localizado ao norte de Wiscosin, Estados Unidos, foram encontrados quatro trabalhadores mortos. Segundo os bombeiros locais os trabalhadores morreram após inalar altos teores de sulfeto de hidrogênio provenientes de bueiros. Na tentativa de salvar os colegas desmaiados pela concentração letal de H_2S também acabaram morrendo. A Figura 75, a seguir, mostra uma vista do aterro sanitário (Fonte: **New York Times, <http://www.nytimes.com/2007/11/03/us/03fumes.htm>, 03/11/2007**).



Figura 75: Vista do aterro sanitário de Wisconsin, Estados Unidos

Fonte: New York Times, 03/11/2007

5)Emergency Responders Beware: Hydrogen Sulfide is Deadly--When its Smell Disappears, the Danger is Biggest! (Emergência e precauções: o sulfeto de hidrogênio é mortal - quando seu cheiro desaparece, o perigo é maior!)

Em 16 de março de 2009, em uma fazenda localizada na Holanda, um homem entrou num tanque-depósito de estrume para fabricação de adubo visando remover uma obstrução. Quando ele entrou teve um colapso imediato devido ao alto teor de H_2S presente. Seu pai tentou removê-lo e também sofreu com a presença do H_2S . Os dois foram removidos para o hospital. Infelizmente, o rapaz morreu a caminho do hospital, entretanto, o pai sobreviveu. (Fonte: **Middelkoop, J, Hazmat 101 News, 16/03/2009**).

6)Old story in waste removal: a worker collapses, then rescuers do died (A velha história de sempre no tratamento de resíduos: um trabalhador é vitimado e os outros ao fazerem o resgate também morrem).

No dia 30 de julho de 2009 três pessoas morreram vitimadas pela evolução de sulfeto de hidrogênio em uma estação de tratamento de resíduos, localizada em Queens, Jamaica. Um trabalhador caiu num poço contendo H_2S no fundo, pois o sulfeto de hidrogênio é mais pesado do que o ar e

desmaiou após o contato com o gás. O outro trabalhador tentou o resgate e acabou desmaiando. Veio um terceiro para resgatá-los e também desmaiou. Após alguns minutos os três estavam mortos vítimas da ação do gás. A concentração determinada no local foi de 200 ppm. A Figura 76 mostra o portão principal da estação de tratamento de resíduos. (Fonte: **The New York Times**, 2/07/2009).



Figura 76: Estação de tratamento de resíduos onde morreram tres trabahadores

Fonte: The New York Times, 2/07/2009 2009

7) Safety Alert – Don't Get Sloppy With H₂S (Alerta com a segurança – Ficar atento ao H₂S)

Em 26 de julho de 2009, em instalações marítimas offshore do Mar do Norte, um navio foi carregado com uma mistura de água e lama de perfuração, de cor preta e cinzenta escura. O relatório técnico dizia que a referida carga estava livre de sulfeto de hidrogênio (H₂S) e gases explosivos. Ao desembarcar em terra para tratamento e posterior descarte foi descoberto que a carga possuía em média 25 ppm de H₂S. Tais erros de avaliação poderiam ter posto a tripulação do navio e o pessoal de descarte em perigo de vida (Fonte: **Maritime Accident**, <http://www.maritimeaccident.org>, 26/07/2009).

8) Deadly gas, hydrogen sulfide, leads to death of worker (Gás mortal, sulfeto de hidrogênio, leva à morte trabalhador)

Nesta terça-feira, 11 de janeiro de 2010, num campo de petróleo do Texas, a reportagem mostrou que um trabalhador de 65 anos foi vítima mortal da exposição ao sulfeto de hidrogênio. O acidente ocorreu quando o trabalhador foi abrir uma válvula de um tanque. Foi levado rapidamente ao hospital, entretanto não resistiu. A autópsia constatou que a causa da morte foi à exposição letal ao H₂S (Fonte: **MyWestTexas News**, <http://www.hysafebuzz.com>, 11/01/2010).

9) One killed, two injured at recycling plant (Um morto, dois feridos na unidade de reciclagem)

No dia 12 de outubro de 2011 um jovem de 16 anos morreu e dois homens foram levados para o hospital vitimados pela evolução de sulfeto de hidrogênio proveniente das galerias de uma unidade de reciclagem e de compostagem para adubo. A unidade de reciclagem está localizada em Lamont, Wisconsin (Fonte: **TheBakersfieldCalifornian.com**, 12/10/2011).

10)"Major explosion" at GM plant near Detroit ("Grande explosão" na fábrica da GM perto de Detroit)

No dia 11 de abril de 2012 uma pessoa ficou gravemente ferida durante experimentos realizados com baterias de lítio em laboratório de pesquisa localizada perto de Detroit. O corpo de bombeiros informou que o acidente foi causado pela evolução de sulfeto de hidrogênio. A pessoa ferida foi hospitalizada e outras cinco pessoas também tiveram atendimentos médicos (**Fonte: Bailey, Johnson; CBSNEWS; <http://www.cbsnews.com>, 11/04/2012**).

3 O ENSINO DA MATÉRIA DE PROCESSOS INDUSTRIAIS QUÍMICOS NAS DISCIPLINAS DOS CURSOS DE ENGENHARIA

3.1 AS EMANAÇÕES VULCÂNICAS

Nos capítulos anteriores foram mostrados que o dióxido de carbono (CO₂) e o dióxido de enxofre (SO₂) podem ser provenientes tanto de emanações vulcânicas quanto de processos industriais.

Em relação às emanações vulcânicas, é factível aceitar que natureza parece agir e se comportar sem regras e sem controles, expelindo particulados (poeira vulcânica) e gases tóxicos para atmosfera terrestre. Desta forma, cabe somente aos cientistas e técnicos especializados, em Centros de Pesquisas e Universidades, a gestão do enorme problema com base nas seguintes diretrizes:

- pesquisa, avaliação e monitoramento sísmico;
- análises físico-químicas e monitoramento das nuvens tóxicas;
- previsão e avaliação dos riscos as populações circundantes as áreas afetadas;
- propostas e logísticas de abandono dos lugares afetados.

Como forma de ilustrar a relevância do tema e tecer avaliações críticas sobre a questão, a seguir, são apresentadas algumas notícias divulgadas pela mídia internacional nesses últimos anos referente ao Chile.

1) Chaitén: preocupación por contaminación, (Chaitén: preocupação por contaminação).

A delegada presidencial, Paula Narváez, do Chile, informou que a zona afetada pelo vulcão possui monitoramento com os instrumentos necessários às medições dos contaminantes e os resultados das análises estão sendo colocados à disposição da comunidade (Fonte: **El Nación, Chile, 23/11/2008**).

2) Decretan desastre en provincia argentina afectada por volcán chileno (Decretado desastre na província argentina afetada por vulcão chileno).

O Governo argentino alertou para o desastre agropecuário que vem ocorrendo na província de Chubut, localizada a 1600 km ao sul de Buenos Aires, provenientes das emissões de cinzas do

vulcão chileno Puyene-Cordón Caulle que entrou em atividade em junho de 2011. (Fonte: **El Nación, Chile, 23/12/2012**).

3) Chile volcano: Ash cloud over Australia forces more flight cancellations (Vulcão no Chile: nuvens de cinzas sobre a Austrália obrigam cancelamentos de voos).

As companhias australianas (Quantas e Virgin) cancelaram uma série de viagens aéreas para a Nova Zelândia e cidades australianas devido as grandes nuvens de cinzas expelidas pelo vulcão chileno (Fonte: Los Angeles Times Daily, 15/6/2011).

4) Vulcão Chileno em atividade obriga retirada de moradores e provoca cancelamento de voos.

O vulcão Puyehue entrou em erupção neste final de semana e emitiu uma densa fumaça de cinzas que se estendeu por quilômetros na região sul do Chile e da Argentina. Em consequência das erupções, as autoridades chilenas ordenaram a retirada de aproximadamente 3.500 pessoas que moravam na área do vulcão. Bariloche ficou embaixo de cinzas e pelo menos duas companhias aéreas anunciaram cancelamentos de voos em função da nuvem de poeira no próprio aeroporto (Fonte: **UOL – Notícias Internacionais, 06/06/2011**)

Visando manifestar a relevância do problema é apresentada, a Figura 77, que mostra os efeitos danosos e a quantidade de poeira (particulados) expelida pelo vulcão causando inúmeros prejuízos as populações das cidades de Bariloche e San Martin dos Andes, na Argentina.



Figura 77: Sequência fotográfica de cidades da Argentina atingidas pelas nuvens de poeira do vulcão Puyehue

Fonte: UOL – www.uol.com.br

A Figura 78, a seguir, mostra a comparação inequívoca da quantidade de cinza vulcânica depositada sobre o Lago Nahuel Huapi em Bariloche.



Figura 78: Depósito de cinza vulcânica no lago Nahuel Huapi em Bariloche.

Em continuação às notícias anteriores e à relevância do problema vale registrar, como exemplo, algumas ocorrências de vulcanismo na Islândia, na Nicarágua e Indonésia nesses últimos anos.

5) Erupção em vulcão na Islândia aumenta; caos aéreo pode durar dois dias.

As erupções se intensificaram no vulcão localizado sob a geleira Eyjafjallajökull, na Islândia, e os distúrbios causados pelas cinzas e gases ao tráfego aéreo em diversos países da Europa, impactando conexões em todo o mundo, podem durar até dois dias, dependendo de como a coluna de cinzas vulcânicas evoluir, informou o Eurocontrol, órgão europeu encarregado da segurança aérea. Voos foram cancelados em toda a Europa devido ao risco de pane que os gases e as cinzas vulcânicas impõem aos motores das aeronaves. O cenário do evento é apresentado na figura 79.

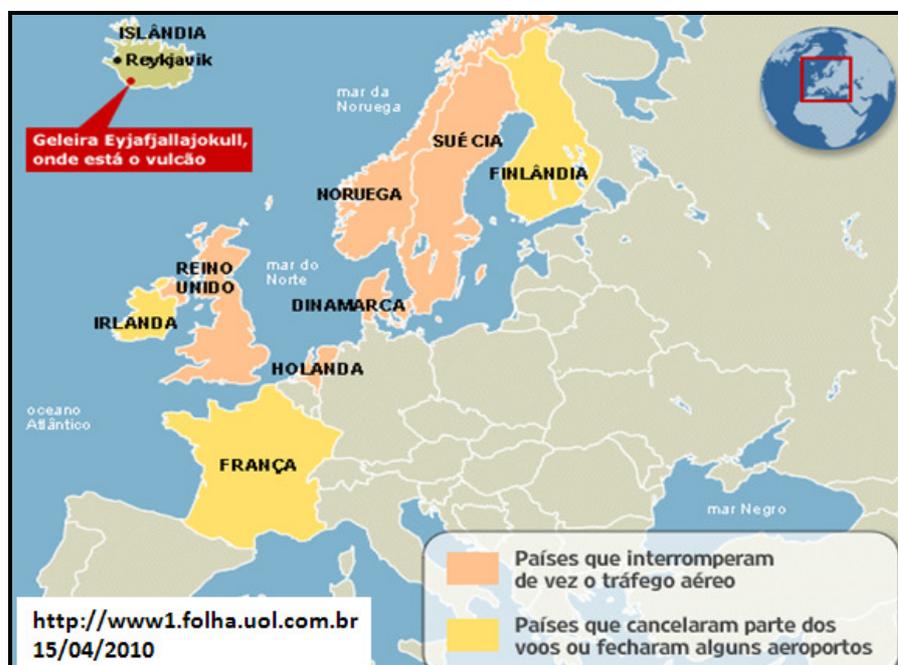


Figura 79: Localização do vulcão na Islândia

Fonte: <http://www1.folha.uol.com.br/folha/mundo>, 15/04/2010

6) La nube de ceniza de un volcán obliga a cerrar el espacio aéreo en Islandia y amenaza con extenderse (A nuvem de cinzas de um vulcão obriga a fechar o espaço na Islândia e ameaça se alastrar).

O vulcão Grimsvötn, o mais ativo da Islândia e situado na maior geleira do país, entrou erupção no sábado. Os serviços meteorológicos islandeses anunciaram que uma grande coluna de fumaça surgiu a partir da cratera. A Agência Europeia para a segurança da navegação aérea (Eurocontrol) confirmou o fechamento temporário do espaço aéreo da Islândia por causa da nuvem de cinzas provocada pela erupção. Além disso, é possível que a erupção venha a afetar os voos para Inglaterra, norte da Espanha e noroeste da França. (Fonte: **El País, 22/05/2011**)

7) Islândia/Vulcão: Dispersão de nuvem de cinzas poderá provocar cancelamento de 500 voos comerciais.

A dispersão da nuvem de cinzas proveniente da erupção do vulcão islandês Grimsvötn poderá provocar o cancelamento de 500 voos comerciais na Irlanda do Norte, na Escócia e em partes da Escandinávia, afirmou a agência europeia de tráfego aéreo. Até agora já foram cancelados entre 200 e 250 voos, afirmou Brian Flynn, responsável da Eurocontrol. Atualmente, há em média por dia cerca de 30 mil voos na Europa (Fonte: **Diário de Notícias – Portugal, 24/05/2011**).

8) Vulcão Concepción entra em erupção na Nicarágua.

MANÁGUA (Reuters) - O vulcão Concepción, da Nicarágua, entrou em erupção nesta sexta-feira, lançando gás e fumaça a uma altura de 150 metros e derramando lava em três vilarejos próximos, mas não há informações sobre danos ou feridos. O Concepción e o adormecido Maderas formam a Ometepe, uma ilha em forma de ampulheta no Lago Nicarágua. Com 1.610 metros de altura, o Concepción é um dos vulcões mais altos do mundo e é ativo desde o século XIX. A agência geofísica da Nicarágua Ineter disse que as autoridades estão em alerta para novas erupções (Fonte: **Extra, 10/12/2010**).

9) Vulcão na Indonésia expela cinzas e fumaça.

Um vulcão localizado na região central da Indonésia teve sua mais poderosa erupção no domingo, expelindo cinzas e fumaça a uma altura de milhares de metros. Isso fez com que os moradores de vilas próximas corressem de volta aos abrigos de emergências, mas não há notícias imediatas de mortos. O monte Lokon, localizado na ilha de Sulawesi, esteve adormecido por anos, mas voltou à ativa na semana passada. Uma série de explosões na quinta e na sexta-feira deixaram uma pessoa morta (uma mulher que sofreu ataque cardíaco ao fugir). Mais de 33 mil pessoas vivem perto do monte Lokon, aproveitando o solo fértil para produzir cravo e café. O Lokon é um dos 129 vulcões ativos da Indonésia (Fonte: **Estadão.com.br, 17/06/2011**).

10) Nuvem de cinzas de 800 metros de altura no vulcão Dukono, Halmahera, Indonésia.

O vulcão Dukono (Indonésia) tem apresentado um aumento significativo na erupção enviando nuvens de cinzas vulcânicas a cerca de 800 metros de altura. Os moradores das redondezas foram convidados a evacuar a uma distância de dois quilômetros do pé do vulcão (Fonte: **Earthquake Report, <http://earthquake-report.com>, 7/09/2011**).

11) Thousands Flee From Active Volcano in Indonesia (Milhares de pessoas fogem de vulcão na Indonésia).

Jacarta, Indonésia: no sábado foi ordenada a evacuação imediata de milhares de pessoas que, durante semanas, recusaram-se a acatar os sinistros rumores provenientes do Monte Merapi que derramava lava ardente e gases. Centenas de pessoas começaram a fugir da região mais alta com cerca de 3000 m de altura quando foi dado alerta máximo. Funcionários utilizaram caminhões e ônibus para transportar e abrigar mulheres, crianças e idosos em escolas e prédios governamentais. O Monte Merapi está localizado a cerca de 250 km a sudeste da capital Jacarta e a 20 km de Yogyakarta, uma cidade de 1 milhão de habitantes (Fonte: **NY Times, The Associated Press, 13/05/2006**).

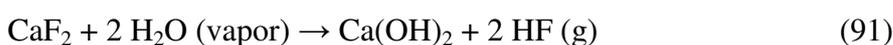
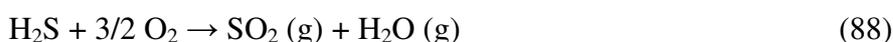
Diante dos fatos relatados pela mídia cabem as seguintes considerações de ordem econômica, ambiental, social e tecnológica para servir de contraponto a discussão dos processos produtivos, principalmente, os processos químicos e metalúrgicos:

- na visão social de Cashman & Cronin (2008) as erupções catastróficas de um vulcão ainda causam impactos nos indivíduos em certas comunidades podendo abalar suas convicções próprias e em função de seu imaginário acabam numa busca científica, sobrenatural ou religiosa para explicação do evento. As comunidades não ou semialfabetizadas, geralmente pobres, que habitam as circunvizinhanças dos vulcões, são na maioria das vezes afetadas pelas histórias e tradições dos seus ancestrais e, provavelmente, jamais entenderão os efeitos tóxicos dos gases e poeiras expelidos pelo vulcão;
- segundo pesquisas realizadas por Johnston e colaboradores (1999) com moradores de uma região da Nova Zelândia onde ocorreram erupções vulcânicas constataram que as pessoas que passaram por esses eventos agoniantes possuem uma percepção de acidentes, são mais sensíveis e estão prontas para colaborar em caso de desastres iminentes;
- outro ponto que merece destaque especial é a evacuação das populações e dos animais que habitam as redondezas do vulcão durante as crises sísmicas com evolução de lava, cinzas vulcânicas e gases tóxicos. O estudo efetuado por Winson e colaboradores (2012), na Patagônia, referente ao impacto da precipitação de cinzas provenientes do vulcão Hudson, do Chile, em 1991, mostrou que a erupção vulcânica foi uma das maiores no século XX, resultando em graves impactos nas comunidades rurais, com a devastação dos pastos e perda da agricultura. A incapacidade de restauração dos pastos afetados, associado à falta de logística no mercado de gado, à problemática no transporte do gado por caminhões e à falta de outras áreas com

pastagens obrigou a evacuação definitiva dos fazendeiros nas áreas afetadas. Tais fatos resultaram em problemas econômicos e sociais;

- em relação às erupções vulcânicas, os estudos desenvolvidos por Gregg e colaboradores (2004) mostraram a necessidade de criar planos de emergência eficazes para garantir a segurança pessoal e até patrimonial dos bens baseado no conhecimento das pessoas sobre vulcanismo, nas infraestruturas e nas logísticas próprias e locais. Entretanto, cabe ressaltar que grande parte dos entrevistados na pesquisa, ainda, parecem incertos sobre como responder às ameaças da lava vulcânica, da poeira e dos gases tóxicos e superestimam o tempo mínimo disponível para reagir, sugerindo que os níveis dos riscos pessoais são desnecessariamente elevados. Geralmente, os habitantes nas redondezas do vulcão recebem poucas informações sobre vulcanismo;
- pesquisas realizadas por Marin e colaboradores (2008) visaram avaliar as contaminações provocadas por metais tóxicos à cidade de Esquel (Argentina) a cerca de 300 km do vulcão Chaitén (Chile). A cidade possui cerca de 40.000 habitantes, está a 560 m ao nível do mar, localizada ao sul da Argentina, próxima a fronteira do Chile e a 1900 km de Buenos Aires. As análises químicas e por microscopia eletrônica de varredura foram feitas com amostras coletadas no ar, na água e nas vegetações após a erupção em maio de 2008. Os resultados das análises dos particulados (poeira) revelaram valores superiores aos normais para a qualidade de ar numa cidade, indicando, um ar bastante empoeirado. Os elementos tóxicos identificados nas amostras foram boro, cádmio, zinco, cobre, tálio e níquel. Os pesquisadores concluíram que as cinzas expelidas pelo vulcão causaram alguns problemas ambientais à cidade de Esquel na Argentina;
- é importante registrar que as cidades próximas aos vulcões e dependendo das condições climáticas (direção dos ventos) podem sofrer consequências incalculáveis nos aspectos sociais, econômicos e ambientais;
- outro ponto observado nas pesquisas é que os problemas relativos aos vulcões deixam de ser um problema local e nacional para se tornarem um problema internacional que precisam ter uma gestão apropriada para cada caso. Por exemplo, as companhias aéreas e, conseqüentemente, os passageiros sofreram perdas incalculáveis em relação aos vulcões da Islândia e do Chile;

- do ponto de vista turístico, econômico e ambiental as cidades argentinas como Bariloche, San Martin dos Andes e Esquel sofreram pesadas perdas econômicas em função das erupções dos vulcões localizados no Chile ;
- vários trabalhos de pesquisa têm demonstrado que as nuvens expelidas por vulcões, geralmente, são ricas em SO₂, CO₂ e além disso, as contaminações com ácido clorídrico (HCl) e ácido fluorídrico (HF) as tornam muito agressivas ao ambiente e ao homem. É importante assinalar que as relações desses contaminantes durante a evolução dos gases estão associadas aos minérios existentes no magma e nas altas temperaturas envolvidas durante a erupção (DELMELLE et al., 2003; KHOKHAR et al., 2005; MATHER et al., 2006; GLASOW et al., 2009; AIUPPA, 2009; SAWYER et al., 2011). As reações envolvidas representando as emissões dos gases pelo vulcão são:



- outro ponto que merece destaque são as pesquisas realizadas por Rodriguez e colaboradores (2004), que utilizando vários equipamentos científicos, determinaram as médias diárias (tonelada/dia) de emissões de SO₂ referentes aos vulcões ativos na Guatemala (Pacaya, Santiaguito, Fuego e Tacaná) e em São Salvador (Santa Ana e San Miguel), no período compreendido de 1999 a 2002.

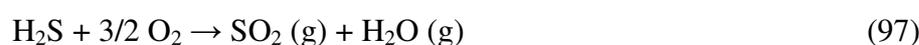
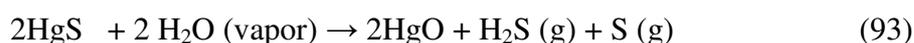
A Tabela 11, a seguir, mostra um panorama das emissões determinadas pelos pesquisadores:

Tabela 11: Emissões de SO₂ por vulcões na América Central

Emissão de SO ₂ de vulcões ativos no período 1999-2002, t/dia					
Vulcões na Guatemala				Vulcões em S. Salvador	
Pacaya	Santiaguito	Fuego	Tacaná	Santa Ana	San Miguel
1350	120	340	30	260	140

Fonte: Rodriguez et al. (2004)

- estudos efetuados por Longo et al (2008) com habitantes em áreas afetadas por vulcões com emanações de SO₂ foram constatados uma série de doenças, baseadas em estatísticas significativas entre a exposição crônica e o aumento da prevalência de catarro, congestões nasais, respiração ofegante, bronquite e irritação nos olhos. Além disso, constatou-se, também, que os residentes nas áreas com emanações de SO₂ podem ter efeitos adversos nas doenças cárdio pulmonares;
- trabalhos realizados por Wardman e colaboradores (2011) mostraram que as redes de transmissão de alta tensão podem ficar comprometidas com a deposição das cinzas na fiação, principalmente, se as partículas depositadas forem higroscópicas e corrosivas, conseqüentemente, aumentando a condutividade e a corrosividade das mesmas;
- o mercúrio é um metal altamente volátil, tóxico, biocumulativo e possui um longo tempo de residência na atmosfera podendo chegar até um ano. Estudos realizados por Pyle & Mather (2003) mostram que as emanações vulcânicas representam uma fonte natural de emissão direta para a troposfera e estratosfera. A ocorrência do mercúrio na atmosfera pode ser explicada pela existência do minério conhecido por cinábrio (HgS) no magma e as reações envolvidas para este evento são:



Finalmente, para encerrar este item referente às emanações vulcânicas e suas relações imaginárias ou reais com os processos industriais (químicos e metalúrgicos), ficam registrados os seguintes questionamentos:

- Será que as populações que habitam as cercanias em torno dos grandes complexos industriais estão na mesma situação dos habitantes das cercanias de um vulcão que lança na atmosfera gases tóxicos como o SO_2 , H_2S , HCl , HF ?
- Será que os trabalhadores e habitantes que moram nas circunvizinhanças dos complexos industriais sabem da toxidez e dos comprometimentos dos mesmos com a saúde pública?
- Será que o imaginário dos habitantes que moram nas cercanias de um vulcão é o mesmo dos que moram nas redondezas dos complexos industriais?
- Será que um vulcão como o de Pacaya, na Guatemala, que emite 1350 t/dia de SO_2 é equivalente a uma fábrica de ácido sulfúrico que também consome 1350t/dia de SO_2 e produz cerca de 2000 t de ácido sulfúrico?
- Será que os resíduos sólidos (cinza vulcânica, basicamente formada por sílica, SiO_2) expelidos pelo vulcão são semelhantes ao processo de escorificação de um forno na produção metalúrgica?
- Será que os habitantes de cidades históricas, turísticas ou residenciais ficam apreensivos quanto à proximidade dos complexos industriais como ficam os habitantes das cidades próximas aos vulcões?
- Será que os habitantes próximos às redondezas dos complexos industriais estão cientes da necessidade de uma evacuação rápida e de uma gestão de desastres industriais como o caso de uma erupção vulcânica?
- Será que os habitantes das proximidades dos complexos industriais estão cientes da poluição atmosférica como também estão os habitantes das redondezas de um vulcão?
- Será que no conhecimento dos habitantes de complexos industriais constam os vazamentos de gases tóxicos, como foi o caso de Bhopal, na Índia, em 1984, onde morreram mais de 2.000 pessoas que estavam dormindo?
- Será que no imaginário dos habitantes das redondezas dos complexos industriais quanto dos vulcões compartilha com a imagem de chaminés unindo os dois eventos? Será que a imagem retratada na Figura 80 representa o imaginário desses habitantes?



Figura 80: Imagem de um vulcão e de um complexo industrial

3.2 OS PROBLEMAS RELATIVOS AOS ACIDENTES, VAZAMENTOS POLUIÇÃO E SEGURANÇA APRESENTADOS PELOS COMPLEXOS INDUSTRIAIS

Na ótica de Duarte (2002) o acidente pode ser considerado como um evento indesejável, fortuito que, direta ou indiretamente, acaba gerando problemas à integridade física e mental das pessoas, ao meio ambiente, ao patrimônio, podendo ser restrito, de grande porte e pode ser mensurado, quantitativamente, pelas perdas e danos causados. Ainda, segundo Duarte (2002) grande parte dos acidentes ocorrem por falhas humanas e de equipamentos, falhas essas que deveriam ser controladas por diretrizes gerenciais, procedimentos, normas e programas de inspeções e manutenções preventivas.

De acordo com as pesquisas de Tolba (1992), no período compreendido entre 1970-1990 ocorreram cerca de 180 acidentes industriais graves, que resultaram em 8.000 mortes e 20.000 feridos. Entre eles, pode ser citada a explosão ocorrida em 10 de julho de 1976, na fábrica de produtos químicos localizada em Seveso, na Itália, afetando cerca de 37.000 pessoas e infectando uma área de 1800 hectares, que ficou sob vigilância durante seis anos. Não ocorreram mortes, contudo, entre os produtos químicos encontrados havia dois quilogramas de dioxina, um produto extremamente tóxico que poderia ocasionar danos ambientais de proporções não avaliáveis.

Em Bhopal, na Índia, no dia 2 de dezembro de 1984, ocorreu uma repentina emissão de 30 toneladas de isocianato de metila da fábrica da *Union Carbide* para a atmosfera, resultando na morte de 2800 pessoas que viviam nas vizinhanças e ocasionando problemas oftalmológicos e respiratórios em mais de 20.000 pessoas (TOLBA, 1992).

Com base nas pesquisas de Tolba & El-Kholy (1992) é válido citar as Figuras 81 e 82 bastante elucidativas quando comparam as contaminações no meio ambiente provocadas, respectivamente, por metais tóxicos e SO_2 .

A Figura 81 representa uma comparação de metais (pesados) tóxicos presentes na atmosfera provenientes do processo industrial e da própria natureza. Os processos industriais sempre contaminam muito mais.

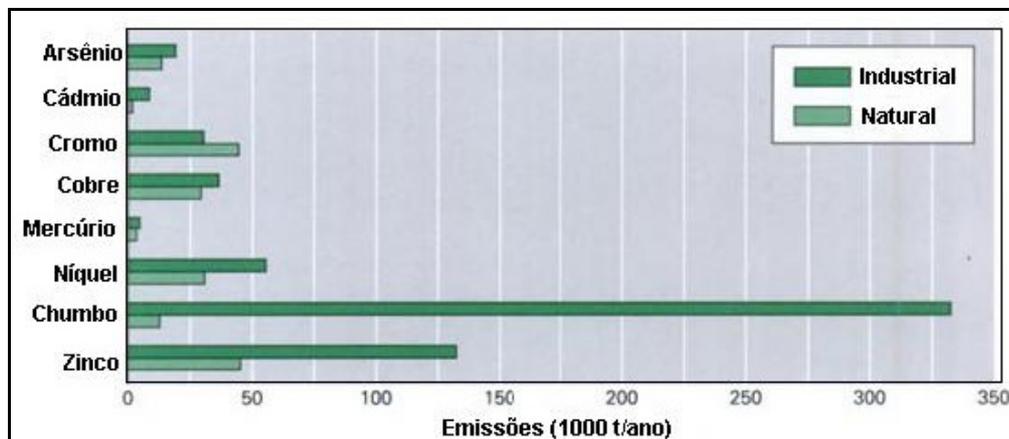


Figura 81: Metais (pesados) tóxicos presentes no ar atmosférico

Fonte: Tolba & El-Kholy, 1992, modificado (tradução).

A Figura 82 apresenta os valores de concentração de SO_2 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) em quatro cidades mundiais. Valores superiores a faixa de $40\text{-}60 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de SO_2 aumentam os riscos as doenças respiratórias.

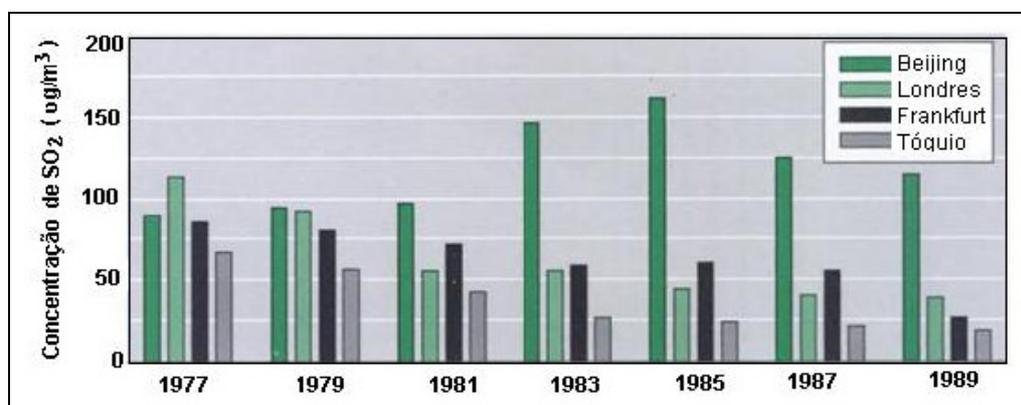


Figura 82: Concentrações de SO_2 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) em quatro cidades

Fonte: Tolba & El-Kholy, 1992, modificado (tradução).

Como forma de ilustrar a relevância do tema e tecer avaliações críticas sobre a questão, a seguir, são apresentadas algumas notícias divulgadas pela mídia internacional nesses últimos anos referentes aos desastres tecnológicos com vazamentos de gases tóxicos para a atmosfera.

1)Vazamento de gás tóxico em frigorífico de Bataguassu (MS) matou quatro pessoas na manhã de hoje.

O vazamento de um gás tóxico registrado nesta manhã (31), no curtiúme do Frigorífico Marfrig, em Bataguassu matou quatro pessoas que trabalhavam no local. O gás que seria Cloramin altamente tóxico começou a vazar e contaminou cerca de 50 pessoas. Inicialmente as vítimas foram encaminhadas para a Santa Casa de Bataguassu. De acordo com informações do comandante do Corpo de Bombeiros, coronel Ociel Ortiz, quatro pessoas morreram ao chegar ao hospital da cidade e quatro estariam em estado grave e foram encaminhadas para hospitais em Três Lagoas e Presidente Prudente. O coronel informou que a rodovia BR 267 está interditada, pois o gás pode ser inalado pelos motoristas. O frigorífico fica às margens da BR. Segundo o coronel o gás continua vazando e não conseguiram conter o vazamento (Fonte: **Correio do Estado (MS), 31/02/2012**).

2)Four in hospital after toxic gas leak (Quatro pessoas são atendidas no hospital por vazamento de gás tóxico).

Um grave acidente com vazamento de tetracloreto de titânio (TiCl₄) usado no processamento industrial de uma fábrica de produtos de titânio localizada na Inglaterra, nas proximidades do rio Humber, intoxicou e queimou quatro operários que trabalhavam no momento do acidente. Informações da Empresa (**Cristal Global**) dizem que o acidente foi controlado e não aconteceram problemas com os habitantes que moram nas redondezas da fábrica (Fonte: **The Independent, 05/03/2010**).

3)Poison gas leak kills DuPont worker (Vazamento de gás tóxico mata trabalhador na DuPont).

Um trabalhador pertencente a fábrica da DuPont, localizada em Charleston (West Virginia), Estados Unidos, morreu depois de sido atingido no rosto por uma descarga de gás tóxico e inflamável de cloreto de metila utilizado na fabricação de herbicida e comercializado com o nome de VELPAR. Sete horas depois, outro operário da produção de poliuretana também morreu no hospital após ser atingido por uma descarga de fosgênio, gás extremamente tóxico e corrosivo (Fonte: **Naturalnews.com, 4/06/2010**).

4)Huge Toxic Gas Leak In Russian City (Enorme vazamento de gás tóxico na cidade russa)

Na cidade russa de Chelyabinsk ocorreu um violento vazamento de gás bromo (Br₂) durante o transporte por trem. O gás estava sendo transportado em recipientes de vidro quando ocorreu a quebra. O bromo é um gás extremamente tóxico capaz de afetar e causar danos irreparáveis nos rins e no cérebro. Não foi explicado o uso desse gás e o transporte em recipientes de vidro (Fonte: **Business Insider, 2/09/2011, <http://www.businessinsider.com>**).

5)Toxic gas leaks from Shanghai chemical plant (Gás tóxico vaza de uma planta petroquímica em Xangai).

Ontem à tarde, grandes fumaças tóxicas amareladas de NO e NO₂ vazaram de uma torre de produção de ácido nítrico (HNO₃) em planta petroquímica em Xangai. Segundo fontes da Empresa as medidas de segurança foram imediatamente tomadas, pois, os gases podem irritar os pulmões e afetar a resistência às doenças respiratórias. Não houve vítimas nesse evento, entretanto, provavelmente, os habitantes das redondezas da fábrica foram afetados pelo vazamento dos gases nítricos. A Empresa foi multada em cerca de 31.000 dólares (Fonte: **Shanghai Daily, 28/09/2011, <http://www.china.org.cn>**).

6)Se registró una fuga de gas tóxico en Planta de El Palito (Vazamento de gás tóxico em Refinaria de Petróleo –El Palito)

No dia 01 de março de 2012 houve um vazamento de gases tóxicos ricos em H₂S proveniente da Refinaria de Petróleo (planta de tratamento de enxofre) na Venezuela. O H₂S é um gás extremamente tóxico e afetou tanto os trabalhadores da refinaria de petróleo quanto aos habitantes que moram nas redondezas da refinaria (Fonte: Agencia caraboneña de noticias, 01/03/2012).

7)Fuga de gás tóxico na Bulgária.

Nesta segunda-feira, mais de duas mil pessoas foram evacuadas do centro da Bulgária quando um caminhão tanque, de nacionalidade turca, carregado de estireno, tombou numa estrada perto da cidade de Debelets. A nuvem tóxica que se formou na cidade obrigou a evacuação rápida em função da toxidez do estireno. O estireno era destinado à fábrica de plástico (Fonte: **Correio da Manhã, 11/07/2011**).

8)Toxic Gas Leak Kills Three in Uttar Pradesh (Gás tóxico mata 3 pessoas em Uttar Pradesh)

Três pessoas morreram enquanto outras 12 pessoas foram hospitalizadas após o vazamento de gás tóxico desconhecido proveniente de uma fábrica de produtos químicos localizada no distrito de Hardoi, Uttar Pradesh, Índia (Fonte: Indian Health News, 30/01/2011).

9)Ammonia pipe explosion downs 90 in Zamboanga City (Explosão em tubo de amônia deixa 90 pessoas hospitalizadas na cidade de Zamboanga).

A polícia disse que o duto de amônia que explodiu na cidade de Zamboanga, Filipinas, provavelmente, foi atingido por um disco rígido de uma máquina rotativa operado por um trabalhador e, conseqüentemente, formou uma fissura ou trinca na superfície do tubo. A partir desse ponto ocorreu a explosão e o forte vazamento de amônia ocasionou a hospitalização de cerca de 90 pessoas. O gás amoníaco (NH₃) tem cheiro muito forte e pode comprometer o sistema respiratório das pessoas (Fonte: **The Mindanao Examiner, 01/03/2012**).

10)4.000 evacuated after toxic gas leak in Columbus (4.000 trabalhadores são evacuados em Columbus após um vazamento de gás tóxico).

Um vazamento de sulfeto de hidrogênio (H₂S), um gás extremamente tóxico, ocorreu em uma usina de reciclagem de óleo lubrificante usado, localizada em Ohio, Columbus. Estados Unidos, resultando na evacuação de 4.000 pessoas que trabalhavam na fábrica, bem como, nas pessoas que estavam nos estabelecimentos comerciais nas áreas circundantes à usina de tratamento de óleo usado. De acordo com uma declaração dada pelo diretor financeiro da empresa, o vazamento de sulfeto de hidrogênio ocorreu devido a uma queda de energia que causou, indiretamente, a ruptura de uma gaxeta de uma bomba. Os problemas de vazamentos ocorreram quando o processo foi reiniciado (Fonte: **Justice News Flash.com, 14/12/2009**)

Visando encerrar este item referente às diversas emissões gasosas ocasionadas por vazamentos dos complexos industriais tomou-se por base a notícia referente ao vazamento de sulfeto de hidrogênio (H₂S) em planta de tratamento de óleo lubrificante usado, onde são feitos seguintes questionamentos e considerações;

- o evento ocorreu numa planta de recuperação de óleo lubrificante usado que objetiva remover os contaminantes propiciando a formulação de um novo óleo lubrificante com qualidade garantida. Nessa ação os compostos de enxofre são transformados em sulfeto de hidrogênio (H_2S) por hidrogenação (H_2) e posteriormente transformados em enxofre (S);
- segundo declarações dos responsáveis pela empresa o vazamento de H_2S ocorreu após o reinício da operação devido uma queda de energia, acarretando, nesse momento a fratura de uma gaxeta da bomba de transferência e, conseqüentemente, através desta fratura ocorreu o vazamento da mistura gasosa;
- a evacuação da planta industrial foi ordenada pelo Corpo de Bombeiro com base na alta capacidade explosiva e incendiária do hidrogênio (H_2) bem como da alta toxidez apresentada pelo H_2S ;
- de acordo com Mainier et al. (2007) a alta toxidez do sulfeto de hidrogênio provoca a irritação dos olhos ou pode atuar no sistema nervoso criando problemas respiratórios nos seres humanos. Dependendo da concentração pode matar um ser humano em questão de minutos. Desta forma, caso haja um acidente envolvendo vazamento de sulfeto de hidrogênio, as conseqüências podem alcançar proporções grandiosas, colocando em risco a vida humana, a integridade do patrimônio industrial e o meio ambiente;
- na visão de Sandres (2009) apesar da filosofia de evacuação ser, atualmente, a única ação de proteção coletiva utilizada nas unidades de petróleo, para vazamento de gases tóxicos, a melhor técnica de defesa a ser aplicada, nesses casos, está na existência de um eficiente sistema de detecção e alarme e na combinação mais adequada das seguintes ações de proteção: utilização de equipamentos de proteção individual (EPI's) específicos; evacuação e abrigagem química;
- ainda, segundo Sandres (2009) a detecção e o monitoramento do H_2S , presente numa corrente gasosa, pode ser efetuado por uma série de técnicas e equipamentos, cuja principal função é registrar e avaliar as concentrações de H_2S no ambiente e, conseqüentemente, comparar com as condições de qualidade de vida necessária ao homem e as condições de segurança nas instalações industriais. Ou seja, o fator mais importante, em uma situação de emergência, é a preparação das pessoas que estejam envolvidas, direta e indiretamente, no incidente. Quanto mais preparadas para uma

situação de emergência as pessoas estiverem, mais rápidas e eficazes serão as ações de proteção e combate a essa situação;

- provavelmente, a Empresa e o Corpo de Bombeiros da cidade possuíam um plano de emergência já previamente estabelecido no caso de vazamento de gases tóxicos, pois, a evacuação foi determinada logo após o vazamento;
- as fotos apresentadas na Figura 83 mostram os aspectos da planta industrial no momento do vazamento do gás tóxico;



Figura 83: Aspectos do vazamento de H₂S na refinaria de óleos lubrificantes usados

Fontes: Justice News Flash.com; www.ohiocitizen.org; www.nbc4i.com;

- segundo os representantes da Empresa este acontecimento de grande porte foi o primeiro do histórico da unidade industrial, entretanto, também foi declarado na ocasião que a planta teve 16 reclamações arquivadas sobre os odores relativos ao sulfeto de hidrogênio;
- Por outro lado é importante declarar que a Empresa cumpre um papel importante de sustentabilidade ambiental e econômica, pois, recicla os óleos lubrificantes usados transformando-os em óleos lubrificantes de qualidade.

Diante dos fatos relatados, será que os trabalhadores e habitantes das redondezas sentem a mesma percepção dos habitantes na redondeza de vulcão diante dos gases tóxicos e a possibilidade imediata de evacuação?

3.3 A NOVA ORDEM DOS PROCESSOS QUÍMICOS E METALÚRGICOS COM BASE NAS TECNOLOGIAS LIMPAS

Na visão de Mainier (2001), o futuro da nova revolução industrial ambientalmente viável, fatalmente, passará pelo controle e descoberta de novas formas de produção menos contaminantes e menos consumidoras de energia. As novas pesquisas, provavelmente, decretarão a obsolescência técnica, a substituição, a transformação de materiais e a reutilização ou reprocessamento de materiais, equipamentos e processos, por outros similares com características exequíveis, ainda que resultem em custos mais onerosos. Não se tem certeza que tais projetivas resultem em benefícios. É provável que sejam intangíveis para um futuro próximo, sem contar que, às portas do limiar do século XXI, pouco se fez e quase nada se acena numa época em que os fenômenos físico-químicos estão a eclodir sem fronteiras, sem barreiras, sem normas específicas, desafiando o próprio destino da humanidade, à beira de um colapso ecológico diante dos vários acidentes que têm ocorrido nos processamentos químicos e ou metalúrgicos.

Outro ponto que merece destaque também, é evidenciado por Mainier (1999) quando declara que a mídia, no dia a dia, tem mostrado as vantagens dos aditivos, dos produtos de uso pessoal, dos alimentos industrializados, entre outros, criando ou estabelecendo, de certa forma, padrões de qualidade de vida. No entanto, também é capaz de denunciar, vigorosamente, ao grande público, embora em curtos espaços de tempo, contaminações, vazamentos de alta toxidez.

Porém, na outra ponta do processo, também é capaz de silenciar ou deixar no esquecimento, na maioria das vezes, o conteúdo dos relatórios técnicos de impactos ambientais, que tem mostrado rastros mortais na superfície da Terra. Ou seja, é fundamental criar a formação de uma consciência técnica na procura e no objetivo de formular tecnologias que não venham na contramão dos interesses da sociedade.

De acordo com Berkel (2007), é fundamental o atrelamento do desenvolvimento econômico às premissas impostas pela sustentabilidade ambiental e social. No caso específico de produção de metais, objeto deste estudo, é fundamental buscar tecnologias que reutilizam as sucatas de metais e ligas, que promovam o desenvolvimento de processos de desmontagens

supervisionadas de produtos e equipamentos mecânicos e eletroeletrônicos, reduzindo, assim, os processos de mineração in loco.

Ainda segundo Berkel (2007), o cenário da sustentabilidade ambiental industrial é aclarado quando são usadas, desde os fundamentos de sistemas ecológicos, as práticas operacionais e métricas normalmente utilizadas na empresa. A eco-eficiência da produção de metais pode ser definida com base na matéria-prima, no processo de concepção, na melhoria contínua do processo industrial, na manutenção, na segurança, na reutilização e na reciclagem e associada aos seguintes temas: eficiência de recursos, emissão de gases de efeito estufa, uso de energia limpa, redução e tratamento de águas e o impacto ambiental dos resíduos.

Por outro lado, observa-se, na ótica de Mainier (2002) que, em função dos interesses e das filosofias econômicas e industriais, os grandes complexos fabris e os países industrializados tornam-se coautores de uma política de interesse mútuo, estando, em muitas situações, na contramão dos interesses da sociedade e da preservação ambiental. Nessa ordem, não basta simplesmente monitorar e relatar os problemas sobre as poluições que pairam sobre as cidades. É fundamental criar uma política ambiental ativa ou proativa e uma gestão ambiental direcionada à resolução preventiva dos impactos ambientais gerados, principalmente pelos acidentes químicos que têm ocorrido nos complexos industriais e também nos derramamentos, vazamentos e contaminações provocadas pelos oleodutos e transportes rodoviários, ferroviários e marítimos de produtos inflamáveis, tóxicos ou explosivos. Entretanto, as micros e as pequenas contaminações passam, totalmente, despercebidas pelos sistemas de controle industrial e praticamente não são questionadas pelas agências oficiais de saúde pública e ambientais.

A história das tecnologias e dos processos industriais químicos mostra que a degradação ambiental vem ocorrendo de forma sistemática a partir da Revolução Industrial do século XIX. Entretanto, o quadro nestas últimas décadas tem apresentado um crescimento espetacular, principalmente, em função das atividades tecnológicas desenvolvidas a qualquer custo, não dando importância às consequências a curto e a longo prazo.

Na visão crítica de Kiperstok (1999), a reversão ou redução do processo de degradação ambiental, com crescimento econômico, só é possível caso sejam introduzidas mudanças importantes na forma de se pensar a relação do processo produtivo versus meio ambiente. Estas mudanças indicam a direção do próprio processo produtivo e não mais, apenas, para ações na interface do empreendimento. Ou seja, essas mudanças remetem às teorias que visam fomentar o uso de Tecnologias Limpas e ações de Prevenção da Poluição.

Segundo Mainier et al. (2011) e Tigre et al. (1994) as tecnologias limpas ou de produção mais limpas se destacam das tecnologias tradicionais podendo ser definidas como o conjunto de métodos e técnicas que objetivam a minimização dos resíduos e tem como eixo central a preservação do meio ambiente, conseqüentemente, adotando normas de gestão ambiental. Observam-se que os tratamentos de efluentes devem ser realizados na própria fonte geradora da poluição, pois o que se tem notado normalmente é um grande esforço acompanhado de um elevado custo de tratamento para recuperar o sistema final contaminado quando, na verdade, a maioria das análises mostra que se deve cuidar do efluente contaminante na sua origem e não final do processo (end-of-pipe).

Segundo Azapagic (1999), historicamente a avaliação do ciclo de vida (ACV) ou Life Cycle Assessment (LCA) foi primeiramente aplicada aos produtos. No entanto, com o passar do tempo, esta técnica tem sido utilizada para avaliar os processos industriais, quantificando as intervenções ambientais e avaliando as opções de melhoria e de sustentabilidade em todo o ciclo de vida de produto-processo. A literatura tem mostrado uma série de estudos de casos indicando que a análise de ciclo de vida deve estar suportada em considerações de sustentabilidade ambiental, incluindo estudos sobre lançamentos indiretos de cargas poluidoras nos sistemas ambientais, avaliação das matérias-primas e a eliminação de resíduos.

Estas questões são discutidas e demonstradas pelos exemplos de estudo de casos em relação às técnicas de redução de emissões de tratamentos de efluentes fim-de-linha (end-of-pipe) para SO_2 , NO_x e COV (compostos orgânicos voláteis), bem como, para a produção de CO_2 e oxigênio líquido (O_2).

Azapagic (1999) propõe o modelo apresentado na Figura 84 para representar os estágios da avaliação de ciclo de vida para um determinado produto.

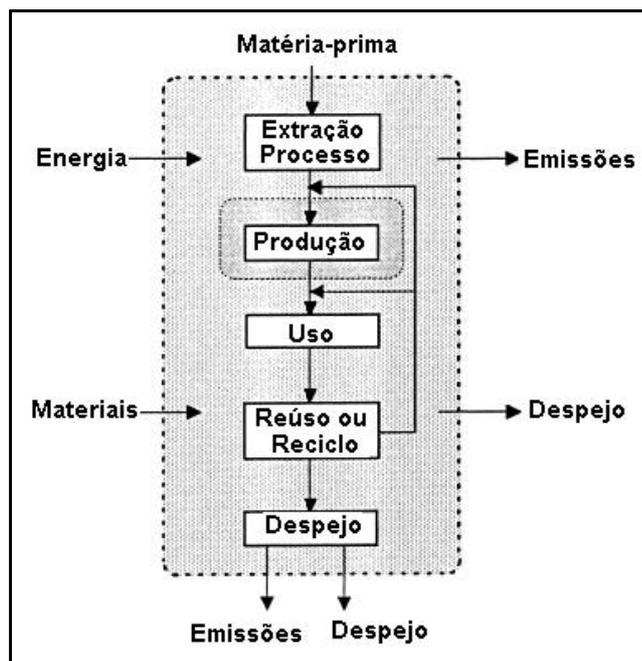


Figura 84: Estágio de avaliação de ciclo de vida para produto

Fonte: Azapagic, 1999, traduzido.

Segundo Rebitzer e colaboradores (2004), atualmente, o desenvolvimento sustentável vem exigindo métodos e ferramentas para comparar o impacto ambiental provocado pelas atividades humanas visando o desenvolvimento de bens e serviços fundamentais à sociedade. Nessa diretriz os impactos ambientais incluem as emissões para o ambiente bem como o consumo de energia e de matéria-prima e são associados a vários parâmetros, tais como: coleta seletiva, sucata, reúso, reutilização, etc.

O modelo proposto por Rebitzer e colaboradores (2004) para avaliação do ciclo de vida, é apresentado, a seguir, na Figura 85, mostrando uma série de interações com foco na sustentabilidade ambiental.

Também outros autores como Lemos (2005) mostram que as normas ISO 14001 já apreciam as implicações do ciclo de vida de processos e produtos em função dos problemas ambientais.

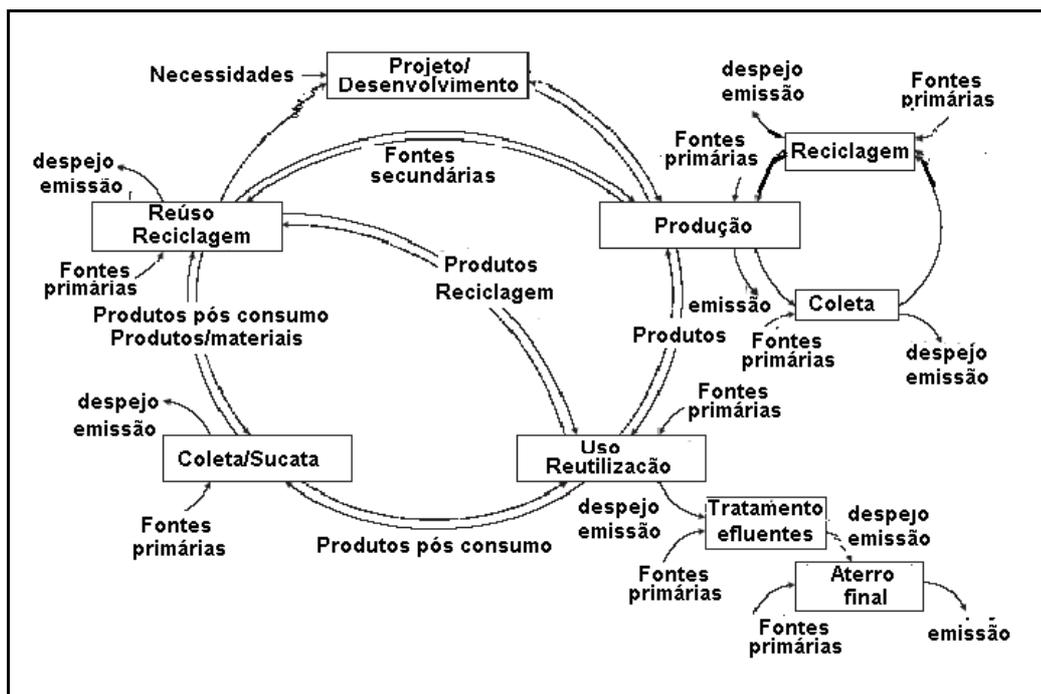


Figura 85: Esquema proposto para explicar avaliação do ciclo de vida

Fonte: Rebitzer e et al. 2004, traduzido.

Com base em vários autores como Spath et al.(1999), Azapagic (1999), Erwin et al. (2003), Rebitzer e al. (2004) foi construído pela autora o modelo apresentado na Figura 86, visando avaliar os processos industriais, principalmente, os de produção de cobre, objeto do presente estudo.

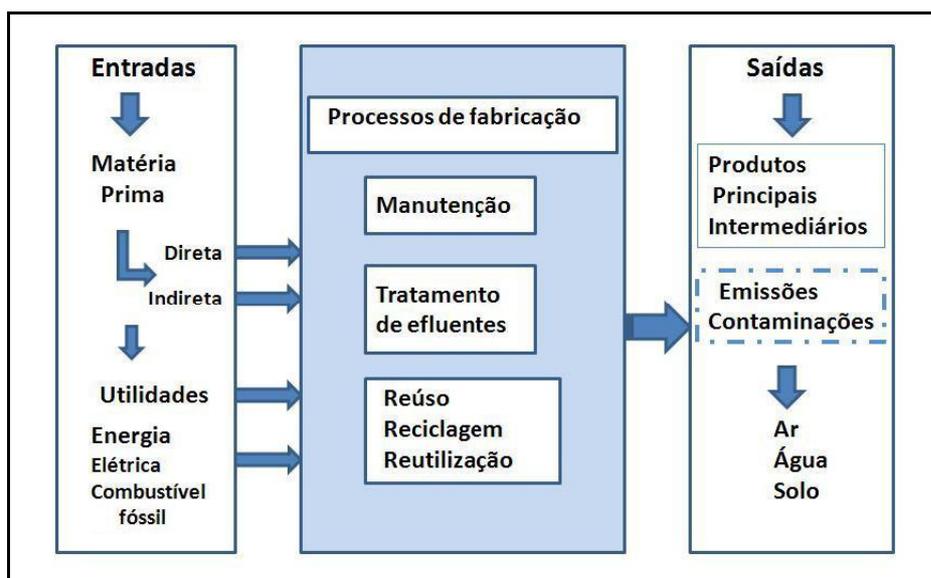


Figura 86: Esquema proposto para explicar avaliação do ciclo de vida em processos industriais

Ainda de acordo com base nos Manuais de Produção Mais Limpa (SENAI-RS, 2003), o significado de produção mais limpa deve estar atrelado à aplicação de uma estratégia

econômica, ambiental e técnica, integrada aos processos e produtos, visando aumentar a eficiência no uso de matérias-primas, água e energia, através da não geração, minimização ou da reciclagem dos resíduos gerados, com benefícios ambientais e econômicos para os processos produtivos.

Trabalhos propostos por Seiffert (2009) também são destacados na importância de implantar a filosofia das tecnologias mais limpas na redução de poluentes como uma preocupação fundamental das empresas que pensam e se organizam para o presente e o futuro.

Embora, os modelos de avaliação do ciclo de vida existam desde a década de 1990, uma breve incursão através do Google Map, sem intenção de identificar o local e nem o país, é possível ver e reconhecer, limitadamente, que muitas empresas ainda adotam o sistema de tratamento de final-de-linha (end-of-pipe), onde as unidades tratamento de efluentes estão bem longe das unidades de produção, demonstrando, de certa forma, que querem esconder da Sociedade o lixo industrial (MAINIER, 2011). Alguns exemplos desses casos são apresentados na Figura 87.



Figura 87: Exemplos de unidades fabris com respectivos tratamentos de efluentes.

Fonte: Google map, 2011

Na visão de processos industriais químicos ou metalúrgicos mais limpos cabe a seguinte indagação:

- é possível fazer produtos químicos ou ligas metálicas que efetivamente a Sociedade necessita sem transtornar o ambiente, sem produzir novos subprodutos indesejáveis e com reduções significativas das fontes de matéria-prima e da energia necessária aos processamentos industriais?

Acredita-se que do mesmo jeito que, o homem construiu as tecnologias atuais, também é possível mudar a direção das principais tecnologias tradicionais de produção de bens, tornando-as mais direcionadas às atuais diretivas da Sociedade.

Por exemplo, é possível buscar técnica e economicamente viável a substituição de solventes orgânicos provenientes de matérias-primas fósseis por solventes supercríticos como o CO₂ líquido, água aditivada ou solventes provenientes de fontes renováveis ?

Segundo Berkel (2007), a perspectiva de sustentabilidade ambiental é clarificada usando uma hierarquia de princípios de sustentabilidade (Figura 88), desde os fundamentos de sistemas ecológicos para as práticas operacionais e métricas, normalmente, utilizadas por empresas, o que justifica um foco na eco-eficiência ao nível de empresa.

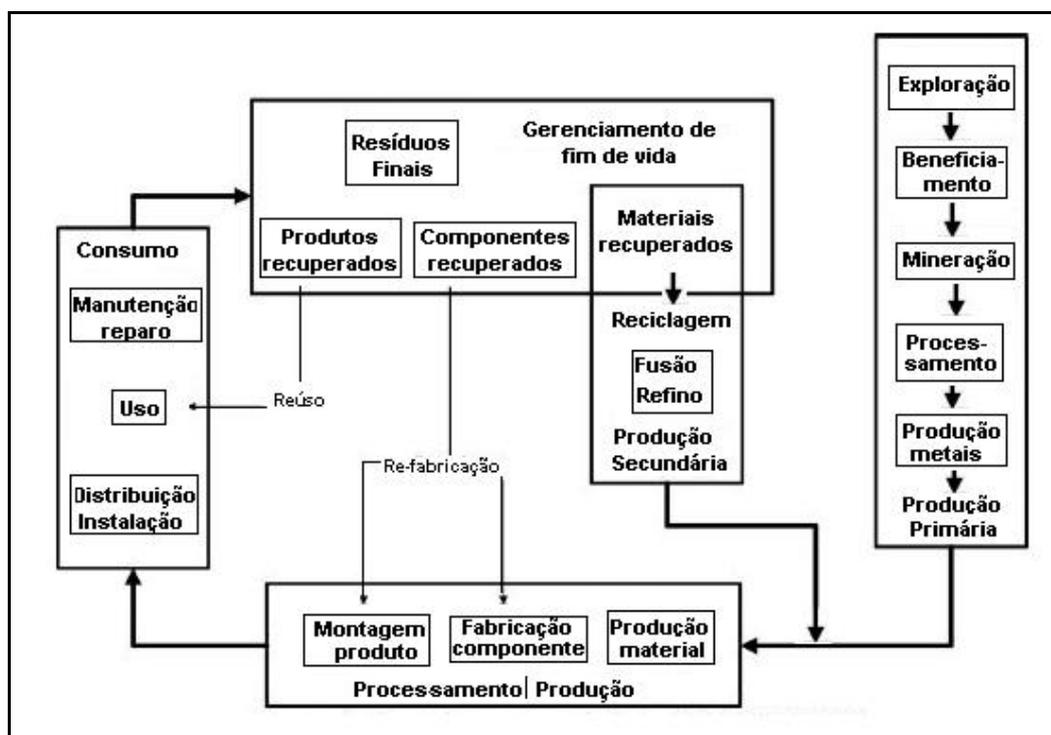


Figura 88: Modelo proposto por Berkel para produção de metais baseado na tecnologia limpa.

Fonte: Berkel 2007; ICMM, 2006; MMSD, 2002, traduzido

Visando responder aos questionamentos anteriores, os processos químicos e metalúrgicos devem ser baseados nos princípios fundamentais da atualidade, não priorizando

uma determinada ordem de critérios, mas, deixando que sejam construídos com base no bom senso, nas inovações e nas políticas locais, nacionais ou internacionais, desde que atendam, imperativamente, aos seguintes pontos:

- sustentabilidade econômica, ambiental e social;
- redução, reúso, tratamentos ou eliminação de resíduos,
- redução ou otimização de energia gasta no processo industrial;
- qualidade dos produtos em relação às possíveis contaminações com substâncias tóxicas;
- garantia da qualidade de vida dos trabalhadores e de seus descendentes com base em estudos químicos, bioquímicos e toxicológicos das substâncias usadas no processamento industrial;
- avaliação e comprometimento de uma gestão participativa sobre desastres industriais com os habitantes que moram nas redondezas das unidades fabris, incluído a evacuação;
- segurança pessoal e segurança patrimonial englobando os equipamentos, instrumentação, as utilidades industriais e as tecnologias de processo.

3.4 O ENSINO DE PROCESSOS INDUSTRIAIS COM BASE NA VISÃO DAS TECNOLOGIAS LIMPAS

A intenção neste item é indicar, registrar e avaliar a necessidade do questionamento nas disciplinas que tratam das tecnologias aplicadas aos processos químicos, principalmente no sistema universitário, onde devem ser desvelados os processos industriais e confrontados com as premissas das tecnologias limpas, das avaliações e do conhecimento dos acidentes químicos ocorridos, dos passivos ambientais e da qualidade assegurada de produtos que, direta ou indiretamente, convergem para a definição ampla de tecnologias que não venham na contramão da qualidade de vida.

Visando aclarar alguns pontos relativos ao ensino de processos químicos vale ressaltar algumas declarações de professores, apresentadas a seguir.

No seu livro, *Alfabetização Científica, Questões e Desafios para a Educação*, Attico Chassot (CHASSOT, 2003) escreve:

“A nossa responsabilidade maior no ensinar Ciência é procurar que nossos alunos e alunas se transformem, com o ensino que fazemos, em homens e mulheres mais críticos. Sonhamos que, com o nosso fazer Educação, os estudantes possam tornar-se agentes de transformações para melhorar o mundo em que vivemos”.

“Acredito que buscar ver como se enraíza e é enraizada a construção do conhecimento é cada vez mais uma necessidade para que possamos melhorar nossa prática docente. Esta passa a ser uma exigência importante para que melhor possamos entender os conhecimentos que transmitimos. Esse conhecimento também se constitui em uma adequada ajuda para a escolha dos conteúdos a serem selecionados”.

Com base nas pesquisas desenvolvidas por Nina Hall e colaboradores (2004), no prefácio do seu livro, intitulado “Neoquímica – A química moderna e suas aplicações” vale ressaltar suas palavras, quando dizem:

Antes que aparecesse (em qualquer língua) uma palavra para designá-la, já existia Química. Pois um aspecto definidor dos seres humanos tem sido sempre o uso da mente e das mãos para transformar a matéria. Observe uma pintura de parede na tumba de Rekhmire em Tebas (Egito) e você verá homens suando junto aos foles na tentativa de separar o ouro da escória. Num outro canto, o kohl, uma mistura cosmética escura, está sendo feita, e mais à frente, pessoas estão cozinhando.

O ser humano quer transformar o natural no não-natural com utilidade. Ou, se você prefere, o natural, no feito pelo homem, com melhorias. Adicionar valor é lucrar. Portanto, desde o início, a transformação era essencial, quer seja na fabricação de metais e ligas, em preparações medicinais, na cozinha, no tingimento, na curtição do couro ou nos cosméticos.

Sim, estamos imitando os fantásticos caminhos da natureza nas suas estratégias de automontagem e evolução; e com certeza, trabalhando na engenharia das propriedades além dos limites da natureza, nós, os senhores da evolução cultural, criamos o novo”.

A mudança emblemática na indústria química é que, quando um novo processo é introduzido, considerações ecológicas e de segurança passam a ser centrais”.

O imperativo ecológico penetrou muito mais lentamente no inventivo, mas descompromissado, meio acadêmico. No entanto, percebo atitudes educativas nesse meio no interesse pela Química Atmosférica e na criação engenhosa de novos processos orgânicos que evitam o uso de solventes orgânicos.

A mesma atração simpaticamente obsessiva pelo controle, como aquela usada para fazer as moléculas executarem acrobacias, pode e está sendo utilizada para se atingir o equilíbrio necessário entre o nosso imperativo de

criar e o nosso amor pelo mundo. Os químicos deveriam se importar, e na verdade se importam, com isso.

Considerando a mesma linha de raciocínio, as declarações do Professor Colin Baird da University of Western Ontario, no seu livro de Química Ambiental (BAIRD, 2002) também endossam as diretivas anteriores quando diz, textualmente:

Os consumidores estão rejeitando produtos que vêm com embalagens excessivas ou que são processados a partir de materiais sintéticos em vez de "naturais". Em muitos casos, porém, a escolha ótima do ponto de vista ambiental entre dois produtos alternativos pode não ser intuitivamente óbvia.

Tome como exemplo os dois tipos principais de copos descartáveis: um deles é fabricado com papel derivado das árvores e o outro é feito de poliestireno sintetizado a partir do petróleo.

A maioria dos consumidores acha que um copo de papel é preferível no aspecto ambiental. Contudo, uma análise dos impactos de todas as etapas de produção e descarte demonstra que o copo de papel consome mais reagentes químicos e causa mais poluição na água que o copo de poliestireno, sobretudo porque o papel deve ser branqueado.

Obviamente, para poder selecionar sem dúvidas o melhor produto, necessitamos conhecer previamente as consequências ambientais de todas as etapas envolvidas na produção e no descarte das mercadorias a serem consumidas.

Finalmente, é importante destacar as ideias do Professor Keith Scott (SCOTT, 1995), do Departamento de Química e Engenharia Química da Universidade de Newcastle (Inglaterra) quando diz:

Eletroquímica industrial sempre foi usada como um método de fabricação química em zonas tradicionalmente aplicadas ao refino ou produção de metais, cloro e soda cáustica, além de outros compostos inorgânicos. Recentemente tem sido utilizada como uma tecnologia limpa na síntese de produtos químicos orgânicos e substâncias intermediárias utilizadas nas indústrias de química fina, farmacêutica e agroquímica, atingindo assim uma série de novos processos industriais.

Além disso, vários reagentes químicos são agora fabricados e também reciclados por processos eletroquímicos que utilizando a tecnologia de processamento *in situ*, reduzem ou eliminam os problemas de efluentes.

A aplicação direta do elétron como reagente pode ser vista como uma metodologia de processamento intrinsecamente limpa, ou seja, com a junção da moderna tecnologia eletroquímica à engenharia disponível, o processo global pode ser devidamente projetado como uma tecnologia limpa.

Na outra ponta, as ementas das disciplinas de processos inorgânicos ou orgânicos com ênfase industrial nos diferentes Cursos de Engenharia Química e Química Industrial de várias Universidades Brasileiras, bem como, os principais livros textos indicados nas referidas ementas, demonstram variações nos seus aspectos. No entanto, a maioria caminha nos seguintes padrões conforme, os recortes das ementas apresentados a seguir, sem identificação da origem:

Processos clássicos e modernos dos seguintes produtos: enxofre e ácido sulfúrico, barrilha e soda cáustica, cloro e ácido clorídrico, amônia, ácido nítrico, fertilizantes nitrogenados, fósforo, ácido fosfórico e fertilizantes fosfatados, fertilizantes potássicos. Gases industriais: oxigênio, nitrogênio, gás carbônico e hidrogênio;

Apresentação da disciplina e noções sobre processos químicos e equipamentos mais utilizados em indústrias químicas. Noções sobre métodos de tratamento de água e efluentes industriais. Disposição de resíduos em aterros sanitários. Indústrias de polímeros (plásticos) e reciclagem. Indústrias de fibras e películas. Indústrias da borracha e reutilização. Indústrias de óleos, gorduras, ceras e biodiesel. Indústrias de sabões e detergentes. Indústrias de álcool. Indústrias do Açúcar. Indústrias de polpas celulósicas;

Principais processos químicos de uso ou produção industrial. Principais processos unitários da indústria química. Estudo de cadeias e unidades de processamento;

Processos bioquímicos – principais agentes, produtos e emprego. Processos químicos – refino de petróleo e petroquímica, obtenção de gases, óleos e gorduras, tratamento de água;

Situação da indústria química: petroquímica, álcoolquímica, química do carvão, química fina, polímeros e minérios. Tecnologia: transferência, absorção e desenvolvimento da indústria química. Escolha da tecnologia compatível com a legislação vigente, proteção ambiental e patentes;

Indústria química brasileira: histórico e situação atual. A indústria química orgânica, inorgânica e bioquímica: processos mais relevantes e fundamentos da engenharia química;

Introdução às principais indústrias de base. Mercado e matérias-primas. Enxofre. Ácido sulfúrico. Ácido Fosfórico. Nitrogênio e derivados. Fertilizantes. Indústrias de álcalis. Abordagem termodinâmica. Cinética e balanços de massa e energia envolvidos nos processos. Aspectos ambientais.

Aplicação de conceitos básicos de termodinâmica e seus diagramas na análise dos fundamentos dos processos inorgânicos. Aspectos cinéticos. Processos de extração ou síntese de compostos inorgânicos. Utilização e relevância.

Balanços materiais sem e com reação química em processos de síntese, eletroquímicos, metalúrgicos e outros. Balanços de energia. Balanços de massas e energia conjugados, em regime permanente e transiente. Combustíveis e combustão. Exemplos aplicados à indústria química, enfatizando os processos e a composição de balanços de massas e energia (ácido sulfúrico, alumínio, metanol, craqueamento de petróleo).

É importante argumentar que a maioria dos processos constantes das ementas referenciadas foi concebida no início do século ou na década de quarenta, onde os princípios da preservação do homem, do ambiente e da segurança industrial não eram requisitos fundamentais nas implantações destas grandes indústrias de base. Não havia naquela época nenhum requisito sobre a necessidade de preservação ambiental.

Na visão de Wongtschowski (1999), atualmente é aceitável que qualquer processo químico industrial tenha no mínimo três rotas tecnológicas competitivas para fabricação de um mesmo produto inorgânico ou orgânico clássico, entretanto, dependendo de sua utilização, é fundamental estabelecer critérios diversos para cada processo industrial. Por exemplo, os critérios de uma indústria farmacêutica são inteiramente diferentes da indústria petroquímica, daí a importância de definir critérios amplos ou detalhados para cada ação industrial.

Em função qualidade e da utilização de produtos químicos bem como a possibilidade de acidentes químicos nos processos industriais, é fundamental conscientizar o profissional responsável pelo processamento químico industrial da responsabilidade no uso, direto ou indireto, de um produto químico e das tecnologias correlatas de sua produção.

Dessa forma, segundo Mainier (1999), é crucial que o profissional tenha ou desenvolva uma ferramenta consciencial visando ao entendimento das rotas de fabricação dos produtos e dos contaminantes gerados ou agregados durante o processamento industrial, com base em parâmetros ambientais, sociais, ocupacionais, econômicos e políticos. Esta ferramenta filosófica e operacional deve ser construída na Universidade principalmente baseada no conhecimento dos processos químicos industriais.

É interessante ressaltar que o livro texto indicado para a maioria das ementas referenciadas, anteriormente, é o livro intitulado *Indústrias de Processos Químicos* (SHREVE & BRINKS JR, 1997), de autoria de Randolph Norris Shreve e Joseph A Brink Jr., que foi traduzido com base no livro *Chemical Process Industries* (SHREVE & BRINKS JR, 1978) dos mesmos autores.

Entretanto, vale complementar que este último livro foi editado com base no original *Chemical Process Industries* (SHREVE, 1956; 1967) escrito somente pelo Professor Emérito de Engenharia Química Randolph Norris Shreve, da *Pardue University*.

Em 1967, no prefácio do livro *Chemical Process Industries* (SHREVE, 1967), o Professor Titular Donald F. Othmer, da Polytechnic Institute of Brooklyn (New York) declara que “o Dr. Shreve foi um dos pioneiros no desenvolvimento das indústrias de processos químicos nos Estados Unidos e na China (Taiwan) durante um longo tempo de sua intensa vida profissional, atuando como engenheiro, consultor de grandes empresas químicas ou como educador na Pardue University. Foi um construtor de um sistema de ensino de Engenharia voltado para processos químicos e tendo como base o estado da arte, a ciência e a prática de Engenharia Química”.

E completando: “fui professor de Engenharia Química por mais de duas décadas e os engenheiros que passaram por esta Instituição, mais de 100.000 estudantes, utilizaram este livro como um texto referencial e exato no ensino de processos industriais químicos” (SHREVE, 1967).

Na visão de Clark & Macquarie (2002) a Química está tendo um momento difícil. Enquanto a sociedade, de um lado, continua a exigir maiores quantidades de produtos químicos cada vez mais sofisticados e direcionados, por outro lado, ela também considera e questiona que muitas indústrias fabricam produtos com graus crescentes de desconfiança e medo, ou seja, estão muitas vezes na contramão das ações da sustentabilidade ambiental.

Na discussão de rotas e fluxos dos processos químicos, duas pesquisas realizadas na Inglaterra chamaram a atenção da autora. Por exemplo, a Figura 89, a seguir, mostra o declínio de percepção da opinião pública quanto à imagem da Química, principalmente, em grupos de jovens de 16 a 24 anos. Segundo as informações colhidas, este grupo torna-se mais crítico, com base na Figura 90, que mostra um declínio de alunos ingressantes nos cursos de Química, provavelmente, procurando outras atividades mais atraentes (CLARK & MACQUARIE, 2002).

A preocupação da Inglaterra está na desmotivação que pode atingir jovens altamente inteligentes e motivados a entrar na pesquisa, desenvolvimento e atuação nas áreas de química, criando cenários desvantajosos no futuro.

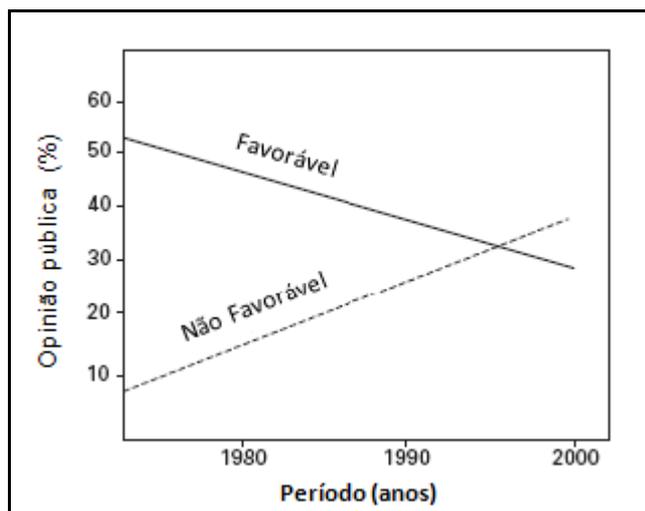


Figura 89: Pesquisa na Inglaterra sobre o declínio da opinião pública sobre a Química

Fonte: CLARK & MACQUARIE, 2002.

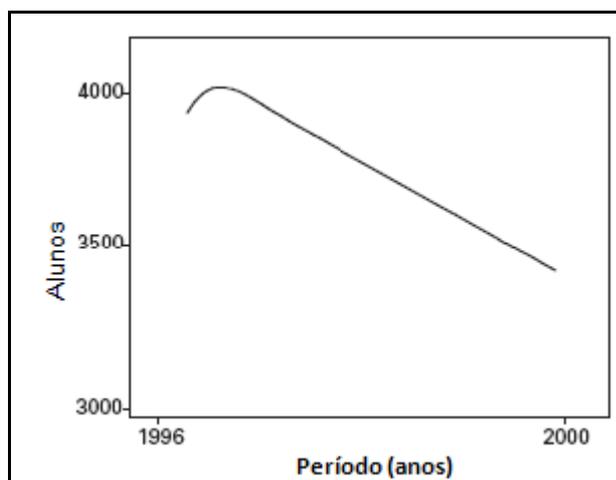


Figura 90: Pesquisa na Inglaterra sobre o declínio dos ingressantes nos Cursos de Química

Fonte: CLARK & MACQUARIE, 2002.

No Brasil, este cenário ainda não acontece, pois nas Universidades Públicas os cursos de Engenharia Química e Química Industrial, possuem uma média de 10 a 25 estudantes por vagas. Entretanto, os sinais de alerta devem ser acionados visando desenvolver no ensino de processos químicos aulas práticas que possam fazer desenvolver nos alunos a motivação e inovação, parâmetros fundamentais da base do ensino de Química.

Na visão de Aparício & Ruiz-Teran (2007), o debate educacional sobre como modificar a educação de engenharia não se resume na questão de se eliminar as metodologias da educação tradicional, mas complementá-las com as metodologias inovadoras, a fim de tornar o profissional cada vez mais capacitado para enfrentar os desafios do mundo

globalizado. Não é aceitável que um profissional de engenharia não seja criativo em resolver os problemas do dia a dia que envolvem um projeto ou área de produção industrial.

A ideia de aproximar as duas imagens, tanto de um vulcão expelindo sua lava destruidora e seus gases tóxicos quanto às das chaminés de um complexo industrial químico, petroquímico ou metalúrgico expelindo seus gases tóxicos e particulados, é fundamental para que os estudantes e profissionais da área entendam a necessidade de conhecer os processos em todas as direções e dimensioná-los na visão do ensino que compreende um mundo sustentável e feliz.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo foram desenvolvidos os seguintes tópicos:

- descrição dos procedimentos de análises dos minerais utilizados neste trabalho;
- avaliação comparativa microscópica do mineral cobre nativo com o cobre de origem eletrolítico;
- descrição e desenvolvimento de processos de obtenção de produtos químicos em laboratório semelhantes aos minerais oxidados e sulfetados que irão ser utilizados na proposição de experimentos laboratoriais visando a obtenção de cobre e enxofre;
- descrição e desenvolvimento de métodos e experimentos laboratoriais visando ao entendimento dos processos rudimentares e a contextualização com o passado e o presente;
- descrição e desenvolvimento do processo de obtenção de cobre e enxofre proposto neste estudo.

4.1 ANÁLISES DOS MINERAIS UTILIZADOS NESSE ESTUDO

4.1.1 Preparação das amostras de minerais e cobre eletrolítico para análise química

Os minerais constantes da Tabela 12 foram cortados em diversos fragmentos e analisados visando à identificação dos constituintes presentes por técnica de fluorescência de Rx utilizando o equipamento Escalab 250 Xi, Thermo Scientific monocromático, fonte Al K Alpha. O tamanho do spot de análise foi de 650 μm e o passo usado foi de 1 eV.

Tabela 12: Amostras de minerais cupríferos e cobre eletrolítico

Amostras	Mineral (procedência)	Fórmula química	Figuras
01	Malaquita bruta (Congo)	$\text{Cu}_2 [(\text{CO}_3) (\text{OH})_2]$	91
02	Malaquita polida (Congo)	$\text{Cu}_2 [(\text{CO}_3) (\text{OH})_2]$	92
03	Crisocola (Peru)	CuSiO_3	93
04	Calcopirita (Peru)	CuFeS_2	94
05	Calcopirita e bornita (Peru)	$\text{CuFeS}_2 + \text{Cu}_5\text{FeS}_4$	95
06	Azurita	$\text{Cu}_3 [(\text{CO}_3)_2 (\text{OH})_2]$	96
07	Cobre nativo (Peru)	Cu	97
08	Cobre eletrolítico	Cu	98



Figura 91: Amostra de malaquita bruta



Figura 92: Amostra de malaquita polida



Figura 93: Amostra de crisocola



Figura 94: Amostra de calcopirita



Figura 95: Amostra de bornita e calcopirita



Figura 96: Amostra de azurita



Figura 97: Amostra de cobre nativo



Figura 98: Cobre eletrolítico

4.2 AVALIAÇÃO POR MICROSCOPIA ÓTICA E POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) DO MINERAL COBRE NATIVO COM COBRE ELETROLÍTICO OBTIDO INDUSTRIALMENTE

As amostras de cobre nativo (Figura 97) e cobre eletrolítico (Figura 98) foram cortadas e embutidas a frio, em um molde preenchido com resina poliéster de polimerização rápida, lixadas a úmido, na sequência 100, 220, 320, 400, 500, 600 lavadas e depois polidas com suspensão de alumina (0,1 μ m), para que, em seguida, suas estruturas metalográficas fossem reveladas com ataque químico metalográfico específico para cobre.

A análise metalográfica foi desenvolvida com base em Scott (1993) e ASM (1993) utilizando uma solução reveladora metalográfica com base numa solução de cloreto férrico a 1% em álcool.

As amostras de cobre nativo e cobre eletrolítico foram seccionadas e avaliadas por microscopia eletrônica por varredura (MEV).

4.3 OBTENÇÃO DE PRODUTOS QUÍMICOS SEMELHANTES AOS MINERAIS OXIDADOS E SULFETADOS A SEREM UTILIZADOS NOS EXPERIMENTOS LABORATORIAIS

Considerando as dificuldades de obtenção de minerais para os experimentos laboratoriais, bem como, a necessidade de repetir e padronizar os experimentos, foram desenvolvidos, a seguir, os métodos de obtenção de produtos químicos semelhantes aos minerais utilizados neste estudo.

4.3.1 Obtenção de silicato de cobre (CuSiO_3) representando o mineral crisocola

A preparação de 10 g silicato de cobre foi efetuada dissolvendo-se 11 g de silicato de sódio (Na_2SiO_3) em 100 mL de água destilada. Em seguida, dissolveu-se 18 g de sulfato cúprico penta hidratado ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) em 200 mL de água destilada. A solução de silicato de sódio foi vertida na solução de sulfato cúprico e deixada em repouso por 12 horas. Após esse tempo, o precipitado formado foi filtrado e lavado, sucessivas vezes, com água destilada. O precipitado foi removido do papel de filtro e seco em estufa a 80°C .

A reação de preparação do silicato de cobre é apresentada a seguir:



4.3.2 Obtenção de óxido cuproso (Cu_2O) representando o mineral cuprita

A preparação de 10 g óxido cuproso foi efetuada dissolvendo 18 g sulfato cúprico penta hidratado ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) em 200 mL de água destilada e em seguida adicionou-se 4 g de aldeído acético e 60 mL de solução de hidróxido de sódio 5N com agitação constante. A solução foi fervida, em capela, por cerca de 10 minutos. Verificou-se a formação de um precipitado avermelhado de óxido cuproso. Após esse tempo, o precipitado formado foi filtrado e lavado, sucessivas vezes, com água destilada. O precipitado foi removido do papel de filtro e seco em estufa a 80°C a 100°C .

A reação de preparação do óxido cuproso é apresentada a seguir:



4.3.3 Obtenção de sulfeto cuproso (Cu_2S) representando o mineral calcosita

A preparação de 10 g sulfeto cuproso foi efetuada dissolvendo 13 g cloreto cuproso (Cu_2Cl_2) em solução de hidróxido de amônio concentrado, considerando, a insolubilidade do

cloreto cuproso em água. Em seguida, foi adicionado, pouco a pouco, 100 mL de solução contendo 5 g de sulfeto de sódio (Na_2S) visando a precipitação do sulfeto cuproso. A solução é fervida, em capela, por cerca de 10 minutos e deixada em repouso por uma hora. Após o resfriamento a solução é decantada, filtrada e lavada com água destilada para eliminar o excesso de hidróxido de sódio. O precipitado foi removido do papel de filtro e seco em estufa a 80°C a 100°C . A reação de preparação do sulfeto de cuproso é apresentada a seguir:



4.3.4 Obtenção de sulfeto cúprico (CuS) representando o mineral covellita

A preparação de 10 g sulfeto cúprico foi efetuada dissolvendo 27 g de sulfato cúprico penta hidratado ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) em 300 mL de água destilada e em seguida adicionou-se, com agitação constante, 100 mL de solução contendo 9 g de sulfeto de sódio (Na_2S) visando a precipitação do sulfeto cúprico. A solução foi deixada em repouso, em capela, por uma hora. Logo após, foram adicionadas gotas de uma solução de solução de hidróxido de sódio 5N para verificar se a precipitação do sulfeto foi completa.

A solução foi decantada, filtrada e o precipitado foi lavado, sucessivas vezes, com água destilada. O precipitado foi removido do papel de filtro e seco em estufa a 80°C a 100°C . A reação de preparação do sulfeto de cúprico é apresentada a seguir:



4.3.5 Obtenção de sulfeto duplo de cobre e ferro II ($\text{CuS} \cdot \text{FeS}$) representando o mineral calcopirita

A preparação de 10 g mistura de sulfeto ferroso e sulfeto cúprico representando o sulfeto duplo de cobre e ferro II foi efetuada dissolvendo-se 13,7 g sulfato cúprico penta hidratado ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) e 8,4 g de sulfato ferroso (FeSO_4) em 300 mL de água destilada. Em seguida foi vertida nessa solução 100 mL de uma solução contendo 9 g de sulfeto de sódio (Na_2S) e deixada em repouso, em capela, por uma hora. Logo após, foram adicionadas gotas de uma solução de solução de hidróxido de sódio 5N para verificar se a precipitação do sulfeto foi completa. A solução foi decantada, filtrada e o precipitado formado foi lavado, sucessivas vezes, com água destilada. O precipitado foi removido do papel de filtro e seco em estufa a 80°C a 100°C . A reação de preparação do sulfeto duplo de cobre e ferro II como mistura de dois compostos químicos é apresentada a seguir:



4.3.6 Obtenção de carbonato hidróxido cúprico $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ representando o mineral malaquita

A preparação de 10 g carbonato hidróxido cúprico foi efetuada dissolvendo-se 5,5g de carbonato de sódio (Na_2CO_3) em 50 mL de água destilada. Em seguida, dissolveu-se 11g de sulfato cúprico ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) em 100 mL de água destilada. A solução de carbonato de sódio foi vertida na solução de sulfato cúprico e deixada em repouso por 12 horas. Após esse tempo, o precipitado formado foi filtrado e lavado, sucessivas vezes, com água destilada. O precipitado foi removido do papel de filtro e seco em estufa a 80°C . A reação de preparação do carbonato hidróxido cúprico é apresentada a seguir:



4.4 DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS LABORATORIAIS VISANDO OBTENÇÃO DE COBRE A PARTIR DE MINÉRIOS DE COBRE OXIDADOS

Visando estabelecer uma relação de conhecimento prático entre o passado e o presente relativo aos processos químicos industriais foram desenvolvidos experimentos laboratoriais que podem mostrar como o cobre era obtido a partir de minérios oxidados servindo, assim, como suporte de experimentos para o ensino de processos químicos industriais. A ideia desses experimentos está centrada tanto no uso de minérios moídos como nos produtos sintéticos desenvolvidos nos itens anteriores.

Os principais experimentos representativos dos processos industriais de obtenção de cobre estão descritos, a seguir:

4.4.1 Obtenção de cobre a partir de óxido cuproso ou mineral cuprita

Pesar aproximadamente 500 mg de óxido cuproso (Cu_2O), misturar, intimamente, com 80 mg de carvão vegetal finamente pulverizado e colocar num tubo de ensaio na posição vertical ou ligeiramente inclinado conforme mostra a Figura 99. Por medida de segurança o experimento deve ser realizado em capela. Através de um bico de Bunsen, aquecer, fortemente, o tubo de ensaio por cerca de 10 minutos. O processo de redução do óxido cuproso pode ser observado pela formação de pequenos nódulos de cobre metálico na parede do tubo e a evolução de monóxido de carbono (CO).

O processo de obtenção de cobre pode ser representado pela reação:

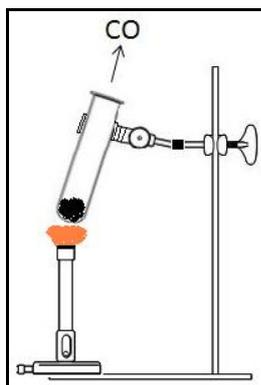


Figura 99: Esquema de laboratório para obtenção de cobre

4.4.2 Obtenção de cobre a partir de silicato de cobre ou crisocola

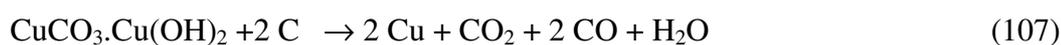
Pesar aproximadamente 500 mg de silicato cúprico (CuSiO_3) ou o próprio mineral de crisocola, misturar, intimamente, com 100 mg de carvão vegetal, finamente pulverizado e colocar num tubo de ensaio na posição vertical ou ligeiramente inclinado conforme mostra a Figura 99. Por medida de segurança o experimento deve ser realizado na capela. Por meio do bico de Bunsen, aquecer, fortemente, o tubo de ensaio por cerca de 10 minutos. O processo de transformação do silicato cúprico pode ser observado na formação de pequenos nódulos de cobre metálico na parede do tubo de ensaio e a evolução de monóxido de carbono (CO).

O processo de obtenção de cobre pode ser representado pela reação:



4.4.3 Obtenção de cobre a partir de carbonato hidróxido cúprico ou malaquita

Pesar aproximadamente 500 mg carbonato hidróxido cúprico ou próprio mineral malaquita triturada, misturar, intimamente, com 100 mg de carvão vegetal, finamente pulverizado e colocar num tubo de ensaio na posição vertical ou ligeiramente inclinado conforme mostra o esquema apresentado na Figura 99. Por medida de segurança o experimento deve ser realizado na capela e, por meio um bico de Bunsen, aquecer, fortemente, o tubo de ensaio por cerca de 10 minutos. O processo de redução do carbonato pode ser observado pela formação de pequenos nódulos de cobre metálico na parede do tubo, bem como, a evolução de monóxido de carbono (CO) e dióxido de carbono (CO_2). A reação de preparação é apresentada, a seguir.



4.5 DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS LABORATORIAIS VISANDO OBTENÇÃO DE COBRE A PARTIR DE MINÉRIOS DE COBRE OXIDADOS

Tendo como base a mesma relação de conhecimento prático entre o passado e o presente relativo aos processos químicos industriais, já citada neste capítulo, este item visa demonstrar com experimentos laboratoriais como o cobre era obtido a partir de minérios sulfetados servindo, assim, como suporte de experimentos para o ensino de processos químicos industriais.

Os experimentos, a seguir, estão centrados na obtenção de cobre a partir de minérios sulfetados e a conseqüente formação de enxofre, dióxido de enxofre ou ácido sulfúrico.

4.5.1 Obtenção de cobre a partir de sulfeto de cobre ou covelita

Pesar aproximadamente 500 mg de sulfeto de cobre ou o próprio mineral covelita triturado e colocar num tubo de ensaio na posição vertical ou ligeiramente inclinado conforme mostra o esquema apresentado na Figura 99.

Por medida de segurança o experimento deve ser realizado na capela e, por meio de um bico de Bunsen, aquecer fortemente o tubo de ensaio até o desprendimento de fumaças brancas de SO_2 . Parte do SO_2 pode ser recolhido num tubo de ensaio invertido conforme mostra a Figura 100.

Finalmente neste tubo de ensaio são adicionadas gotas de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e 2 mL de solução de cloreto de bário (BaCl_2) 1M para evidenciar a formação de SO_2 pela precipitação de sulfato de bário de cor branca e, ao mesmo tempo, evidenciar a possível formação de ácido sulfúrico a partir de SO_2 .

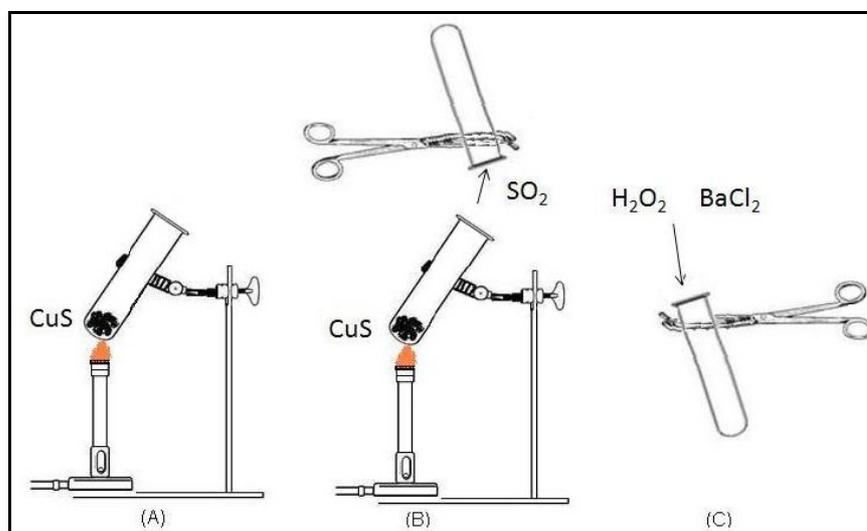


Figura 100: Esquema mostrando a oxidação do sulfeto de cobre

As reações envolvidas nesta fase de formação do CuO e desprendimento do SO₂, bem como, a identificação do SO₂ são apresentadas, a seguir:



A formação de cobre pode ser obtida misturando-se ao óxido de cobre, no próprio tubo de ensaio, cerca de 100 a 150 mg de carvão vegetal e procedendo-se o aquecimento vigoroso por meio de um bico de Bunsen. O cobre obtido pode ser observado pela formação de pequenos nódulos de cobre metálico na parede do tubo e a evolução de monóxido de carbono (CO) conforme mostra o esquema apresentado na Figura 101. Por medida de segurança o experimento deve ser realizado na capela.

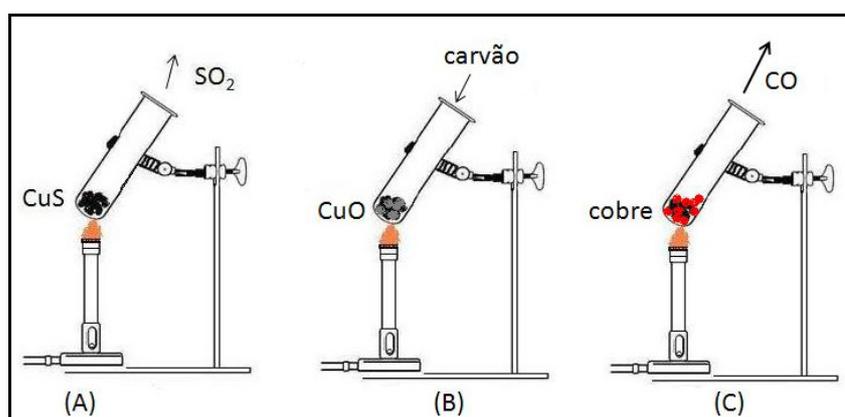


Figura 101: Obtenção de cobre a partir de CuS

O processo de obtenção de cobre pode ser representado pelas reações:



A formação de SO₂ para a obtenção de ácido sulfúrico foi evidenciada pelo experimento anterior, entretanto, também é importante mostrar que o enxofre, tanto no passado como no presente pode ser obtido pela redução do SO₂ em leito de carvão.

O experimento de obtenção de enxofre apresentado na Figura 102, a seguir, consta, essencialmente, na colocação de cerca de dois gramas de sulfeto de cobre (CuS) num tubo de quartzo dotado de uma entrada onde é acoplado um mini compressor de ar enquanto na outra saída é acoplado outro tubo de quartzo, semelhante ao primeiro, onde foram introduzido dois gramas de carvão vegetal. O sistema é aquecido a uma temperatura acima de 350 °C. Este

último tubo é acoplado a um borbulhador contendo solução de NaOH, visando recolher o enxofre e os gases produzidos na reação. A introdução do ar através do mini compressor é importante para oxidar o enxofre a SO_2 .

As reações envolvidas nesse processo são:

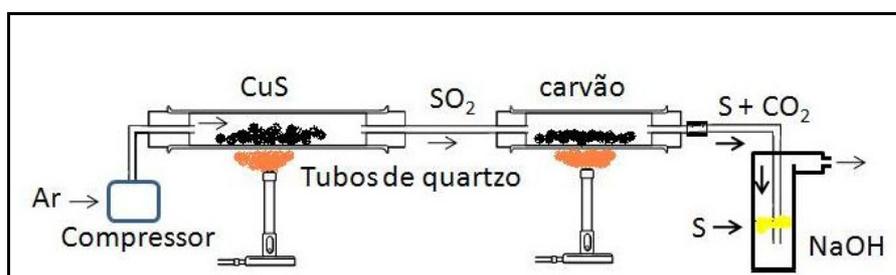


Figura 102: Esquema de obtenção de enxofre a partir de CuS .

4.5.2- Obtenção de cobre a partir de sulfeto de cobre ou covelita utilizando cadinho cerâmico

Com base no esquema apresentado na Figura 103, são colocados no cadinho de cerâmica 10 g de sulfeto de cobre e 5 g de sílica (SiO_2). A adição de sílica visa auxiliar o processo de escorificação e por medida de segurança o experimento deve ser realizado na capela. O cadinho é aquecido, fortemente, até o desprendimento de fumaças brancas do SO_2 .

Após o cadinho esfriar, adicionar cerca de dois a três gramas de carvão vegetal e homogeneizar com o resíduo de CuO e sílica. Novamente, proceder ao aquecimento forte com o desprendimento de CO e CO_2 . Em seguida, remover a escória líquida formada. Voltar a aquecer fortemente e finalmente verter o cadinho para que o cobre líquido vaze para o molde em argila.

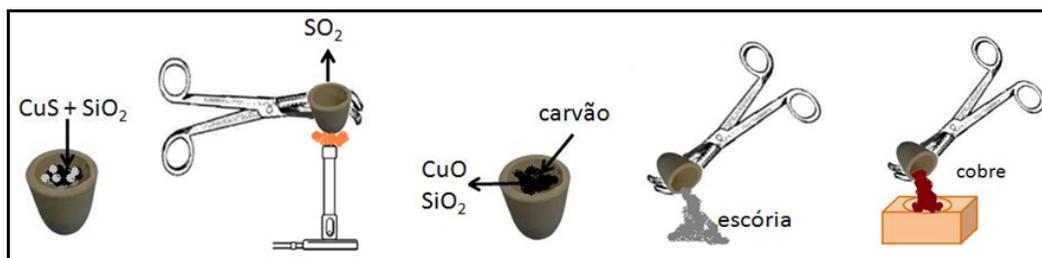


Figura 103: Produção de cobre a partir de sulfeto de cobre

As reações envolvidas neste processo são apresentadas, a seguir:



4.5.3 Obtenção de cobre a partir da queima de sulfeto de cobre (CuS), solubilização do resíduo com ácido sulfúrico e cementação ou eletrólise da solução de sulfato cúprico

Pesar, aproximadamente, de 2 a 5 g de sulfeto de cobre (CuS), colocar num cadinho cerâmico e aquecer, fortemente, na capela, por medida de segurança, até a evolução de fumaças brancas de SO₂ segundo o esquema apresentado na Figura 104.

Após o resfriamento do cadinho, remover o resíduo e colocá-lo num bécher de 250 mL. Em seguida, adicionar 100 mL de solução de ácido sulfúrico a 20 % (em massa) e aquecer a temperatura entre 60 a 80°C. Após o resfriamento, diluir a solução resultante com 100 mL de água destilada. Dividir a solução em duas partes visando a continuação das fases do processo denominado de cementação e a deposição eletrolítica do cobre.

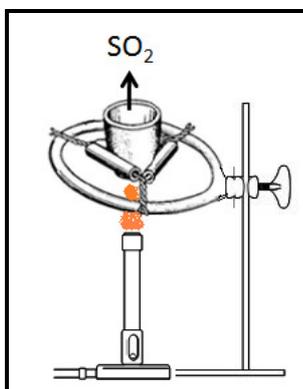


Figura 104: Queima e transformação do CuS em CuO

As reações envolvidas neste processo são apresentadas, a seguir:



O processo de cementação para recuperação do cobre consiste, essencialmente, na passagem da solução de sulfato cúprico em uma coluna de limalha de ferro conforme mostra o esquema apresentado na Figura 105. O cobre fica retido sobre a limalha de ferro.

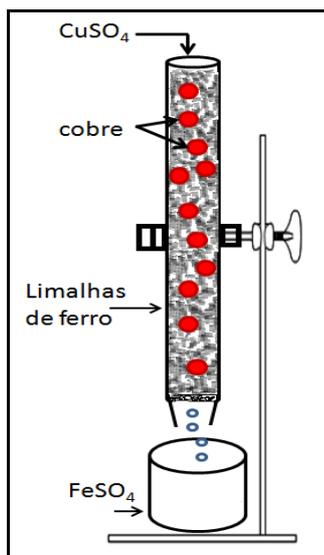


Figura 105: Recuperação de cobre por cementação

A reação envolvida neste processo é apresentada, a seguir:



A outra parte da solução de sulfato cúprico é processada na célula eletrolítica conforme mostra o esquema apresentado na Figura 106.

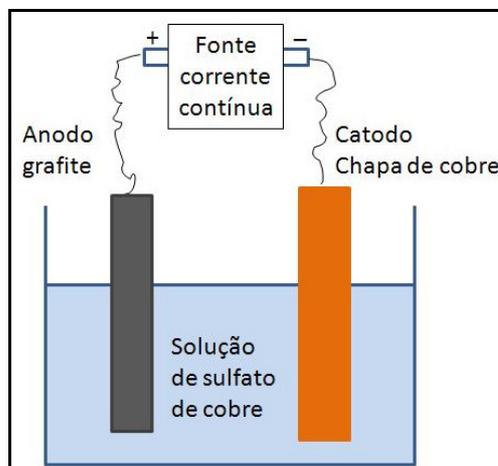
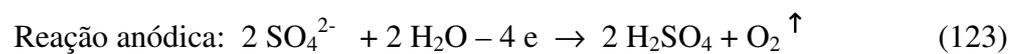
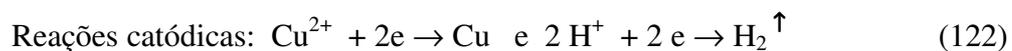


Figura 106: Célula eletrolítica para remoção de cobre

As reações envolvidas na remoção do cobre são apresentadas, a seguir:



4.5.4 Obtenção de cobre a partir de calcopirita (CuFeS₂) com tratamento em autoclave com amônia

Pesar 3 g de sulfeto ferroso e sulfeto cúprico preparado conforme o item 4.3.5, visando substituir o mineral calcopirita e adicionar a um bécher de 200 mL em substituição ao cilindro de autoclave. Por medida de segurança e devido a grande evolução de amônia gasosa, é fundamental que o processo seja realizado na capela.

Em seguida, adicionar 70 mL de solução de amônia e 10 mL de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) em substituição a fonte de oxigênio. Aquecer a cerca de 80°C. Caso haja evolução de sulfeto de hidrogênio (H₂S) tomar as precauções necessárias e adicionar mais 10 mL de peróxido de hidrogênio. Reduzir por aquecimento o volume de solução até cerca da metade. Adicionar novamente 10 mL de amônia e 5 mL de peróxido de hidrogênio até transformar o cobre sob forma de sulfeto em sulfato cúprico [Cu(NH₃)₄SO₄]. Filtrar para eliminar o óxido férrico formado e tratar a solução para remover o cobre por cementação ou eletrólise conforme referido anteriormente.

A reação global é apresentada, a seguir, apenas com a substituição industrial do oxigênio por peróxido de hidrogênio. O fluxograma do processo industrial é apresentado na Figura 107.

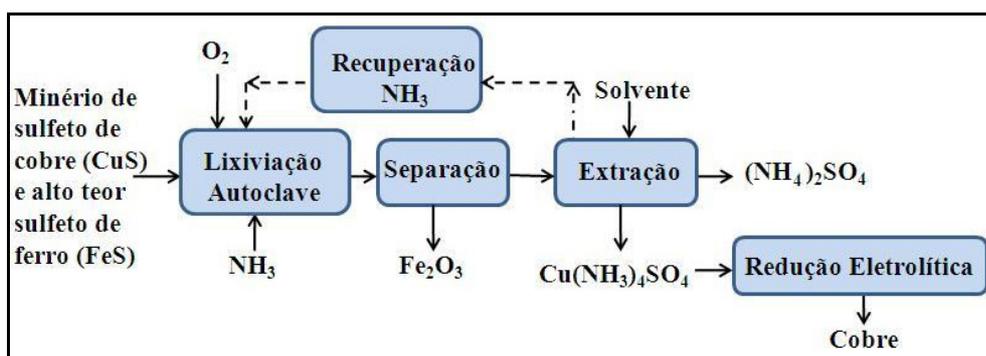


Figura 107: Fluxograma industrial do processo de obtenção de cobre com amônia em autoclave

4.5.5 Experimento de refino eletrolítico para produção de cobre de alta pureza

Este experimento busca mostrar o processo de refino eletrolítico que remove o cobre presente em lingotes de cobre bruto (cobre blíster) ou cobre em diversos tipos de sucata e transforma em cobre de alta pureza. Consiste, essencialmente, em uma célula eletrolítica conforme mostra o esquema apresentado na Figura 108.

A célula é composta de uma câmara de acrílico com as seguintes dimensões: 20 cm de largura, 30 cm de largura e 15 cm de altura. O anodo é representado por uma barra de cobre impuro (polo positivo) e o catodo (polo negativo) por uma fina chapa de cobre de alta pureza. A fonte de corrente deve ser ajustada para uma voltagem que pode variar 4 a 8 volts. O banho é composto de uma solução a 20 % (em massa) de ácido sulfúrico.

As reações envolvidas no processo são apresentadas, a seguir:

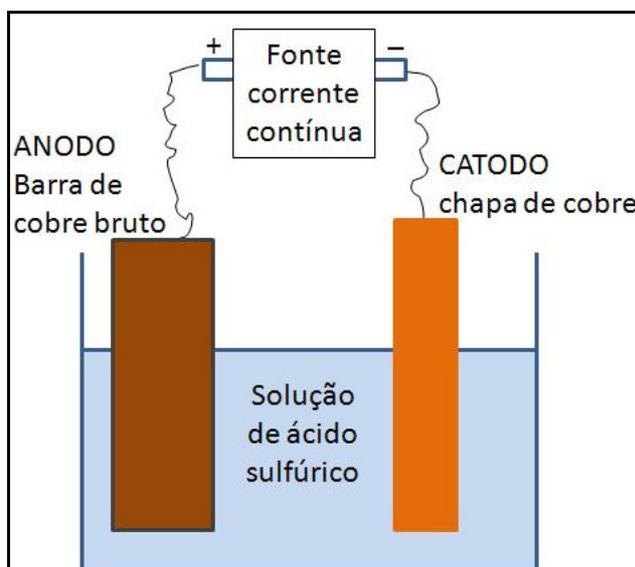
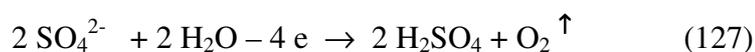
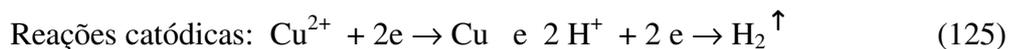


Figura 108: Célula eletrolítica para refino de cobre

4.5.6 Modelo para explicar a extração in situ de minério de cobre sulfetado

Este experimento visa mostrar a possibilidade de extração in situ de minério através de uma solução lixiviante de ácido sulfúrico e sulfato ferroso com borbulhamento contínuo de ar (O_2) conforme mostra o esquema apresentado na Figura 109.

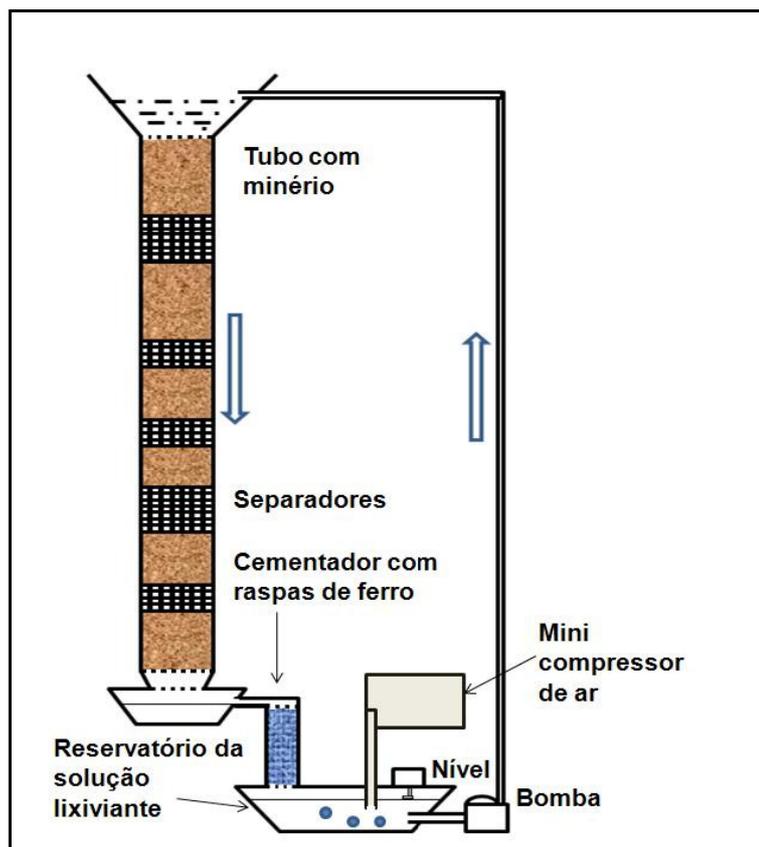


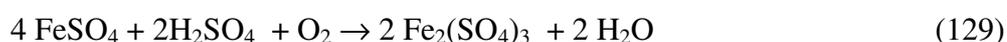
Figura 109: Modelo de laboratório para extração de cobre de minério

Primeiramente 490 g de areia são intimamente misturados com 10 g de sulfeto de cobre para formar um minério hipotético contendo 2 % de CuS . Em seguida, o referido minério é acondicionado em um tubo plástico transparente com cerca de 1,20 m de altura e 2,5 cm de diâmetro, dividido em quatro seções de 30 cm e rosqueado.

Um tubo de plástico transparente com cerca de 15 cm de comprimento e dois centímetros de diâmetro é preenchido com raspas de ferro para representar o processo de cementação de cobre, ou seja, reduzir o íon Cu^{2+} a cobre metálico. A solução lixiviante que percola todo o tubo com o minério hipotético passa pelo tubo de cementação e chega finalmente ao reservatório final, onde uma bomba de pequeno porte (bomba de aquário), acoplada a um dispositivo de nível, recircula a solução lixiviante.

A solução lixiviante é composta de ácido sulfúrico a 10 % (em massa) e 10 g/L de sulfato ferroso sendo, continuamente, borbulhada com ar.

As reações, a seguir, podem representar o processo de recuperação de cobre:



4.6 DESENVOLVIMENTO DO PROCESSO LABORATORIAL VISANDO OBTENÇÃO DE COBRE A PARTIR DE MINÉRIOS DE COBRE SULFETADOS COM BASE EM TECNOLOGIA LIMPA

A ideia deste processo laboratorial está centrada em premissas fundamentais que norteiam os princípios das tecnologias limpas como por exemplo:

- redução da emissão de gases corrosivos e tóxicos (CO_2 , SO_2 , NO_x);
- redução da energia gasta no processo;
- transformação de poluente em matéria-prima de alta qualidade;
- aquisição de crédito de carbono;
- utilização de sucata.

O fluxograma estabelecido para este processo, bem como as reações, são apresentados na Figura 110.

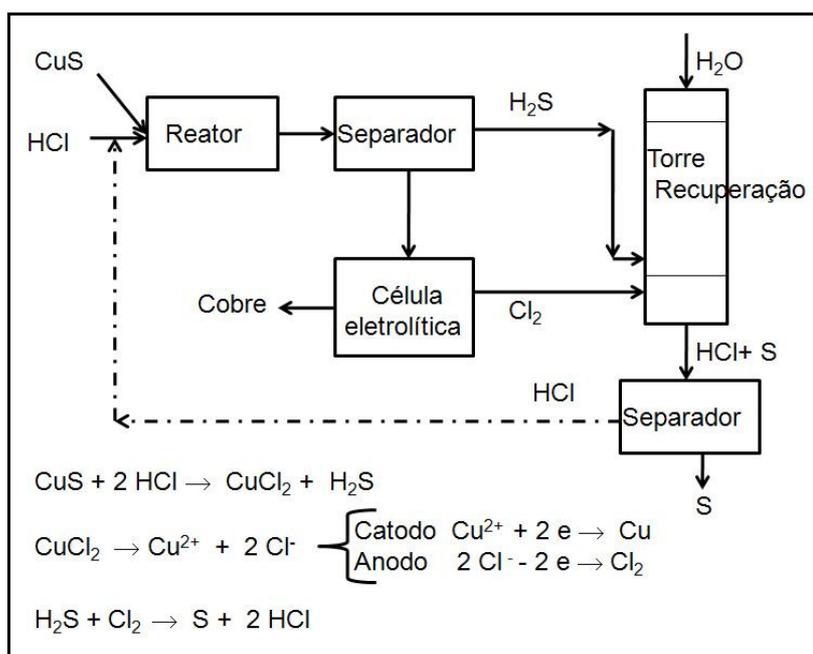


Figura 110: Fluxograma de processo de produção de cobre e enxofre

O experimento constou, essencialmente, das seguintes fases:

a) Preparação do cloreto cúprico e sulfeto de hidrogênio:

Pesar 5 g de sulfeto de cobre (CuS) e colocar num balão de vidro com saída lateral e um funil de decantação acoplado contendo solução de ácido clorídrico 3N conforme mostra o esquema apresentado na Figura 111. Por medida de segurança, quando da preparação do CuCl_2 , o excesso de H_2S , deve ser absorvido em solução de hidróxido de sódio, formando o

sulfeto de sódio (Na_2S). O cloreto cúprico (CuCl_2) e o sulfeto de hidrogênio gerado nessa reação serão as matérias-primas para a obtenção de cloro, cobre eletrolítico, enxofre e ácido clorídrico.

As reações envolvidas no processo são:

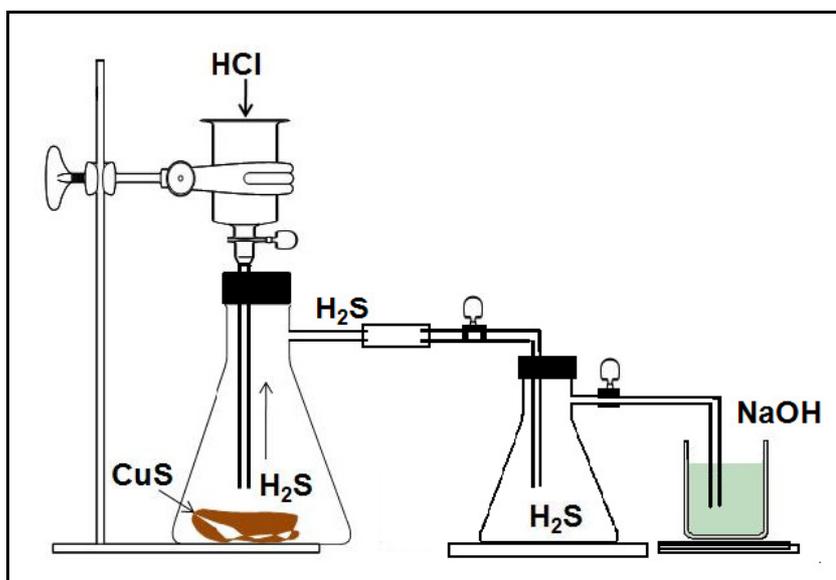


Figura 111: Esquema laboratorial para preparação de CuCl_2 e H_2S

b) Preparação de cobre eletrolítico e cloro

A solução de cloreto cúprico (CuCl_2) produzida, anteriormente, é vertida para um bécher e filtrada para eliminar algum sulfeto de cobre que não tenha reagido. Em seguida, a solução é colocada na célula eletrolítica apresentada na Figura 112.

A célula é composta, essencialmente, de uma câmara de acrílico com as seguintes dimensões: 20 cm de largura, 30 cm de largura e 15 cm de altura.

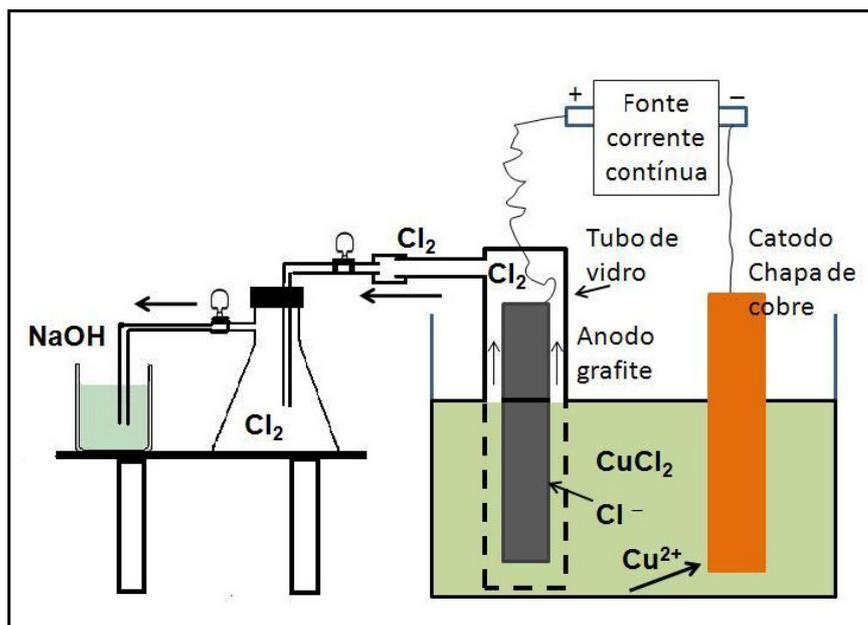
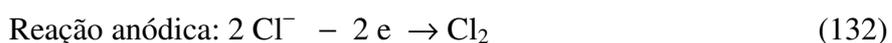


Figura 112: Esquema para produção de cloro e cobre

O anodo é representado por uma barra de grafite (polo positivo) colocada num tubo de vidro perfurado na parte submersa e na parte superior com uma saída para a produção do gás cloro (Cl_2). O catodo (polo negativo) é representado por uma fina chapa de cobre de alta pureza onde o cobre é depositado. A fonte de corrente deve ser ajustada para uma voltagem que pode variar 4 a 8 volts.

As reações envolvidas no processo são:



c) Preparação de enxofre e ácido clorídrico

O método de preparação de enxofre e ácido clorídrico consiste em unir os recipientes, contendo, respectivamente, cloro (Cl_2) e sulfeto de hidrogênio (H_2S) conforme mostra o esquema apresentado, a seguir, na Figura 113.

Na fase 1, o cloro contido no recipiente é impelido com água gotejada para o recipiente contendo H_2S onde ocorre a formação de enxofre (S) e ácido clorídrico (HCl) conforme mostra a fase 2, na Figura 114. Por medida de segurança, este experimento deve ser executado na capela com boa exaustão.

As reações envolvidas nestas fases são:



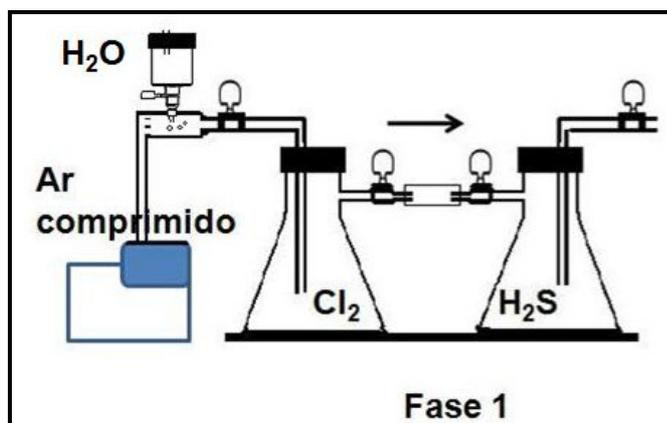
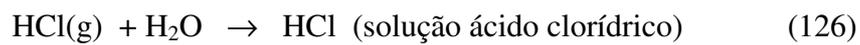


Figura 113: Experimento para geração de HCl e enxofre (fase 1)

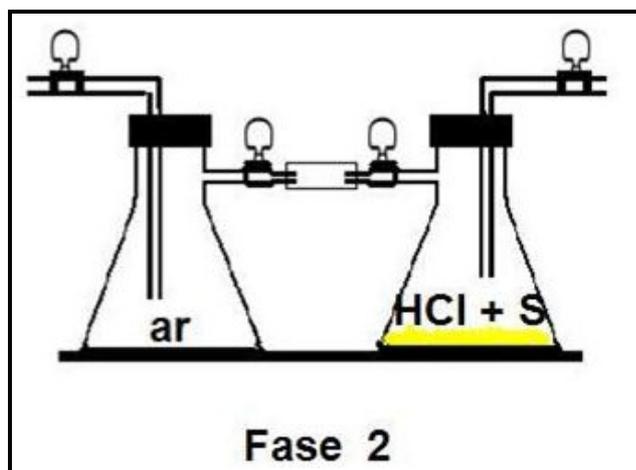


Figura 114: Experimento para geração de HCl e enxofre (fase 2).

5- RESULTADOS LABORATORIAIS

Neste capítulo são apresentados os resultados das análises dos minérios utilizados nos ensaios laboratoriais, das microscopias óticas e eletrônicas de varredura (MEV) realizadas em amostras de cobre nativo e de cobre eletrolítico, bem como o desempenho das etapas de alguns processos laboratoriais selecionados visando à produção de cobre e enxofre propostos no capítulo anterior.

5.1 ANÁLISE DOS MINÉRIOS BRUTOS CORRESPONDENTE AOS MINÉRIOS DE COBRE

As superfícies dos minerais foram analisadas com base na técnica de dispersão por fluorescência de raios X utilizando o equipamento Escalab 250 Xi, Thermo Scientific monocromático, fonte Al K Alpha cujas tabelas com os teores dos elementos determinados e os gráficos da energia de dispersão por fluorescência de raios X são apresentados a seguir.

5.1.1 Resultados da análise da superfície do mineral malaquita bruta $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$

Os resultados do teor dos elementos determinados na superfície da amostra de malaquita bruta são apresentados na Figura 115.

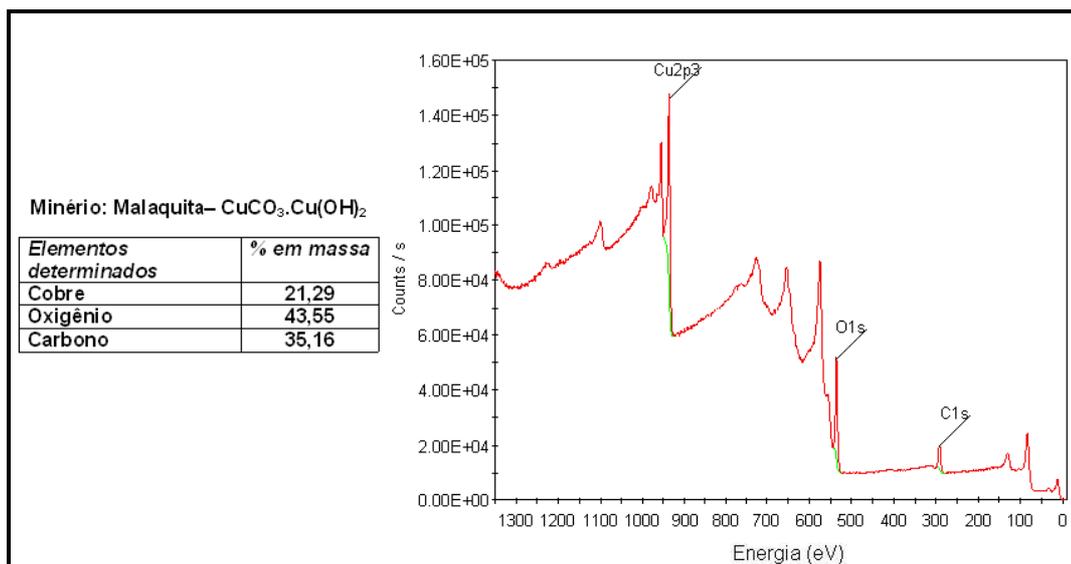


Figura 115: Resultados da superfície da amostra de malaquita.

5.1.2 Resultados da análise da superfície do mineral malaquita superfície polida $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$

Os resultados do teor dos elementos determinados na superfície da amostra de malaquita com superfície polida são apresentados na Figura 116.

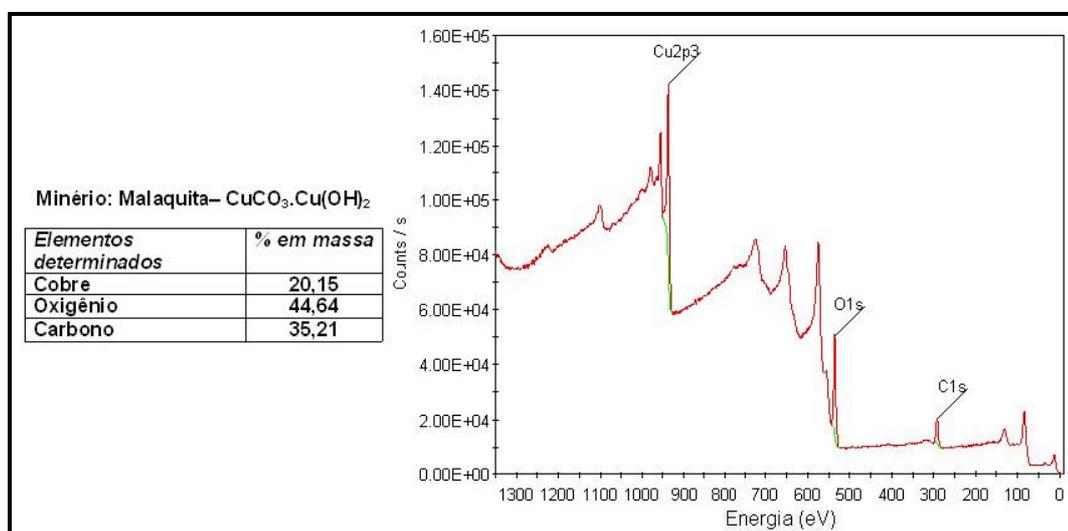


Figura 116: Resultados da superfície da amostra de malaquita.

5.1.3 Resultados da análise da superfície do mineral crisocola – CuSiO_3

Os resultados do teor dos elementos determinados na superfície da amostra de crisocola são apresentados na Figura 117.

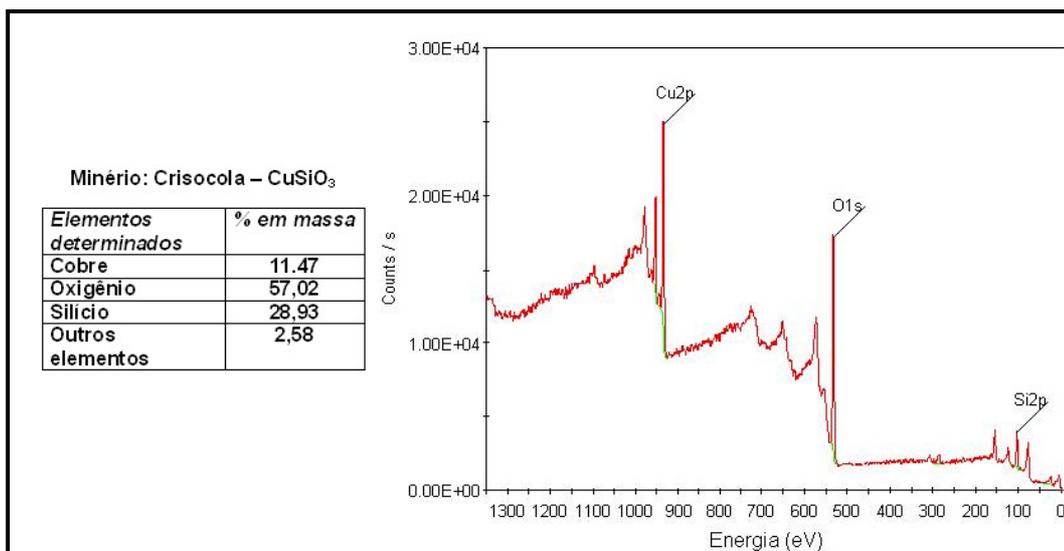


Figura 117: Resultados da superfície da amostra de crisocola.

5.1.4 Resultados da análise da superfície do mineral calcopirita – CuFeS₂

Os resultados do teor dos elementos determinados na superfície da amostra de calcopirita são apresentados na Figura 118.

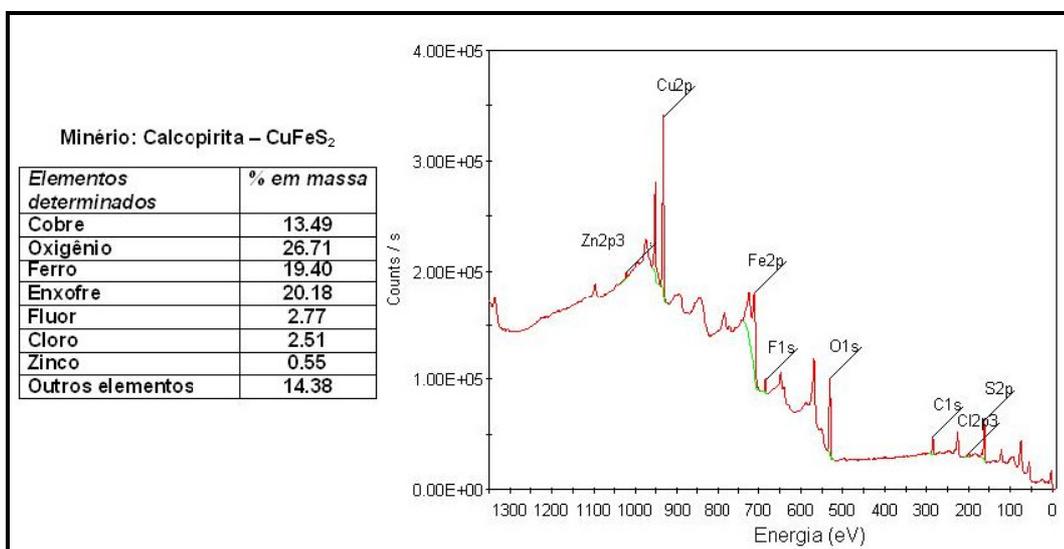


Figura 118: Resultados da superfície da amostra de calcopirita.

5.1.5 Resultados da análise da superfície do mineral calcopirita e bornita– CuFeS₂ e Cu₅FeS₄

Os resultados do teor dos elementos determinados na superfície da amostra de calcopirita são apresentados na Figura 119.

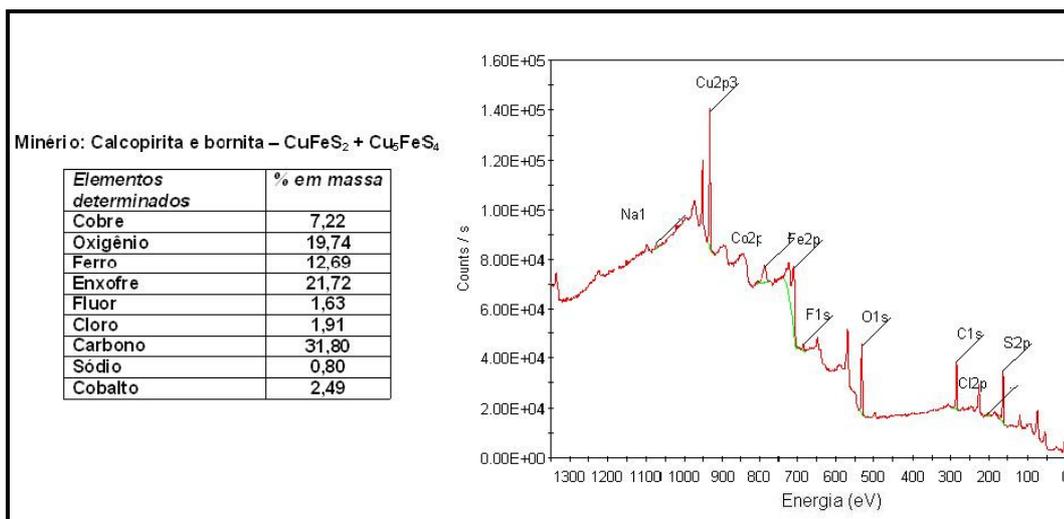


Figura 119: Resultados da superfície da amostra de calcopirita e bornita.

5.1.6 Resultados da análise da superfície do mineral azurita $\text{Cu}_2 [(\text{CO}_3)_2 (\text{OH})_2]$

Os resultados do teor dos elementos determinados na superfície da amostra de calcopirita são apresentados na Figura 120.

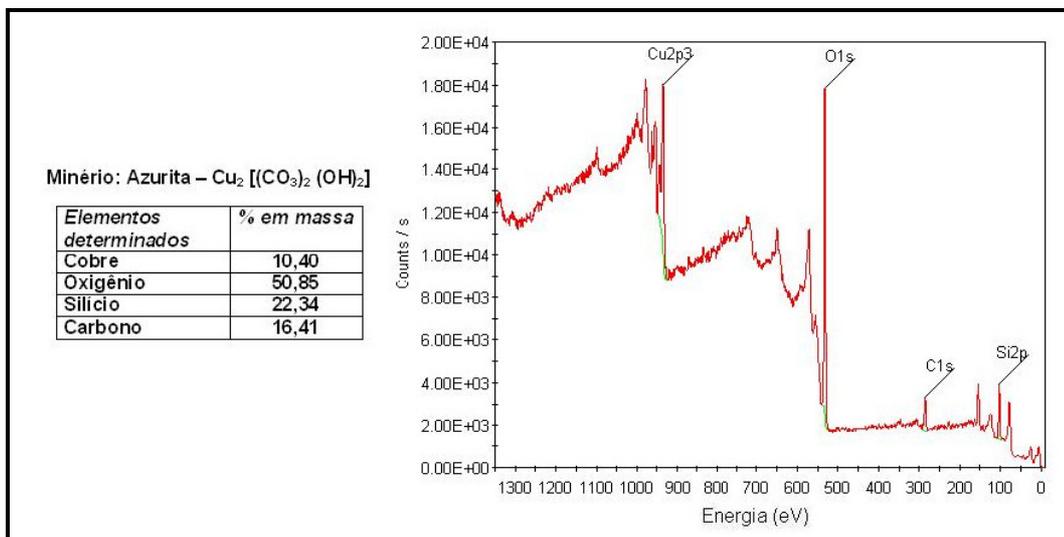


Figura 120: Resultados da superfície da amostra de azurita.

5.1.7 Avaliação final das análises de minérios brutos de cobre

a) Malaquita bruta: $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$

Na amostra do mineral malaquita, o teor de cobre determinado foi de 21,29 % o que contrasta com o valor teórico no mineral puro em cobre que é de 57,84 %, ou seja, 2,7 vezes menor. Este fato significa que o mineral possui uma grande massa inerte que vai reduzir o desempenho na recuperação do cobre.

b) Malaquita polida: $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$

Nesta amostra do mineral malaquita o teor de cobre determinado foi de 20,15 %, ou seja, 2,8 vezes menor.

c) Crisocola – CuSiO_3

Na amostra do mineral crisocola, o teor de cobre determinado foi de 11,47 % o que contrasta com o valor teórico no mineral puro em cobre que é de 45,91 %, ou seja, 4,7 vezes menor. Este fato significa que o mineral possui uma grande massa inerte, provavelmente, de SiO_2 que vai reduzir o desempenho na recuperação do cobre.

d) Calcopirita – CuFeS_2

Na amostra do mineral calcopirita, o teor de cobre determinado foi de 13,49 % o que contrasta com o valor teórico no mineral puro em cobre que é de 34,96 %, ou seja, 2,6 vezes menor. O teor de enxofre determinado foi de 20,18 % enquanto valor teórico é de 34,69 %, ou seja, ou seja 1,7 menor. Este fato significa que o mineral possui uma grande massa inerte, provavelmente, de SiO_2 que vai reduzir o desempenho na recuperação do cobre.

e) Calcopirita – CuFeS_2 e bornita – Cu_5FeS_4

Nesta amostra não foi possível determinar a relação do teor de cobre proveniente de cada minério em virtude do desconhecimento da relação percentual entre os minerais.

f) Azurita $\text{Cu}_2 [(\text{CO}_3)_2 (\text{OH})_2]$

Na amostra do mineral azurita, o teor de cobre determinado foi de 10,40 % o que contrasta com o valor teórico no mineral puro em cobre que é de 45,68 %, ou seja, 4,4 vezes menor. Este fato significa que o mineral possui uma grande massa inerte, provavelmente, de SiO_2 que vai reduzir o desempenho na recuperação do cobre.

5.2 ANÁLISES POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E MICROSCOPIA ÓTICA DE AMOSTRAS DE COBRE ELETROLÍTICO E COBRE NATIVO.

Visando uma comparação entre o cobre nativo outrora encontrado pelos artesãos há cerca de quatro mil anos a.C. e o cobre eletrolítico atual utilizado por técnicos ou metalurgistas na fabricação dos mais diversos segmentos industriais ou em objetos do cotidiano, são apresentadas, a seguir, as micrografias por microscopia eletrônica de varredura e microscopia ótica.

As amostras de cobre nativo e cobre eletrolítico foram cortadas e preparadas para avaliação superficial no microscópio eletrônico de varredura da marca PHILIPS®, modelo XL30, mediante o uso da técnica de difração de elétrons retro-espalhados (EBSD).

As amostras de cobre nativo e cobre eletrolítico foram cortadas nas dimensões aproximadamente de 15x10x4,5 mm e embutidas em resina acrílica conforme relatado no item 4.2. O estudo metalográfico foi realizado em um microscópio ótico modelo NEOPHOT 32, avaliando a superfície das amostras tratadas com reagente revelador de superfícies a base solução de alcoólica de cloreto férrico.

5.2.1 Microscopia eletrônica de varredura e análise elementar por EDX (Energia dispersiva de fluorescência de raios X) em amostra de cobre eletrolítico

As Figuras 121 e 122 apresentam a superfície metálica da amostra de cobre eletrolítico onde são identificadas apenas inclusões de óxidos de cobre e porosidades inferiores a 5 μm ocorridas durante o processo de deposição eletrolítica. As análises realizadas por EDX revelaram um cobre de alta pureza (100 %).

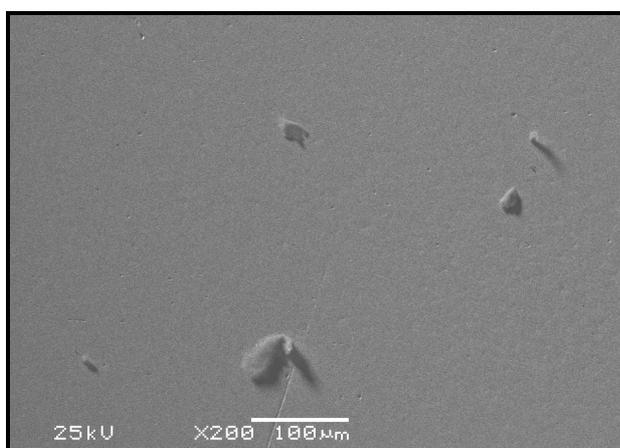
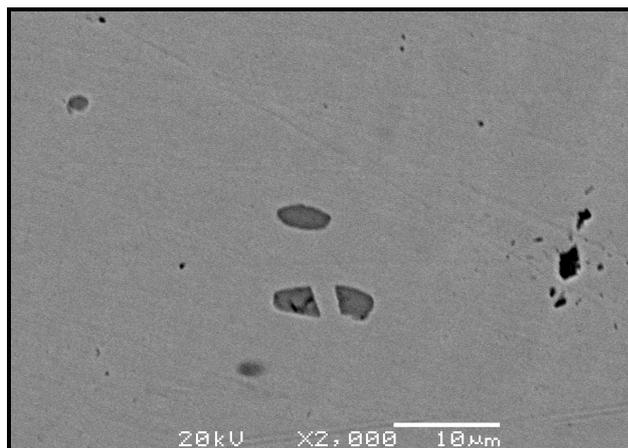


Figura 121: Microscopia eletrônica de varredura da superfície de uma amostra de cobre eletrolítico apresentando porosidades e óxidos (2000 x de aumento)



Figuras 122: Microscopia eletrônica de varredura da superfície de uma amostra de cobre eletrolítico apresentando porosidades e óxidos (2000 x de aumento)

A Figura 123, a seguir, apresenta os picos de dispersão da energia referentes a cada elemento e os teores percentais calculados dos elementos indicados na superfície do cobre (pontos 1 a 4). Nota-se que a superfície da amostra de cobre apresenta como cobre 100 % puro, enquanto os outros pontos determinados são inclusões e óxidos de cobre.

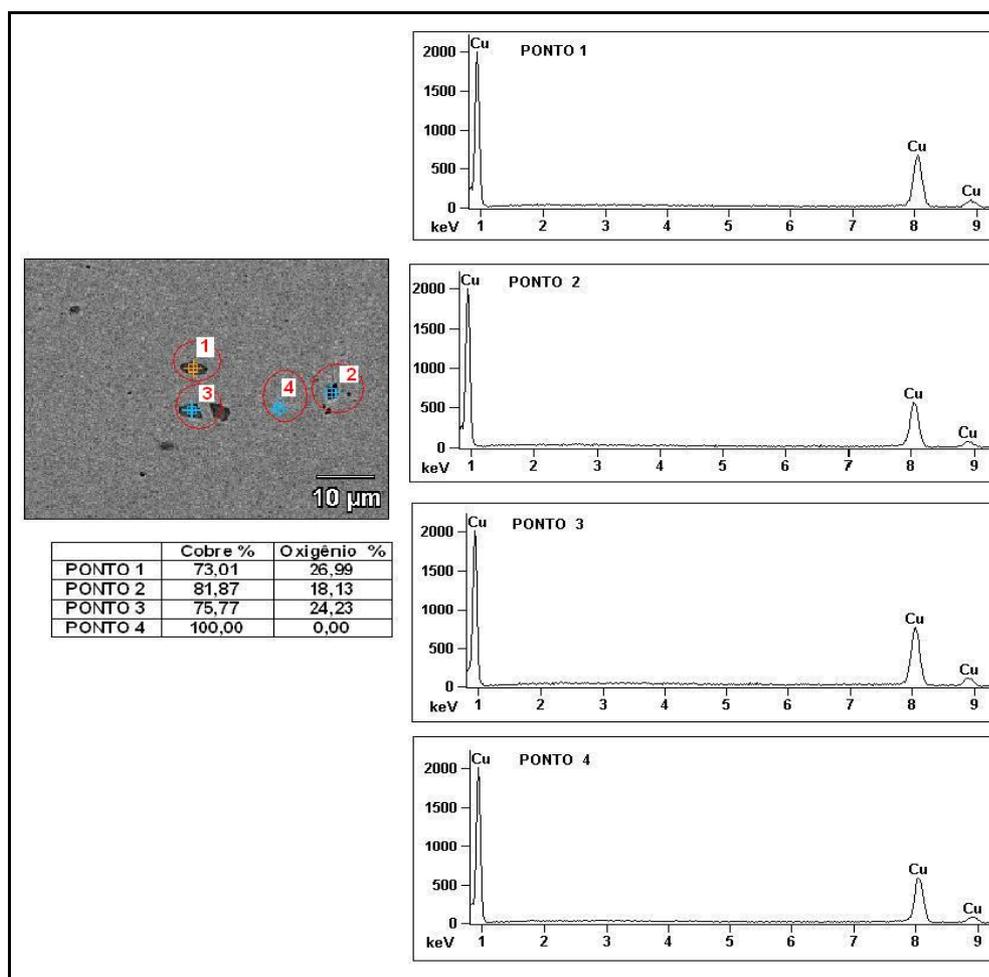
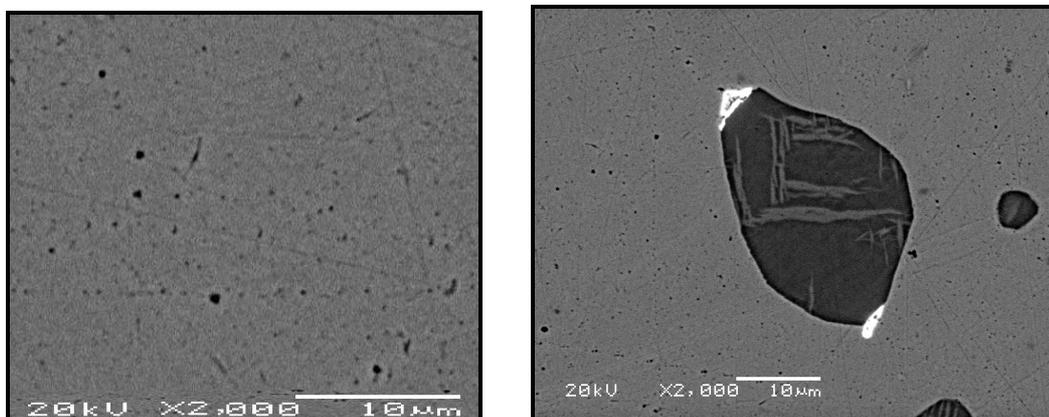


Figura 123: Determinações na superfície da amostra de cobre eletrolítico

5.2.2 Microscopia eletrônica de varredura e análise elementar por EDX (Energia dispersiva de fluorescência de raios X) em amostra de cobre nativo

A Figura 124 mostra a superfície do cobre nativo de uma maneira geral enquanto a Figura 125 apresenta um detalhe desta mesma superfície com inclusões.



Figuras 124 e 125: Microscopias eletrônicas de varredura da superfície de uma amostra de cobre nativo (2000 x de aumento).

A Figura 126 apresenta os picos de dispersão da energia referentes a cada elemento e os teores percentuais calculados dos elementos indicados na superfície do cobre (pontos 1 a 4).

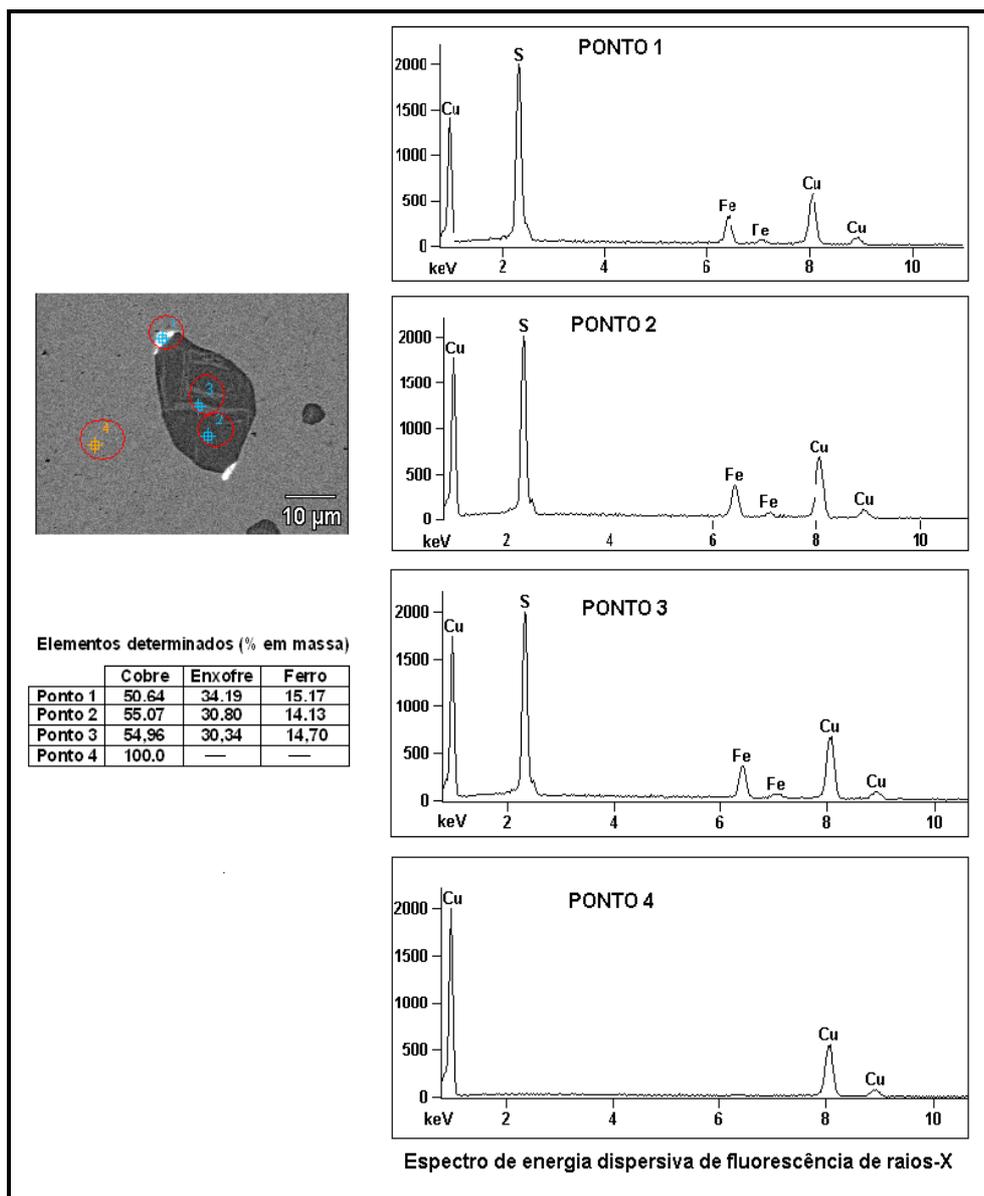
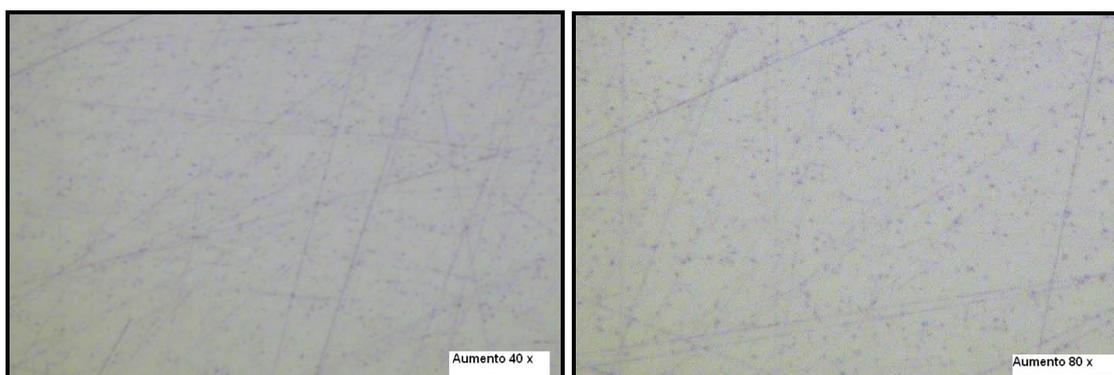


Figura 126: Determinações na superfície da amostra de cobre nativo

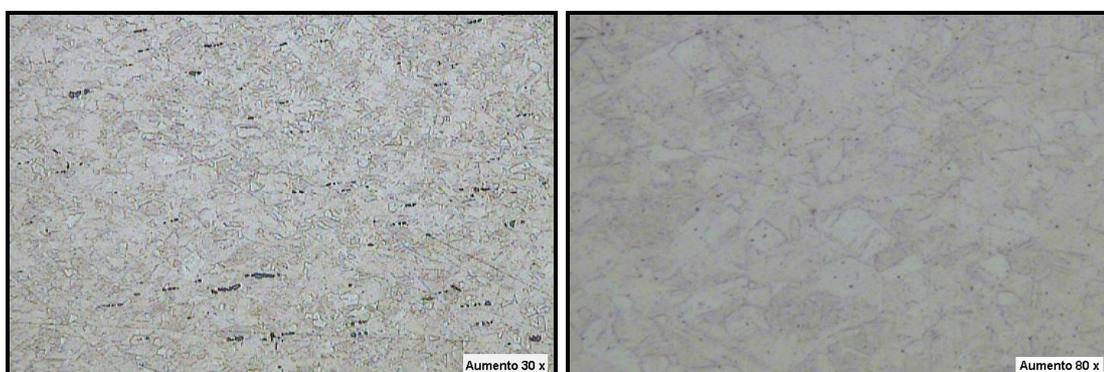
5.2.3 Microscopia ótica metalográfica de amostra de cobre eletrolítico

As Figuras 127 e 128, a seguir, apresentam a superfície metálica da amostra de cobre eletrolítico sem ataque metalográfico com 40 e 80 vezes de aumento onde são observadas porosidades na superfície do cobre.

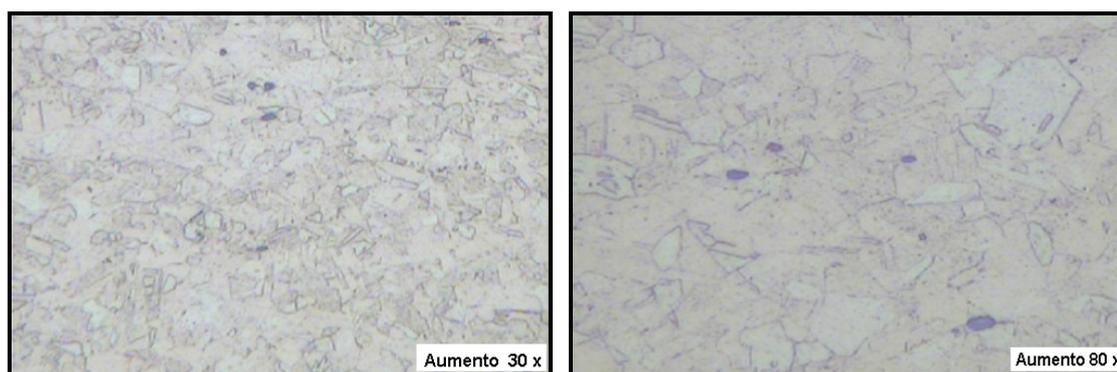


Figuras 127 e 128: Amostras sem ataque químico metalográfico

As Figuras 127 a 132 mostram a superfície metalográfica já com ataque de solução de cloreto férrico mostrando com clareza a grande quantidade porosidades.



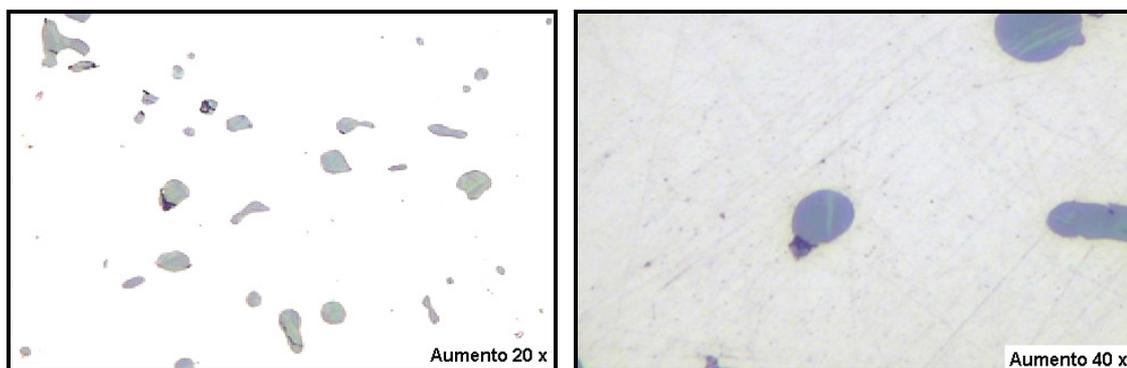
Figuras 129 e 130: Amostras com ataque químico metalográfico a base cloreto férrico diluído (0,1 g de FeCl_3 /100 mL de álcool)



Figuras 131 e 132: Amostras com ataque químico metalográfico a base cloreto férrico concentrado (1 g de FeCl_3 /100 mL de álcool).

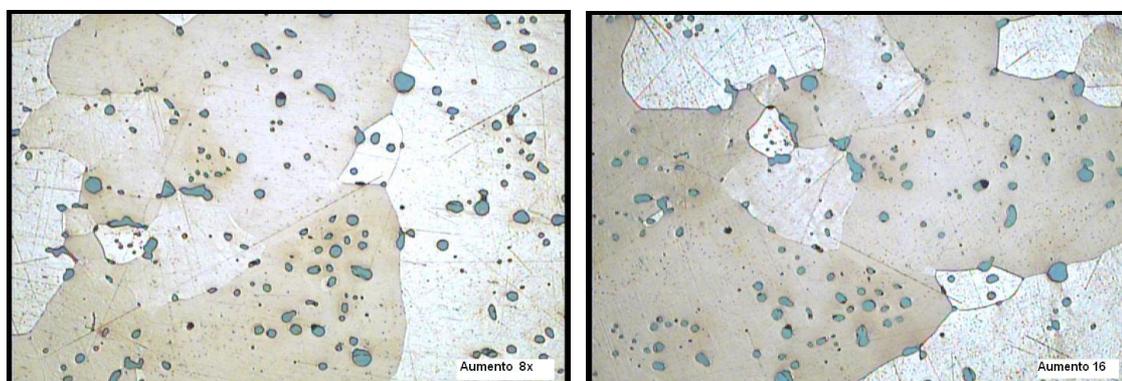
5.2.4 Microscopia ótica metalográfica de amostra de cobre nativo

As Figuras 133 e 134 apresentam a superfície metálica da amostra de cobre nativo sem ataque metalográfico com 20 e 40 vezes de aumento onde são observadas porosidades e inclusões.



Figuras 133 e 134: Amostras de cobre nativo sem ataque químico metalográfico

Já as Figuras 135 e 136 retratam a superfície metalográfica com ataque de solução de cloreto férrico mostrando, com clareza, a grande quantidade de porosidades e inclusões de óxido de ferro e enxofre.



Figuras 135 e 136: Amostras de cobre nativo com ataque químico metalográfico a base cloreto férrico concentrado (1 g de FeCl_3 /100 mL de álcool).

5.2.5 Avaliação final das amostras de cobre eletrolítico e cobre nativo

As amostras de cobre eletrolítico apresentaram alta pureza, isentas de ferro e enxofre e a superfície com poucas porosidades e pontos de oxidação localizados. Já as amostras de cobre nativo mostraram pequenas contaminações localizadas de ferro e enxofre, além de intensa porosidade e inclusões de óxidos de cobre ao longo da superfície.

5.3 AVALIAÇÃO DE DESEMPENHO DOS ENSAIOS LABORATORIAIS PARA OBTENÇÃO DE COBRE E ENXOFRE.

A seguir, são apresentados os ensaios laboratoriais visando mostrar as dificuldades que os artesãos primitivos tiveram na produção de cobre de boa qualidade, bem como, os problemas com a escorificação e os gases resultantes das reações envolvidas, além de mostrar a evolução dos processos com base nas tecnologias limpas.

5.3.1 Avaliação do processo de redução de cobre utilizando minério de cobre oxidado, óxido e silicato de cobre obtidos em laboratório.

Com base na Figura 137 faz-se uma comparação entre o cenário do artesão primitivo e o experimento mostrando como as reações de produção de cobre ocorreram naquela época.

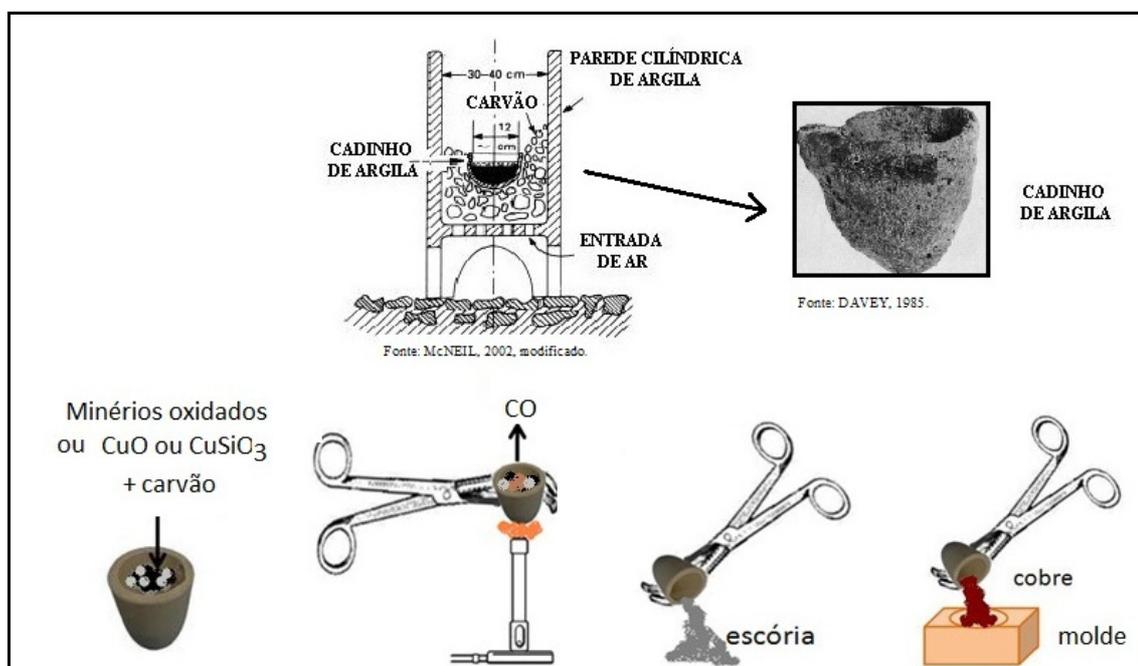
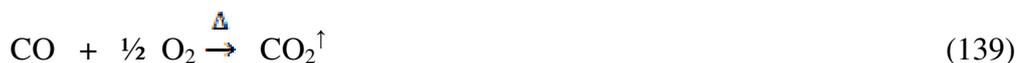


Figura 137: A produção de cobre em laboratório a partir de óxido de cobre (CuO) ou silicato de cobre (CuSiO_3).

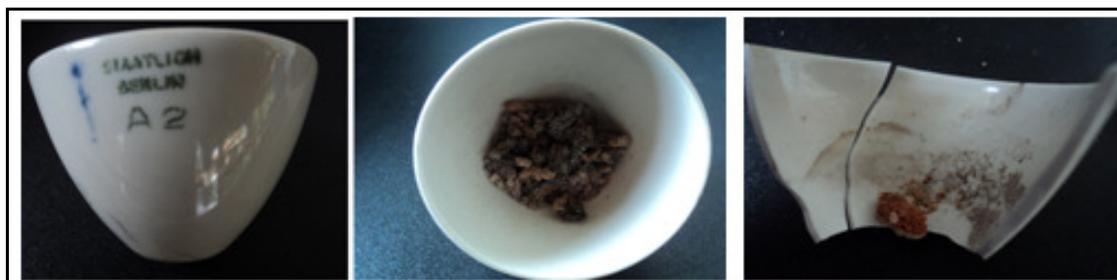
Os experimentos realizados com óxido e silicato de cobre deram bons resultados, entretanto, quando realizados com minerais moídos não foram tão satisfatórios, considerando que os percentuais de cobre nos minerais oxidados são relativamente baixos.

Nos ensaios laboratoriais realizados com óxido de cobre, hidróxido de cobre e silicato de cobre em cadinhos de cerâmica, notou-se a redução em cobre metálico pela mudança de cor dos resíduos pretos para o avermelhado. Também foram notadas as evoluções de monóxido de carbono (CO) que logo se transformavam em CO_2 . As reações envolvidas nesta ação são representadas, a seguir:



Com base no desenvolvimento laboratorial são feitas as seguintes considerações:

- As evoluções de CO e CO₂ no mundo foram iniciadas pelos artesãos utilizando os fornos primitivos na produção de cobre;
- Os resultados utilizando os minérios oxidados (malaquita e azurita) e silicatados (crisocola) não foram muito satisfatórios considerando o baixo teor de cobre nesses minérios, entretanto, ficou evidenciada a grande quantidade de escória existente nos minérios;
- Os artesãos daquela época tiveram também essas dificuldades com a grande quantidade de escória. Tal fato pode ser aceito considerando a grande quantidade de escória encontrada nos arredores dos fornos conforme relatam alguns trabalhos de pesquisas realizados em escavações nas regiões em Shiqmim, Israel (GOLDEN et al., 2001);
- Outro fato que também merece destaque é a dificuldade para escorrer o cobre líquido do cadinho de cerâmica nos experimentos laboratoriais conforme mostram, a seguir, as Figuras 138 e 139, inclusive com alguns cadinhos que racham e quebram devido ao choque térmico;
- Tal dificuldade, provavelmente, foi também sentida pelos artesãos nos cadinhos quebrados e rachados encontrados juntos as escavações em torno de fornos (HEIN et al., 2007; BEN-YOSEF, et al., 2008).



Figuras 138 e 139: Aspectos do cadinho inteiro e quebrado no experimento realizado

5.3.2 Avaliação do processo de redução de cobre utilizando minério de cobre sulfetado

O esquema apresentado na Figura 140 mostra os fornos de oxidação praticados pelos artesãos dos milênios a.C. e a obtenção de cobre realizado em experimentos laboratoriais visando identificar as reações que poderiam ocorrer naquela época.

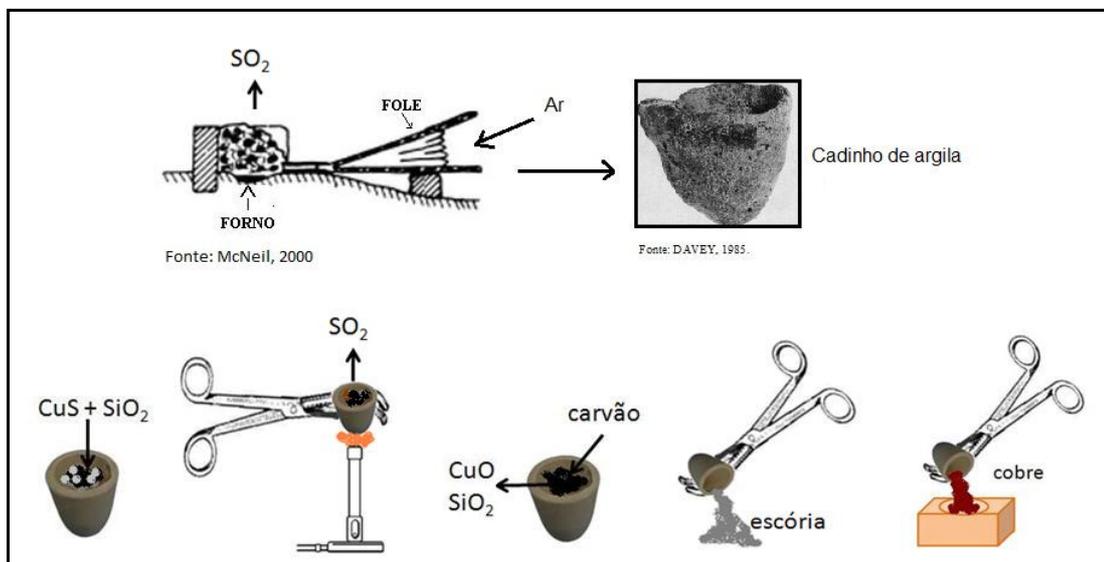
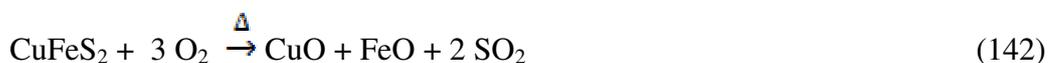


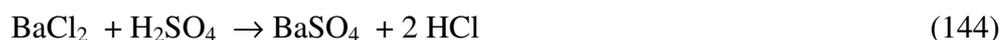
Figura 140: Esquema de obtenção de cobre a partir de sulfeto de cobre.

Nos ensaios laboratoriais realizados com sulfeto de cobre e misturas de sulfeto de cobre e sulfeto de ferro em cadinhos de cerâmica notou-se a redução em cobre metálico observada pela mudança de cor dos resíduos pretos para o avermelhado, segundo as reações apresentadas, a seguir;



Também foram identificadas nos ensaios laboratoriais as evoluções de dióxido de enxofre (SO_2) pelo recolhimento em tubo de ensaio e identificado pela adição de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e cloreto de bário pela formação de um precipitado branco de sulfato de bário (BaSO_4) conforme mostra a Figura 141.

As reações envolvidas nesta ação são representadas, a seguir:



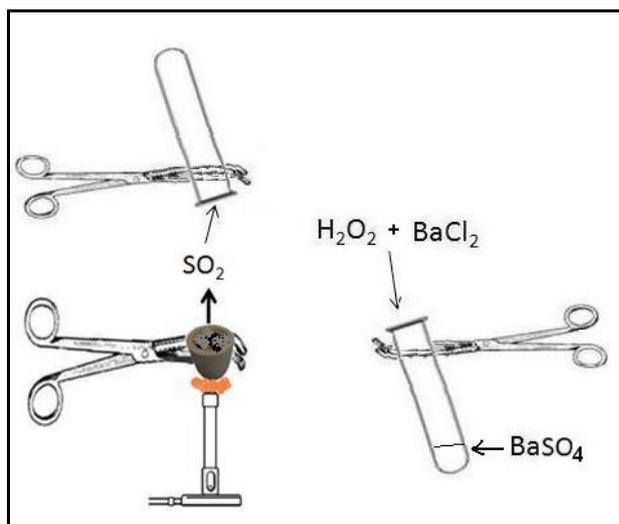


Figura 141: Esquema de laboratório de identificação de dióxido de enxofre.

Com base nos ensaios laboratoriais podem ser feitas as seguintes considerações:

- As evoluções de SO_2 no mundo por obra do homem, bem como as precipitações ácidas (chuvas ácidas) foram iniciadas pelos artesãos utilizando os fornos primitivos na produção de cobre quando passaram a usar os minerais sulfetados como a covelita, calcopirita, bornita, etc.;
- A injeção de ar e o uso de minérios sulfetados praticados pelos artesãos foram, sem dúvida, uma novidade no processamento de cobre;
- Os resultados laboratoriais utilizando os minérios sulfetados como calcopirita e bornita não foram muito satisfatórios considerando o baixo teor de cobre nesses minérios. Entretanto, ficou evidenciada a grande quantidade de escória existente nos minérios. O uso de CuS produzido no laboratório foi muito satisfatório.

5.3.3 Avaliação do processo industrial de redução de cobre utilizando minério de cobre sulfetado.

A ideia nesta avaliação é mostrar como as reações químicas podem ocorrer na fase laboratorial visando a comparação com o processo industrial tradicional conforme apresenta a Figura 142.

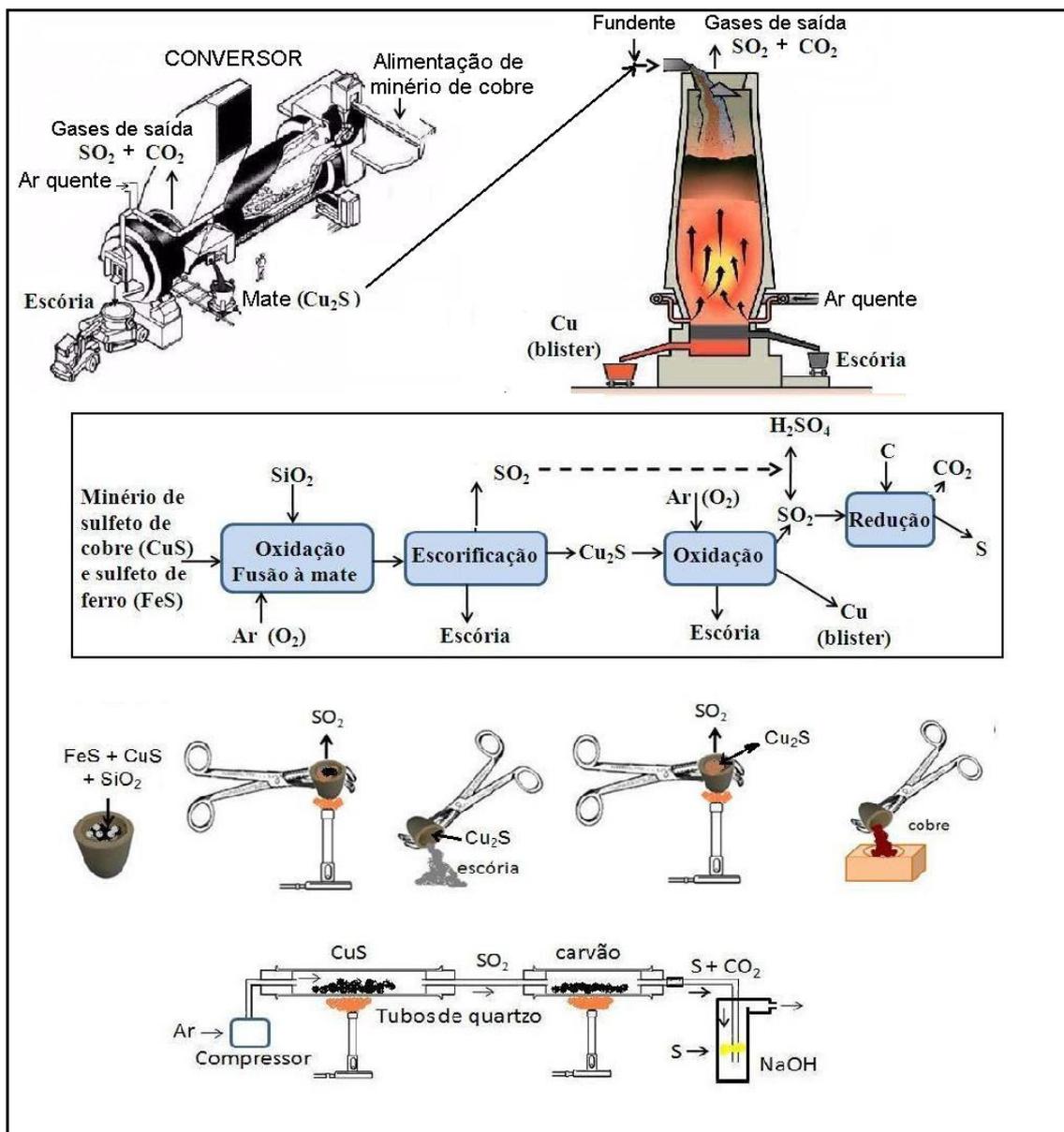


Figura 142: Esquema de obtenção industrial e laboratorial de cobre e enxofre

Com base nos ensaios laboratoriais são feitas as seguintes considerações:

- Os ensaios laboratoriais foram realizados em duas partes. A primeira representando a produção de cobre e a segunda a produção de enxofre;
- No processamento industrial relatado anteriormente no Capítulo 2, o enxofre produzido sob a forma de SO₂, geralmente, é transformado diretamente em ácido sulfúrico, embora algumas unidades ainda produzam enxofre;
- Neste processamento industrial a formação de uma mistura fundida, denominada de mate (Cu₂S), é estimulada pela quantidade de FeS existente no minério favorecendo, assim, a escorificação e conseqüentemente beneficiando o enriquecimento de cobre, segundo as reações apresentadas, a seguir:



- A produção de cobre obtida no conversor de mate (Cu_2S) e a obtenção de enxofre são representadas pelas reações:



- Na primeira fase do laboratório, a mistura de CuS , FeS e areia (SiO_2) colocada no cadinho com aquecimento direto ao rubro proporcionou a formação do Cu_2S e a evolução de SO_2 . Em seguida procedeu-se a escorificação na forma de remover o $\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ sobrenadante. Finalmente o cobre líquido formado foi vertido para para o molde;
- Foi verificado, por análise química, que o cobre formado possui contaminações de ferro, ou seja, na escorificação é difícil a separação da escória líquida do cobre líquido, o mesmo também ocorre na produção industrial do cobre também denominado de cobre blíster;
- Na produção de enxofre elementar em laboratório foram utilizados dois tubos de quartzo, o primeiro para oxidar o CuS a SO_2 e o segundo contendo um leito de carvão (C) para reduzir o SO_2 a enxofre segundo as reações, a seguir:



- Nesta experiência laboratorial, a injeção de ar foi introduzida através de um microcompressor para garantir a formação de SO_2 , embora o excesso de ar possa reduzir o desempenho no processo de transformação do SO_2 a enxofre. Por outro lado, caso o monóxido de carbono (CO) seja formado nessa reação, o oxigênio presente poderá promovê-lo a CO_2 ;
- Para verificar visualmente a formação de enxofre, que sobrenada na solução, foi colocado um frasco borbulhador com solução de NaOH visando a absorção de CO_2 e SO_2 caso haja oxidação do enxofre conforme o esquema apresentado na Figura 143 e baseado nas seguintes reações:

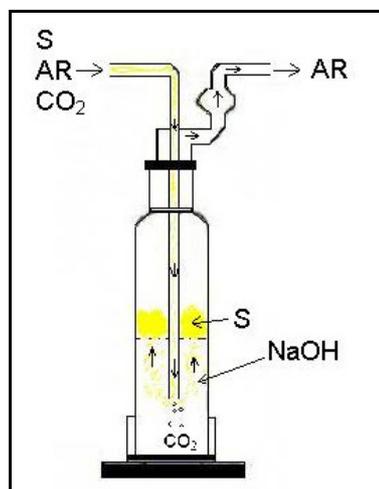
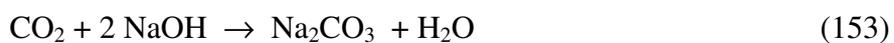


Figura 143: Esquema de absorção de SO_2 , CO_2 e enxofre

5.3.4 Avaliação do processo de produção de cobre e enxofre baseado em tecnologia limpa

Visando mostrar que este processo proposto, baseado nas tecnologias limpas, para obtenção de cobre e enxofre a partir de sulfeto de cobre, conforme apresentado na Figura 144, possui condições e possibilidades de confrontar às tecnologias tradicionais em nível de laboratório, foram usadas as substâncias puras de sulfeto de cobre (CuS) e sulfeto ferroso (FeS), misturas estequiométricas das substâncias CuS e FeS representado o mineral CuFeS_2 (calcopirita) e o próprio mineral calcopirita.

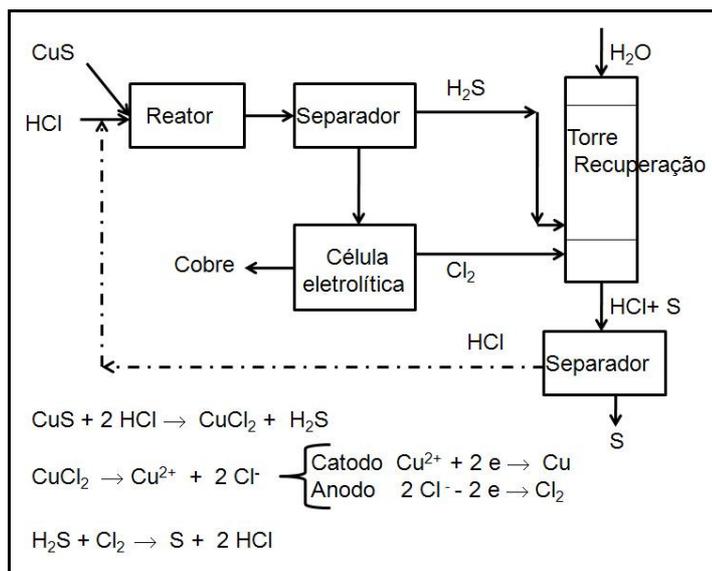


Figura 144: Esquema de produção de cobre e enxofre

Os ensaios laboratoriais foram realizados em três fases. A primeira representando a dissolução com ácido clorídrico do sulfeto de cobre formando o cloreto de cobre e liberando sulfeto de hidrogênio. A segunda fase é representada pela eletrólise do cloreto de cobre formando cloro e cobre e, finalmente, a terceira fase é representada pela reação entre o cloro e o sulfeto de hidrogênio formando o enxofre e o cloreto de hidrogênio.

Na primeira fase dos ensaios laboratoriais são feitas as seguintes considerações:

- Tomando por base o esquema da Figura 145, a primeira fase constou da reação direta de ácido clorídrico 3 mols/L com três amostras de sulfeto, assim determinados: a) sulfeto de cobre preparado em laboratório; b) mistura estequiométrica de sulfeto de cobre e sulfeto de ferro (CuFeS_2) preparado em laboratório; c) minério bruto de calcopirita contendo 13,49 % em cobre.

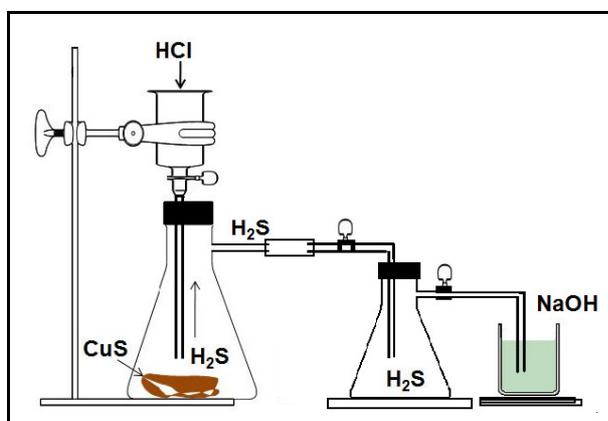
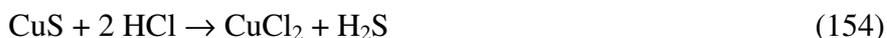


Figura 145: Esquema de preparação de cloreto cúprico e sulfeto de hidrogênio

- As amostras de sulfeto de cobre foram normalmente dissolvidas com ácido clorídrico 3N, mantendo a temperatura na faixa de 50-60°C segundo a reação, a seguir:



- Com as amostras da mistura de sulfeto de cobre e sulfeto de ferro o ataque químico mostrou que o aumento da concentração de ácido clorídrico para 5N promove a melhor dissolução e elevada evolução de sulfeto de hidrogênio segundo a reação apresentada, a seguir:



- As amostras de calcopirita (CuFeS_2), tendo em média 13,49 % em cobre, foram trituradas para melhorar o ataque químico, contudo a dissolução com ácido clorídrico foi mais lenta necessitando de aquecimento e maior concentração de ácido. Com o fato de o mineral conter sílica, a dissolução tornou-se mais difícil. A dissolução teve melhor desempenho com adição de fluoreto ácido de amônia (NH_4HF_2), pois a formação de HF *in situ* solubilizou a sílica presente no minério. Entretanto, o recipiente de vidro teve que ser mudado para plástico considerando que o HF formado reage também com o vidro. As reações envolvidas no processo são apresentadas, a seguir:



- A solução de cloreto cúprico é evaporada para eliminar o excesso de ácido e, posteriormente, filtrada para eliminar os resíduos que não foram dissolvidos pelo ácido clorídrico;
- O H_2S formado é absorvido em solução de hidróxido de sódio, pois não é objetivo sua utilização nesta etapa do processo.

Na segunda fase do processo de laboratório são feitas as seguintes considerações:

- A solução de cloreto cúprico (CuCl_2) é colocada na célula eletrolítica apresentada na Figura 146 e 147, constando, essencialmente, de um anodo de platina inserido

num tubo de material plástico e o catodo é uma barra de cobre. O catodo é ligado ao polo negativo e o anodo ao polo positivo de uma fonte de corrente contínua;

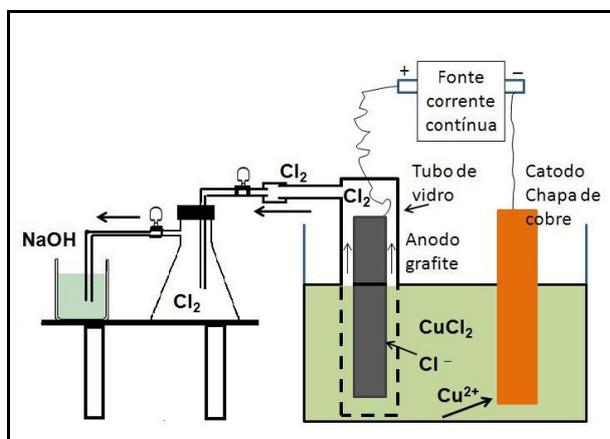


Figura 146: Esquema da célula eletrolítica

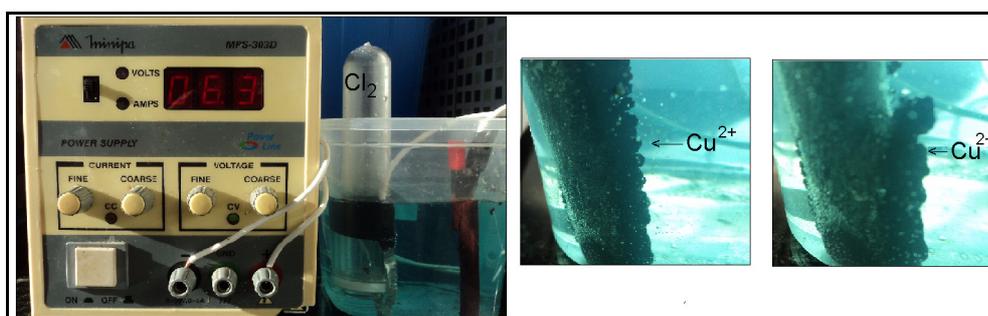
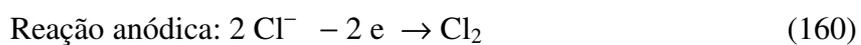
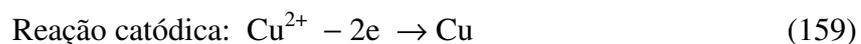


Figura 147: Eletrodeposição do cobre e evolução de gás cloro

- O CuCl_2 se dissocia em íons Cu^{2+} e Cl^- e a migração dos mesmos, respectivamente, para o catodo e anodo, sendo representada pelas reações:



- O cobre, dependendo da corrente e da voltagem aplicadas à eletrodeposição, se apresenta bem aderente à superfície metálica sob a forma granulosa conforme mostra, a seguir, a Figura 148;

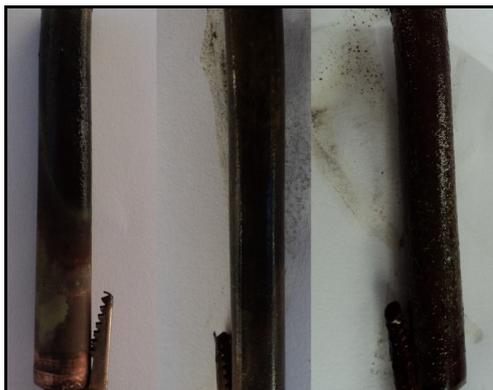


Figura 148: Aspectos da deposição de cobre no catodo

- O cloro (Cl_2) na forma gasosa é recolhido em frasco de material plástico para uma posterior reação com H_2S ;

Na terceira fase do processo de laboratório são feitas as seguintes considerações:

- O H_2S e o Cl_2 estocados nos frascos nas operações anteriores são colocados em contato conforme mostra o esquema apresentado na Figura 149. Os frascos são conectados e através de um minicompressor de ar acoplado ao frasco de cloro, o mesmo é injetado no frasco contendo H_2S .

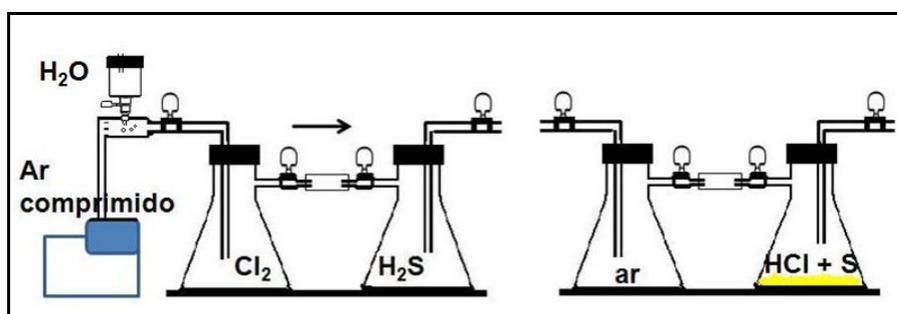


Figura 149: Experimentos para produção de HCl e S

- A reação entre o cloro e o sulfeto de hidrogênio é imediata com a formação de enxofre e cloreto de hidrogênio. A injeção de água promove a formação de ácido clorídrico conforme mostram as reações apresentadas, a seguir:



- O enxofre obtido nesse processo é de altíssima pureza quando comparado aos processos pirometalúrgicos.

6 CONSIDERAÇÕES E DISCUSSÕES FINAIS

A escolha do cobre e suas correlações como tema de tese foi motivada por entender que esse metal começa num cenário, há cerca de sete mil anos atrás, quando um artesão confeccionou objetos de seu uso pessoal utilizando o mineral cobre nativo existente naquela época. A obtenção do cobre vem ao longo do tempo, perpassando pelos minerais cobre nativo, oxidados e sulfetados com base nos aperfeiçoamentos das tecnologias que aprendeu com os primeiros artesãos, principalmente, a pirometalurgia que ainda hoje é responsável por cerca de 70 % da produção de cobre.

O cobre também foi eleito por ser um metal que está associado aos conceitos de materiais utilizados em vários segmentos da Engenharia, ou seja, funciona como um fio condutor que liga a sociedade aos bens de consumo.

Esta escolha também está suportada no atrelamento do cobre ao enxofre existente nos seus minerais que, conseqüentemente, geram grande quantidade de SO_2 , H_2S e CO_2 podendo ser base para a visão crítica e comparativa entre os processos vulcânicos conduzidos pela natureza e a poluição e os acidentes industriais gerados pelos grandes complexos industriais.

A opção por este tema propícia, igualmente, o desenvolvimento de uma tecnologia limpa com base em experimentos laboratoriais que visa suprimir o uso do carvão gerador de altas temperaturas e CO_2 objetivando a produção de enxofre e cobre de alta pureza, ou seja, um processo que vem ao encontro dos eventos que proporcionam um meio ambiente sustentável.

Finalmente, o tema conduz à discussão do ensino da disciplina de processos químicos considerando todos os parâmetros avaliados anteriormente e mostrando a necessidade do entendimento e entrelaçamento educacional que relacione os experimentos laboratoriais aos processos tradicionais e às tecnologias limpas.

As considerações e as discussões referentes aos temas tratados anteriormente são apresentadas a seguir.

6.1 A PRODUÇÃO DE COBRE ATRAVÉS DOS TEMPOS

Conforme apresentado no capítulo 2, a produção de cobre se inicia há cerca de sete mil anos atrás quando os primeiros artesãos começaram a desenvolver os fornos primitivos e conseqüentemente a produção dos primeiros artefatos de cobre confeccionados com minerais de cobre nativo.

Como educadora é possível voltar ao tempo, observar e procurar entender o imaginário dos artesãos catadores de minérios e dos artesãos metalurgistas produzindo o cobre líquido naquele momento longínquo conforme mostram os desenhos apresentados na Figura 150 e comparar com o fio de cobre dando inumeráveis voltas em torno do mundo atual e também vislumbrar como o cobre, ainda como metal, pode se aventurar num futuro ainda distante.

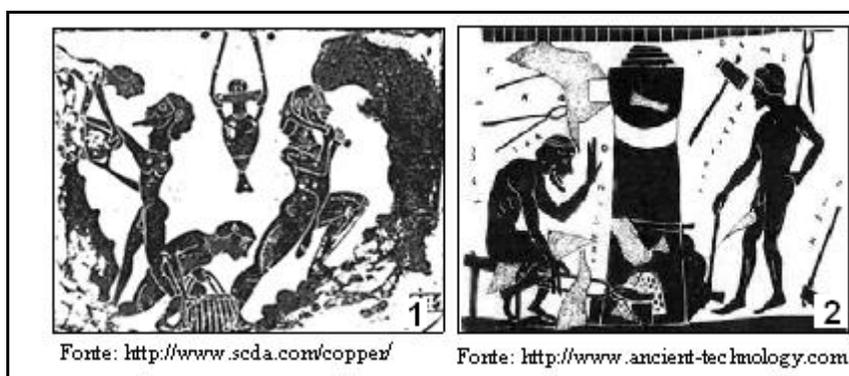


Figura 150: Desenhos: (1) – Escavações na Suméria e Mesopotâmia (3000 a.C.); (2) Fundição de metais na Grécia (2500 a.C.).

Pesquisas realizadas por Honga e colaboradores (1996) relatam que a produção de cobre no Período Romano de 350 a.C até 400 d.C foi estimada em cerca de 4 a 5 milhões de toneladas, o que corresponde a 7.000 a 15.000 t/ano conforme mostra a Tabela 13, a seguir.

Tabela 13: Produção estimada no Período Romano de 350 a.C. a 400 d.C.

Período	Produção de cobre (t/ano)
350 a.C – 250 a.C.	1.900
250 – 150 a.C.	4.500
150 – 50 a.C.	7.500
50 a.C. – 100 d.C.	15.000
100 d.C. – 200 d.C	7.500
200 d.C. – 300 d.C	2.300
300 d.C. – 400 d.C	1.900

Fonte: Honga et. al., 1996

Ainda, segundo Honga e colaboradores (1996), ao considerar que os fornos daquela época eram abertos à atmosfera e não tinham nenhum sistema de remoção de gases foi estimada a perda de cobre em cerca de 1,7 milhões de toneladas.

Ainda como educadora é possível novamente voltar ao tempo e contabilizar a grande massa de CO₂, SO₂ e metais tóxicos associados aos minérios, como o arsênio, que foi e até hoje está sendo lançado, dia-após-dia, no meio ambiente com base no cenário de mais de três milênios atrás.

O arsênio pode ser identificado como metal tóxico associado aos minérios sulfetados de cobre. Atualmente, segundo a Agência Internacional de Pesquisa para o Cancer (IARC, 2004), o arsênio é um dos mais importantes poluentes, tanto do ponto de vista ambiental como ocupacional no desenvolvimento de doenças cancerígenas.

Nesse cenário, as indústrias de fundição e a pirometalurgia do cobre são as principais responsáveis por essas doenças. Trabalhos realizados por Xi e et al. (2011) na avaliação ocupacional de operários de uma fundição de cobre e outra de aço na China, com base em análises de urina, mostraram que os trabalhadores da fundição de cobre estão mais expostos às contaminações de arsênio do que os trabalhadores da siderurgia.

Para voltar no tempo, e tomando por base as considerações anteriores, é importante ressaltar as pesquisas arqueológicas realizadas por Golden et al.(2001) nas escavações em Shiquim (Israel) onde foram encontrados objetos de cobre contendo arsênio.

As pesquisas arqueológicas realizadas por Souza et al. (2004) também encontraram inúmeros objetos de cobre com elevado teor de arsênio, pertencentes ao período Calcolítico

(3.000 a.C.), nas escavações realizadas no Penedo de Lexim, Portugal, conforme mostra a Figura 152.

Quadro 1. Resultados da análise elementar por EDXRF de artefactos metálicos da "coleção antiga" do Penedo do Lexim (valores em %).								
N.º inventário	Descrição	Cu	As	Pb	Sb	Fe	Ni	
IGN017.00632	Punção	99,1	0,65	n.d.	n.d.	0,22	n.d.	
IGN017.00633	Cinzel	97,9	0,87	n.d.	n.d.	1,22	n.d.	
IGN017.00634	Serra	99,0	0,92	n.d.	n.d.	<0,1	n.d.	
IGN017.00635	Punção	99,1	0,66	n.d.	n.d.	0,24	n.d.	
IGN017.00636	Serra	98,6	1,15	n.d.	n.d.	0,21	n.d.	
n.d. - não detectado								
Quadro 2. Resultados da análise elementar por EDXRF de artefactos metálicos recolhidos durante as escavações de 1998 a 2000 no Penedo do Lexim (valores em %).								
N.º inventário	Contexto	Descrição	Cu	As	Pb	Sb	Fe	Ni
IGN.017.05566	UE 8	Punção	94,0	n.d.	n.d.	n.d.	6,02	n.d.
IGN.017.05568	UE 8	Punção	91,5	2,43	n.d.	n.d.	6,11	n.d.
IGN.017.05569	UE 8	Cinzel	93,3	0,85	n.d.	<0,20	5,80	n.d.
IGN.017.05736	UE 9	Punção	94,4	2,99	n.d.	n.d.	2,60	n.d.
IGN.017.06508	UE 8	Punção	98,9	n.d.	n.d.	n.d.	0,96	<0,44
IGN.017.10581	UE 9	Lâmina	98,8	0,87	n.d.	n.d.	<0,1	n.d.
n.d. - não detectado								

Fonte: Souza e et al., 2004

Figura 151: Resultados de análises de objetos de cobre da Era Calcolítica (3000 a.C)

Desta forma, voltando ao passado, pode-se admitir que as metalurgias de cobre primitivas eram grandes geradoras de doenças por contaminação do arsênio proveniente da redução dos minérios de cobre contaminados por minerais arseniosos conforme mostra, a seguir, as reações de oxidação e redução de minério de arsênio (As_2S_3).



Tais fatos confirmam que os artesãos já começavam a praticar a metalurgia com sulfetos de cobre, considerando que o arsênio está associado às minerações de cobre sulfetados, enquanto o mineral de cobre nativo não é comum à associação com arsênio.

Visando consubstanciar este fato foram realizadas várias análises químicas e microscópicas em amostras de cobre nativo (Capítulo 5) onde não foi detectada a presença de arsênio nessas amostras conforme mostram os gráficos e as tabelas na Figura 151. Geralmente, o cobre nativo é constituído de cobre de alta pureza, embora, notam-se pequenas inclusões inferiores a 50 μm constituídas de ferro e enxofre.

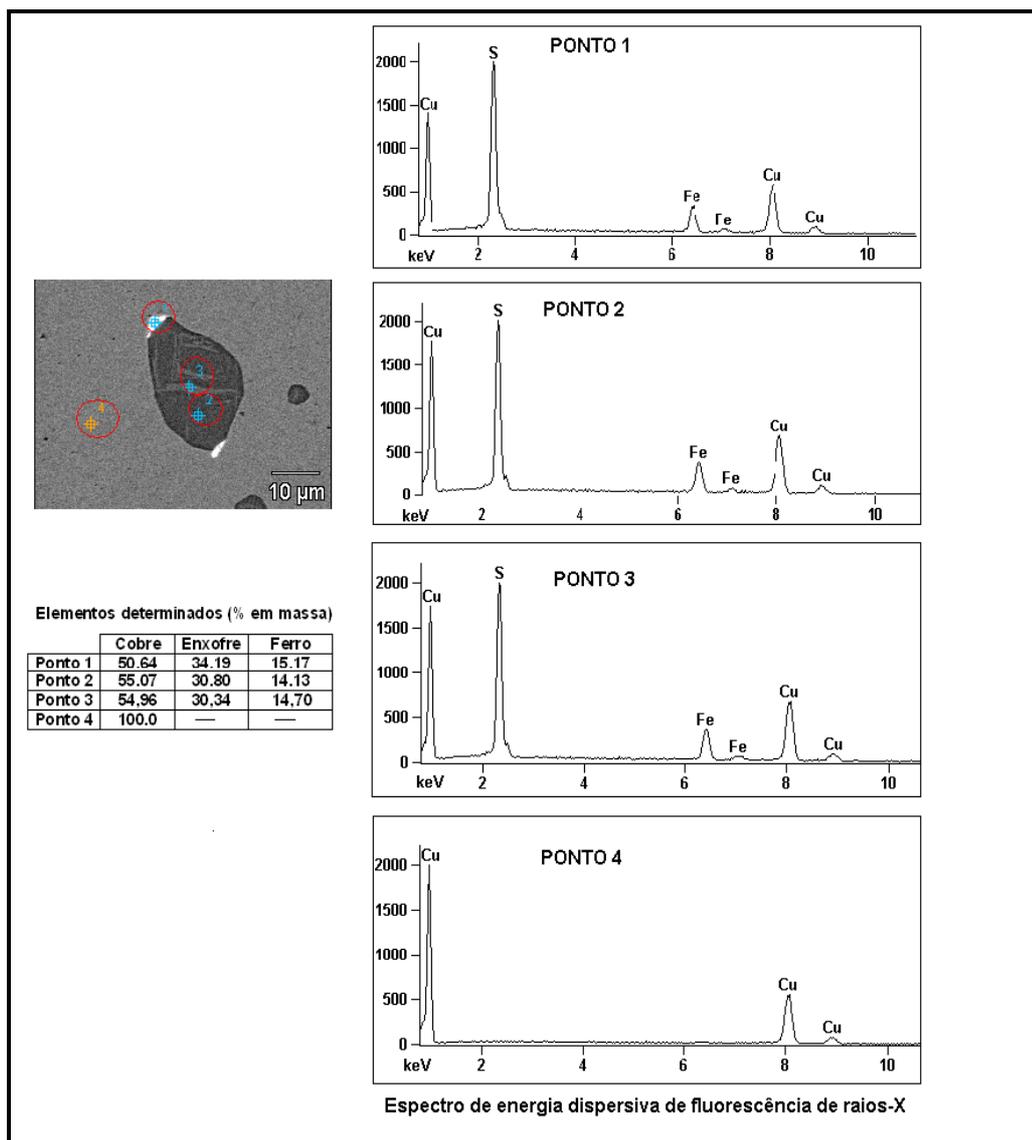


Figura 152: Análise de amostra de cobre nativo por fluorescência de raios x

Nestes últimos 20 anos foram publicados vários trabalhos sobre as contaminações provocadas pelo arsênio no meio ambiente. A exposição humana ao arsênio, sob forma de arsenitos ou arsenatos é determinada em nanograma¹² por metro cúbico de ar (ng/m^3), que variam de 0,4 a $30 \text{ ng}/\text{m}^3$ e a média é estimada em $6 \text{ ng}/\text{m}^3$ (WHO, 1996).

Níveis de arsênio típicos para a região européia, atualmente, são citados como sendo entre $0,2$ e $1,5 \text{ ng}/\text{m}^3$ em áreas rurais, $0,5$ a $3 \text{ ng}/\text{m}^3$ em áreas urbanas e não mais de $50 \text{ ng}/\text{m}^3$ em áreas industriais, embora seja possível encontrar valores mais altos em regiões localizadas em intensas atividades poluidoras (EC, 2006).

A seguir, são ressaltadas algumas pesquisas relacionadas à produção de cobre com base na pirometalurgia.

¹² Nanograma (ng) – é uma unidade de massa equivalente: $1 \text{ ng} = 10^{-3} \mu\text{g} = 10^{-9} \text{ g} = 10^{-12} \text{ kg}$.

Trabalhos de pesquisa realizados Serbula et al. (2010) nas cercanias da cidade de Bor, na Sérvia, no período de 2003 a 2008, relataram um elevado nível de concentração de arsênio em partículas em suspensão originárias da produção industrial, predominantemente, oriundas da produção de cobre por pirometalurgia obtido a partir de minérios sulfetados (CuS, Cu₂S, CuFeS₂). Geralmente esses minérios estão associados aos minerais com arsênio.

A produção industrial de cobre, iniciada em 1906, produz, atualmente, cerca de 35.000 toneladas anuais. O enxofre associado ao minério é transformado em ácido sulfúrico. Os valores médios aceitáveis de arsênio no ar são de 6 ng/m³ e chegaram em algumas regiões urbano-industriais a 90 ng/m³, ou seja, 15 vezes mais elevada. Algumas amostras isoladas apresentaram valores altíssimos como de 323 ng/m³, ou seja, 50 vezes o valor aceitável.

Os valores altos e constantes de arsênio no ar contribuem, em grande parte, para as doenças cancerígenas que estão sujeitas as populações urbanas próximas aos complexos industriais de produção de cobre a partir de minerais de cobre sulfetados.

Trabalhos realizados por Ettlér et al. (2012) mostram contaminações no solo, em Zambia, provavelmente, oriundas das escórias de produção de cobre pirometalúrgico a partir de minérios sulfetados. Altas concentrações de arsênio também foram encontradas em samambaias plantadas nas margens da estação de tratamento de efluentes, bem como, as análises de solos em outras regiões próximas a metalúrgica mostram solos contaminados por arsênio.

Tais pesquisas concluíram que os complexos de produção de cobre na região de Zambia são as origens e as geradoras das contaminações por arsênio (KRIBEK et al., 2010; KRIBEK et al., 2011).

Com base nos trabalhos de pesquisas realizados por Honga e colaboradores (1996) no período da Era Romana de 350 a.C. a 400 d.C. , onde a produção de cobre foi estimada em 4 a 5 milhões de toneladas, é possível também admitir que as contaminações de arsênio nesse período fossem altas, superiores a 6.000 toneladas ao considerar que a média dos teores de arsênio nos minérios sulfetados pode ser estimada da ordem de 0,001 % de As.

Diante dos fatos relatados é válido considerar que, atualmente, há um monitoramento de metais tóxicos nas atmosferas dos grandes centros urbanos e industriais, principalmente, nos países onde os controles ambientais são eficazes e constantemente atualizados. Entretanto, no inventário do planeta estes valores já estão creditados e os complexos industriais continuam a contribuir, silenciosamente, nesse aumento diário.

6.2 AS CONTAMINAÇÕES DE CO₂, SO₂, H₂S PROVOCADAS NO PLANETA

Não é justo só colocar na conta direta do homem, principalmente na conta das representações dos grandes complexos industriais, as contaminações oriundas de CO₂, SO₂, H₂S e outros gases que podem ser expelidos pelos vulcões, esses monstros sagrados que a Natureza não controla e não estão sujeitos às normas e aos contratos estabelecidos pela Sociedade.

Na visão de Brun (1995), grande parte dos fenômenos geológicos que acontece no Planeta Terra é extremamente lenta e se produz em temperaturas elevadas e pressões altíssimas como é o caso dos vulcões, portanto, é difícil reproduzir em laboratório esses eventos. Entretanto, o conhecimento ao longo dos anos associado às modelizações analógicas e digitais, bem como, as interpretações de dados geofísicos, geológicos e físico-químicos têm mostrado caminhos científicos produzindo novas orientações para as observações e para as futuras medições.

No desenvolvimento desse estudo ficou claro que grande parte das populações que habitam em rotas de dispersão das colunas de gases expelidas pelos vulcões pode, direta ou indiretamente, ser afetada com grandes transtornos e com elevado custo.

As emanações vulcânicas que ocorreram nesses últimos dez anos no Japão, Indonésia, Chile, Islândia e América Central têm lançado, principalmente, uma grande massa de CO₂ e SO₂ na atmosfera do Planeta.

Para um agravamento do problema é válido admitir que grande parte das populações que habitam as cercanias dos vulcões é pobre, pouco alfabetizada e muitas vezes os conceitos e preconceitos oriundos dos ancestrais e religiões primitivas estão atrelados e inseridos ao seu imaginário.

No entanto, a massa de 2.240 t/dia de SO₂ lançadas no período de 1999-2002 pelos vulcões ativos na América Central, segundo trabalhos de Rodriguez e colaboradores (2004), é real e muito alta. Caso seja considerado que 80 % dessa massa gasosa pode ser transformada em 3.000 t/dia de ácido sulfúrico, embora essas gotículas de ácido estejam dispersas na atmosfera, é válido admitir que as gotículas vão, em algum momento, se precipitar na forma de uma chuva ácida.

Outros agravantes que podem ser associados às populações que habitam as cercanias de um vulcão são os níveis e os tipos de contaminações que podem ocorrer nas emissões vulcânicas. Trabalhos realizados por Longo e colaboradores (2008) constataram um aumento

da prevalência de catarro, congestões nasais, respiração ofegante, bronquite e irritação nos olhos de pessoas que residem nessas áreas afetadas.

Além disso, outros pesquisadores como Pyle & Mather (2003), Delmelle et al. (2003) têm mostrado a presença de metais tóxicos que podem contaminar os recursos hídricos e arredores.

A intenção desse trabalho é também mostrar e confrontar que as populações residentes em torno de áreas industriais também estão sujeitas e expostas às contaminações semelhantes provenientes dos complexos industriais. Um dos mais famosos e mais constrangedores acidente industrial que ocorreu na sociedade tecnológica foi o de Bhopal, na Índia, onde morreram mais de 3.000 pessoas (JASANOFF, 1994). Entretanto, passado tanto tempo ainda, são inúmeros os acidentes que ocorrem nos complexos industriais conforme mostram os vários acidentes relatados nos capítulos anteriores relacionados aos gases tóxicos e corrosivos.

Não é objetivo evidenciar os acidentes que ocorrem nos complexos industriais, entretanto, é importante que os processos geradores, direta ou indiretamente, de CO_2 , SO_2 e H_2S sejam monitorados e repensados, dentro das filosofias das tecnologias limpas, de tal forma, que a emissão destes gases seja minimizada ou os mesmos sejam reutilizados como matéria-prima ou inseridos durante o processamento.

No caso específico de emissões de SO_2 e CO_2 de unidades produtores de cobre no mundo segundo trabalhos de Moskalyk & Alfantazib (2003) e Dimitrijevic e colaboradores (2009), cerca de 80% da produção de cobre é originária de minérios sulfetados de cobre e ferro mostrando, conseqüentemente, que o processo pirometalúrgico detém cerca de 65 a 70 % desta fatia global.

Para exemplificar as contaminações referentes às emissões de SO_2 na atmosfera provenientes da produção de cobre por técnicas pirometalúrgicas pode-se focalizar a região de Bor, perto de Belgrado, Sérvia, Europa (Figura 152) baseados nos trabalhos de Dimitrijevic et al. 2009 e Serbula et al (2010).

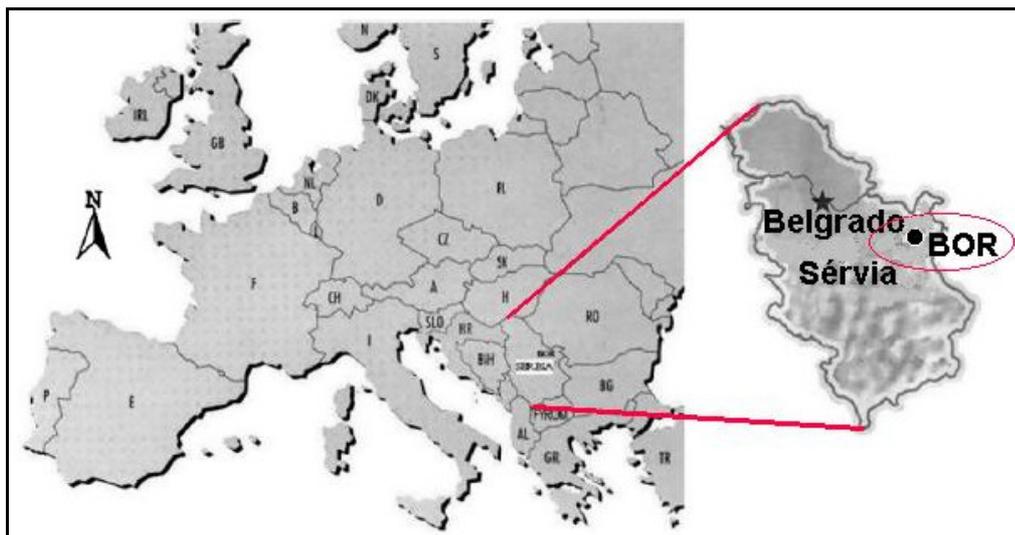


Figura 153: Localização da região de Bor, Sérvia.

Fonte: DIMITRIJEVIC et al., 2009.

Os minérios de cobre, dessa região, são sulfetados e possuem pirita (FeS_2) além de contaminações de arsênio. O complexo industrial produz cobre sob forma de anodos (cobre bruto para refino eletrolítico) e o enxofre é transformado em ácido sulfúrico. As emissões de SO_2 determinadas na região são apresentadas no gráfico da Figura 153.

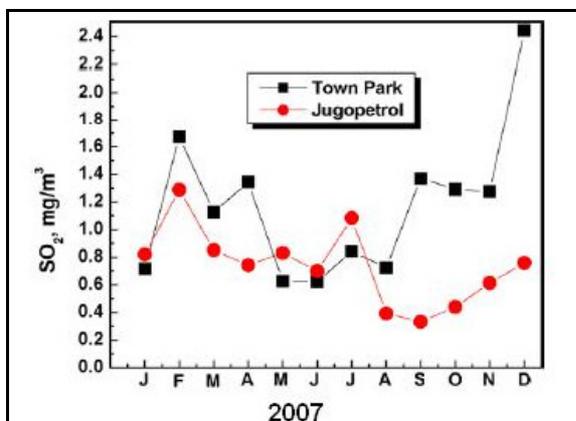


Figura 154: Emissão de SO_2 na região de Bor, Sérvia.

Fonte: DIMITRIJEVIC et al., 2009.

De acordo com os autores, a região de Bor está exposta às altas concentrações de SO_2 , conseqüentemente, trazendo inúmeros transtornos aos cidadãos, pois, as concentrações excedem aos valores legais. Tais fatos se tornam mais relevantes quando se associam as contaminações atmosféricas por arsênio. Segundo resultados das análises realizadas no ano de 2007, a região central urbana foi a mais afetada. A poluição do ar, solo e água, através de muitos anos, leva ao aumento constante do número de doentes, especialmente aqueles com câncer de pulmão. Além disso, relatam que há um número elevado de inválidos na região e

concluem que as emissões gasosas provenientes dos complexos industriais são os prováveis responsáveis por estas situações relatadas na região de Bor, Sérvia.

Diante dos fatos fica claro que as emissões gasosas provocadas pelos vulcões e os complexos industriais são semelhantes, ou seja, causam os mesmos problemas e grandes transtornos no cotidiano das populações circunvizinhas e, provavelmente, o nível de doenças ocorridas é proporcional ao nível dos referidos eventos.

A Figura 1, postada no primeiro capítulo desta tese, rerepresentada a seguir, mostra um exemplo comparativo entre as emissões gasosas entre um vulcão e uma chaminé de um complexo industrial.

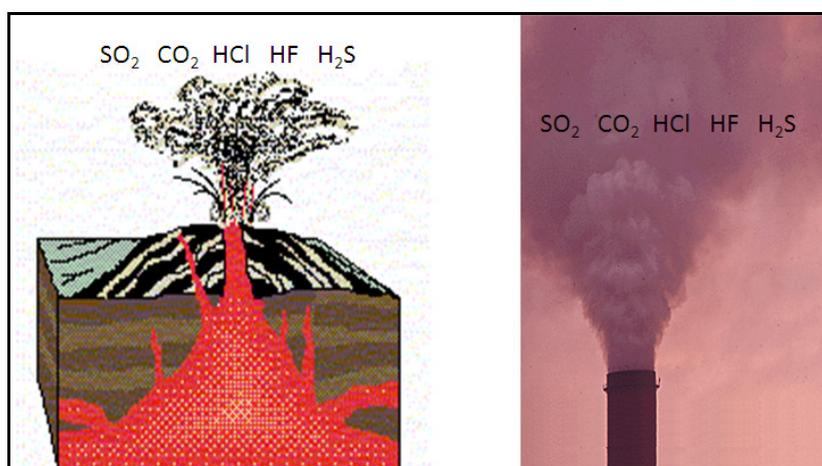


Figura 1: Exemplo comparativo entre um vulcão em atividade e a chaminé de uma fábrica expelindo os mesmos gases corrosivos e tóxicos, com a conseqüente produção de deposições ácidas (chuvas ácidas).

A única diferença entre os dois eventos é a possibilidade de mudar as regras e os conceitos dos processos químicos envolvidos nos complexos industriais, onde nos vulcões só é possível monitorar e prever suas ações antes que as emissões gasosas aconteçam e venham a causar imensos transtornos as vizinhanças.

Um sistema eficiente de abatimento de gases tóxicos e corrosivos associados a um programa de tecnologias limpas pode modificar, eficazmente, este cenário industrial. Numa visão utópica, tem-se uma chaminé não produzindo fumaças tóxicas, ou seja, um complexo industrial, não propiciando insegurança, conforme representado na Figura a 154.

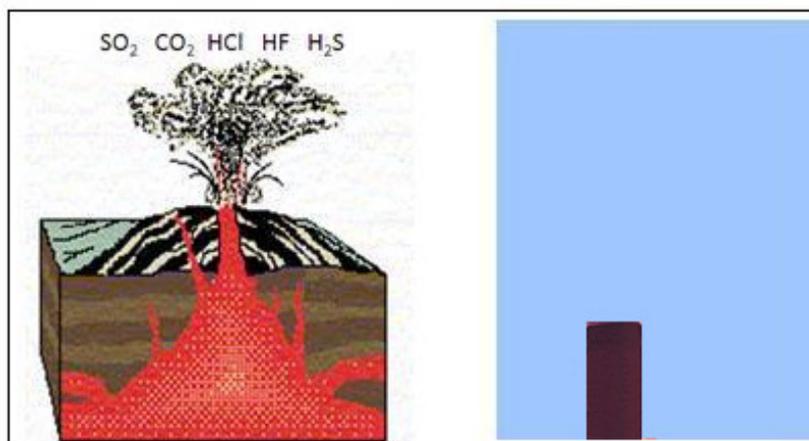


Figura 155: O vulcão e o abatimento dos gases tóxicos nos complexos industriais reduzindo a zero as emissões tóxicas.

6.3 AS TECNOLOGIAS LIMPAS E A PRODUÇÃO DE COBRE

A atual produção mundial de cobre com cerca de 23 milhões de toneladas está alicerçada, normalmente, em três fontes, a partir de:

- Concentrados de minérios sulfetados utilizando a pirometalurgia e desta forma contribuindo com cerca de 60 a 65 % da produção;
- Sucatas de cobre de várias procedências industriais correspondendo aos valores da ordem de 30 a 35 % da produção;
- Processos alternativos completando o restante da produção.

Os gargalos da produção de cobre com base em minérios sulfetados obtidos a partir da técnica pirometalúrgica estão centrados, sobretudo, nos seguintes pontos:

- Restrições ambientais tanto na extração mineral quanto na produção propriamente dita, principalmente, quanto às emissões de CO_2 e SO_2 ;
- Altos custos e energia requeridos no processo, sendo que 80 % da energia é consumida nos fornos de fusão;
- Dificuldades na logística de extração mineral em função dos jazimentos cada vez mais profundos;
- Minerais contendo elevados teores de metais tóxicos como arsênio, antimônio, selênio, chumbo, etc., que tornam os processos não sustentáveis em função das dificuldades de obter utilidades de consumo para os metais tóxicos em função das regras ambientais atualmente existentes em grande parte dos países.

Mesmo diante dessas limitações, a produção de cobre pela pirometalurgia tem procurado desenvolver medidas visando a redução de gasto energético bem como o abatimento de CO₂ e o aproveitamento de SO₂ sob forma de ácido sulfúrico.

Por outro lado, a massa de sucata ou resíduos sólidos metálicos, segundo Gómez et al. (2007), nesses últimos 40 anos, têm triplicado e atualmente contribui na produção com mais de 30 % na produção de cobre. Pode-se afirmar que as tecnologias utilizadas na reutilização e na reciclagem de cobre têm propiciado nesses últimos dez anos um aumento significativo na produção de cobre, preservando, de certo modo, as reservas minerais.

Na visão de Shutov et al. (2011), com a utilização de sucatas de cobre de origem conhecida e associadas aos processos modernos de fundição, refino, extrusão e outras técnicas metalúrgicas é possível tornar os produtos oriundos dessas transformações em materiais normalizados e competitivos em comparação aos produtos originários do refino eletrolítico.

Os trabalhos de pesquisas realizados por Aruga & Managi (2011), com base no período de 2000-2007, apontam que os preços do mercado de diferentes níveis de pureza estão praticamente vinculados às oscilações mercadológicas, ou seja, o mercado de cobre de alta pureza está interligado ao mercado de sucata o que implica que os preços do cobre eletrolítico são influenciados diretamente pelo preço da sucata de cobre (COMEX) conforme mostra o gráfico apresentado na Figura 155.

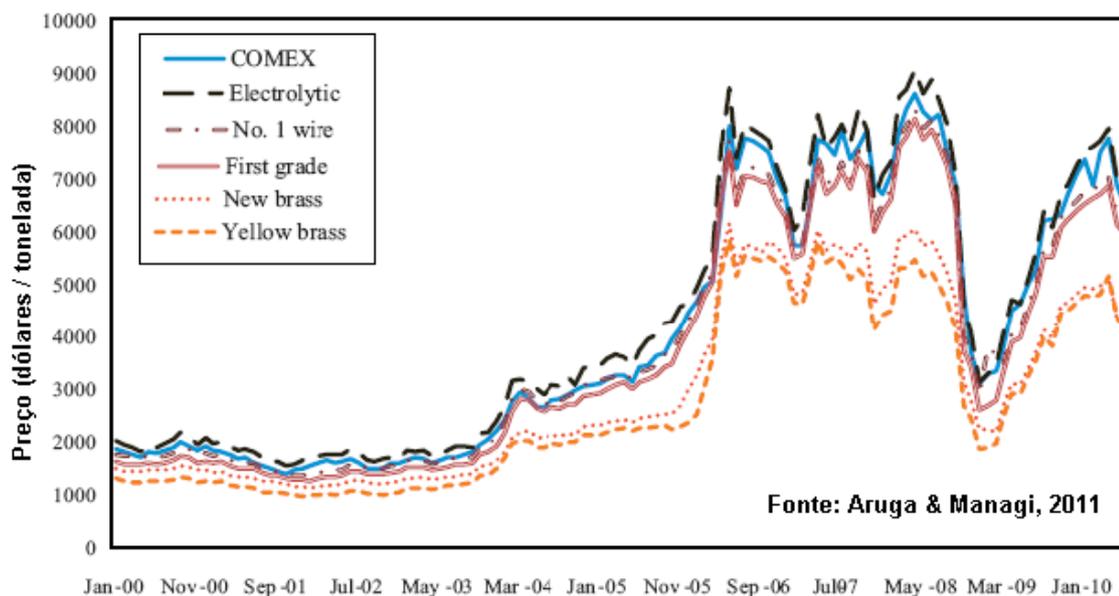


Figura 156: Mercado internacional de cobre 2000-2010

Fonte: Aruga & Managi, 2011, modificado

A utilização de sucata tem melhorado, por exemplo, segundo Bertram et al. (2002), a gestão de resíduos sólidos metálicos municipais na Europa incluindo os resíduos de construção e demolição na construção civil, equipamentos elétrico-eletrônicos e veículos em final de vida. No caso específico de cobre, dependendo de cada país, a recuperação pode variar de 5 a 58 %. Ultimamente, a recuperação de cobre de lixo eletrônico tem aumentado, gradativamente, em função da obsolescência precoce dos equipamentos eletro-eletrônicos. A média de 2 kg de cobre per capita por ano está praticamente sedimentada nos resíduos domésticos e veículos em final de vida.

Do ponto de vista das tecnologias limpas, a sucata de cobre tem se transformado num fator significativo na produção de cobre otimizando os processos pirometalúrgicos com redução da energia gasta no processo e das reservas minerais, embora, com a utilização de combustíveis fósseis, a massa de CO₂ lançada no meio ambiente, ainda é muito elevada.

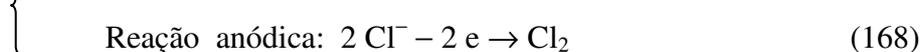
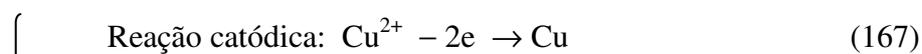
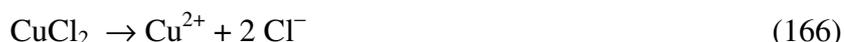
Entretanto, em alguns países que utilizam a técnica pirometalúrgica no mundo, ainda, é comum esperar contaminações de SO₂ e arsênio em concentrações ambientais que deixam as populações circunvizinhanças destes complexos industriais reféns da poluição e consequentemente de doenças respiratórias e cancerígenas.

Embora, ainda, seja pequena a participação da lixiviação direta ou *in situ* de minérios com baixo teor de cobre, é válido afirmar e ressaltar que estes novos processos associados às várias técnicas e suportados nas filosofias sustentáveis têm procurado aumentar sua participação na produção de cobre.

6.4 A OBTENÇÃO LABORATORIAL DE COBRE E ENXOFRE BASEADA NOS PRINCÍPIOS DAS TECNOLOGIAS LIMPAS

Os principais objetivos desta tese estão centrados em desenvolver uma metodologia laboratorial de produção de cobre e enxofre baseada na visão das tecnologias limpas e ao mesmo tempo mostrar a necessidade, no campo do ensino de química de processos industriais, de apontar novas rotas com base na sustentabilidade ambiental, visando dentro da realidade possível atingir metas de CO₂ e SO₂ zero.

Conforme mostra o fluxograma apresentado na Figura 144, o processo laboratorial consta, essencialmente, do ataque ao sulfeto de cobre com ácido clorídrico visando a recuperação de cobre e enxofre com base em reações eletrolíticas. As reações envolvidas no processo são apresentadas, a seguir:



O processo laboratorial está centrado em reações químicas diretas realizadas à temperatura ambiente e em temperaturas inferiores a 60°C visando mostrar que o referido processo pode ser conduzido em temperaturas baixas quando comparado com os processos pirometalúrgicos onde as temperaturas mínimas são da ordem de 600 °C, indicando, assim, que o gasto com energia térmica será baixo e conseqüentemente a evolução de CO₂ será significante menor quando comparado aos processos ígneos.

A desvantagem, a primeira vista, pode ser intepretada com a evolução de H₂S considerando o alto grau de toxidez que esta substância apresenta. No entanto, ao considerar a reação direta entre o H₂S e o gás cloro (Cl₂) gerado na eletrólise verifica-se a formação de enxofre de alta pureza e a recuperação de ácido clorídrico que novamente poderá ser usado na reação com sulfeto de cobre. Essa reação também foi realizada em temperatura ambiente e apresentou boa conversão.

O cobre produzido pela deposição eletrolítica juntamente com o cloro também apresentou excelente qualidade e o aumento da temperatura na célula eletrolítica para 60°C revelou uma melhor condição de evolução do cloro.

Na visão de Abrantes (1998), desde a Antiguidade, o recurso à experimentação sempre foi um marco notável no conhecimento da ciência e da tecnologia. Geralmente a tecnologia procura estabelecer seus processos baseados nos princípios da ciência. Observa-se que os cientistas, na maioria das vezes, produzem e reproduzem fenômenos em condições artificiais, com variáveis fenomenológicas controladas e selecionadas objetivando lançar luz sobre alguma questão significativa.

Segundo Chalmers (1994), os resultados experimentais estão sempre em constantes desafios. Portanto, devem ser constantemente analisados, revisados, repensados, considerados irrelevantes ou até mesmo rejeitados, pois, a base experimental da ciência é, constantemente, atualizada e transformada e nada tem a ver com a observação e ou à percepção humana. Desta forma, os experimentos devem ser construídos visando obter dados significativos, sejam qualitativos ou quantitativos.

Nas práticas pedagógicas de Alves-Mazzotti & Gewandsznajder (1999) a mensuração não é um processo somente simples e mecânico, que vem sempre antecedendo as leis e teorias científicas. Esta concepção é totalmente errônea, pois parte do princípio de que a ciência começa com uma coleta simples de dados.

Quando é elaborado um conceito quantitativo de propriedades físico-químicas é necessário construir escalas, definir unidades e padrões, estabelecer operações matemáticas e finalmente construir instrumentos e equipamentos apropriados aos processos de medida. Entretanto, é fundamental que todas essas etapas sejam valoradas, intrínseca e efetivamente, de tal modo que sejam estabelecidas relações coerentes entre teoria e os experimentos.

Ainda na ótica Alves-Mazzotti & Gewandsznajder (1999) para testar uma teoria é necessário a realização do experimento, entretanto, para planejar, executar e avaliar os resultados fornecidos pelo experimento são necessárias definições de muitas hipóteses e teorias auxiliares, além da teoria principal que está sendo testada. O conhecimento científico procura, sistematicamente, criticar uma hipótese, mesmo que ela resolva satisfatoriamente os problemas para os quais foi concebida.

Na maioria dos casos os resultados experimentais são exigidos não apenas por serem satisfatórios, no sentido de constituírem registros precisos de eventos experimentais, mas também por serem apropriados e bastante significativos, pois, são planejados para aclarar algum questionamento ainda não solucionado (Chalmers, 1994).

As concepções do sistema de aprendizagem estão sempre presentes no ensino, porque elas participam do jogo das relações entre as informações, que estão dispostas num indivíduo e as que ele reencontra ao longo de sua existência, à medida da incorporação de conhecimentos. O saber científico é, portanto, uma construção do espírito, fundamentado no confronto com a realidade, elaborado na ruptura das razões e nas evidências anteriores. As rupturas podem conduzir aos vários níveis de formulações ou de aproximações sucessivas do conhecimento, significando, assim que o conhecimento não deve ser proposto à aprendizagem na mesma ordem e nas mesmas condições que ocorreram as descobertas científicas, pois, nem sempre é possível entendê-lo desta forma (Giordan & Vecchi, 1994).

Os diversos experimentos propostos e desenvolvidos pela autora foram baseados nas ideias básicas de Giordan & Vecchi (1994), consistindo no desenvolvimento de um processo de aprendizagem baseado nas reações químicas como ocorrem nos processos industriais, visando criar nos experimentos as condições necessárias e fundamentais para que o conhecimento da tecnologia de processos químicos seja ao mesmo tempo crítico e sistêmico.

As mudanças de cores observadas nas reações químicas bem como as mudanças de fases durante as experimentações podem ser caracterizadas como uma imagem visual, de modo a construir, indiretamente, as etapas da formalização de um processo industrial. No desenvolvimento deste processo de aprendizagem, objetiva-se uma progressiva interpretação dos acontecimentos neuronais, pois existe a necessidade do desenvolvimento de uma série de parâmetros, tais como: busca ativa e progressiva, seleção, exploração e integração de novas experiências. Todos esses fatores visam construir a mente consciente, que relaciona o conhecimento à visão crítica, item fundamental no processo de interação e inter-relações entre o Processo Químico Industrial, o Meio Ambiente e as filosofias das Tecnologias Limpas.

Não restam dúvidas em relação à segurança laboratorial e à segurança industrial que a evolução de cloro e sulfeto de hidrogênio são sempre preocupações que devem ser agendadas no imaginário dos processos industriais, considerando o alto grau de toxidez e a corrosividade exercidas por essas duas substâncias.

Nos capítulos 2 e 3 foram mostrados vários casos de vazamentos desses gases no processo industrial, causando inúmeros transtornos e aflições às populações que circunvizinham os complexos industriais. Tais fatos mostram a necessidade de seguir normas críticas e rígidas que devem ser realizadas na fase de planejamento do projeto e tendo como base as preocupações e precauções que os projetistas devem ter com os trabalhadores e as populações que se estabelecem em torno dos complexos industriais.

É claro que existe, ainda, uma longa caminhada para um processo de laboratório atingir a plenitude de um processo industrial. É evidente que o processo laboratorial proposto está centrado em substâncias preparadas em laboratório sem as prováveis contaminações que um minério real possui.

Entretanto, a idéia principal desta rota de obtenção de cobre e enxofre de alta pureza é mostrar um caminho onde a temperatura reacional é baixa, não havendo necessidade do uso de carvão (carbono) como redutor químico e, conseqüente e teoricamente, a emissão de CO_2 e SO_2 para o ambiente é zero.

No entanto, deve ser ressaltado que a produção de H_2S e Cl_2 , gases tóxicos e corrosivos, obtidos nas fases parciais do processo devem ser consideradas em função da periculosidade em caso de vazamentos.

A ideia deste processo é mostrar que a disciplina de processos industriais deve ser ministrada nas universidades focalizando os processos industriais tradicionais, entretanto, é fundamental que estejam também sedimentados em processos baseados na inovação, nas

tecnologias limpas, na segurança, na saúde do trabalhador e nas populações que circunvizinham os complexos industriais.

7 CONCLUSÕES E PROPOSTAS DE TRABALHOS FUTUROS

7.1 CONCLUSÕES

As discussões finais apresentadas no capítulo anterior conduziram às seguintes conclusões:

- O cobre foi escolhido por representar o passado distante onde o artesão produzia artefatos de cobre proveniente de cobre nativo e o presente onde o metalurgista produz cobre e ligas de cobre utilizados nos mais diversos segmentos da indústria propiciando bens de consumo e serviços à sociedade;
- A amostra de cobre nativo semelhante às usadas pelos artesãos antigos foi analisada por EDX (energia dispersiva de fluorescência de raios X) e apresentou alto teor de cobre e pequenas inclusões ($< 50 \mu\text{m}$) contendo enxofre e ferro. Não foram constatadas contaminações com arsênio;
- Em algumas peças antigas de cobre encontradas nas escavações realizadas em Israel e Portugal foram detectadas a presença de alto teor de arsênio. Provavelmente essas peças não foram confeccionadas com cobre nativo e sim com cobre proveniente de minerais sulfetados de cobre onde a presença de arsênio é mais comum. Considerando esses fatos e as condições precárias reinantes na metalurgia artesanal, é possível que o arsênio tenha contaminado intensamente os artesãos da época;
- Outro fato que merece destaque histórico é a produção de cobre na Era Romana (350 a.C até 400 d.C) que foi estimada em cerca de 4 a 5 milhões de toneladas, o que corresponde a 7.000 a 15.000 t/ano. Caso sejam considerados os teores de arsênio nos minérios sulfetados, a estimativa é do lançamento ou emissão de 6.000 toneladas de arsênio no Período Romano;

- A produção atual de cobre está baseada nas tecnologias da pirometalurgia e da fusão utilizando, respectivamente, minerais sulfetados e sucata de cobre. Ao mesmo tempo, os dois processos devem ser observados por dois pontos de vista diferentes, o pirometalúrgico pode poluir o ambiente através das emissões de CO_2 e SO_2 , enquanto, o processo de fusão e reaproveitamento de sucatas provenientes da reciclagem e resíduos de materiais e equipamentos eletro-eletrônicos de fim de vida útil pode reduzir a exploração das reservas minerais sulfetadas;
- São estimados que existam em funcionamento no mundo cerca de 200 fornos para produção de cobre que utilizam concentrados de minérios sulfetados de cobre, resíduos e sucatas de cobre de várias procedências. Sem fazer juízo de valor, é válido admitir que, nos países onde as leis ambientais não são rígidas, as contaminações de SO_2 e de arsênio devem ser frequentes causando problemas de poluição e contaminações nas populações que circunvizinham essas instalações;
- As tecnologias limpas aplicadas à produção de cobre por pirometalurgia indicam o desenvolvimento de novas técnicas de abatimento do CO_2 , redução dos gastos com a energia térmica e melhor conversão do enxofre em ácido sulfúrico. Tais procedimentos podem trazer benefícios ao processo, conseqüentemente, produzindo uma melhor qualidade e pureza do ácido sulfúrico produzido, bem como aumentando os índices de sustentabilidade ambiental;
- As tecnologias limpas aplicadas à obtenção de cobre também apontam para a inovação de processos como o proposto nesta tese que produz cobre e enxofre de alta pureza em baixa temperatura (60°C) sem emitir CO_2 e SO_2 para o meio ambiente;
- Embora o processo proposto baseado nos princípios da tecnologia limpa seja cunhado em laboratório, nada impede que o mesmo seja transformado em uma unidade piloto visando uma possível rota industrial;
- Em relação ao ensino de processos químicos na Universidade, deve ser ressaltado que a nova realidade mundial implicará em mudanças nas relações entre o aluno e o conhecimento, às novas condutas e nos vários códigos já estabilizados no sistema tradicional de ensino de processos químicos. Por exemplo, é fundamental que o processo educativo se torne um veículo na construção da autonomia intelectual e ética para garantir alguns pontos

fundamentais no processo, tais como: avaliação da procedência e os possíveis contaminantes existentes na matéria-prima, redução das etapas de processos, redução no gasto de energia, avaliação da possibilidade de acidentes industriais, desenvolvimentos de normas e procedimentos para o abandono das instalações, avaliação da possibilidade de contaminações nos empregados e nas populações de habitam as cercanias dos complexos industriais, etc.;

- O professor da disciplina de processos químicos industriais deve estar atento aos movimentos do processo educativo devendo, portanto, compreender e avaliar criticamente os aspectos sociais, tecnológicos, ambientais, políticos e éticos relacionados aos processos químicos industriais e suas aplicações na sociedade. O professor desta disciplina deve estar preparado para receber seu novo aluno, questionador, ciente do seu papel social. Deve possuir conhecimento para relacionar os experimentos laboratoriais com a experiência do aluno, aguçar a curiosidade, incentivar a busca por novos conhecimentos;
- A importância dos modelos laboratoriais aqui propostos está fixada justamente na concretização da imagem e na forma de entender como as reações químicas ocorrem. O aluno pode não só imaginar, mas precisa acompanhar as mudanças químicas ocorridas durante os experimentos. É dever do professor relacionar estas transformações com o conhecimento químico formal contido nos livros;
- Os experimentos laboratoriais foram construídos visando comparar e avaliar os diversos processos de produção de cobre podendo usar as substâncias químicas representando os minérios bem como os próprios minérios brutos;
- O conhecimento das bases conceituais da tecnologia limpa e associada às técnicas desenvolvidas nos experimentos de laboratório, com base na produção de cobre e enxofre, poderão se constituir no desenvolvimento de outros processos;
- Não é objetivo evidenciar os acidentes que ocorrem nos complexos industriais, entretanto, é importante que os processos geradores, direta ou indiretamente, de CO_2 , SO_2 e H_2S sejam monitorados e repensados, dentro das filosofias das tecnologias limpas, de tal forma, que a emissão destes gases seja minimizada ou os mesmos sejam reutilizados como matéria-prima ou inseridos durante o processamento;

- Finalmente, é importante expressar que um vulcão em atividade pode lançar toneladas de substâncias tóxicas e poluentes no ambiente causando inúmeros transtornos e doenças às populações que habitam suas cercanias. As pesquisas mostram que é possível monitorar suas ações, entretanto, é impossível retardar ou evitar suas reações termodinâmicas geradoras de lava e emissões gasosas. O desenvolvimento das tecnologias limpas representa um novo freio nos complexos industriais impedindo ou retardando os imensos transtornos causados à sociedade.

7.2 PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

As análises, discussões e propostas elaboradas sobre desenvolvimentos de atividades laboratoriais permitem formular novas proposições de estudos, que aprofundem os temas discutidos nessa tese. As principais linhas de pesquisa são apresentadas a seguir:

- Desenvolver experimentos laboratoriais visando a produção de zinco a partir de sulfeto de zinco (ZnS) utilizando as mesmas técnicas e objetivando a recuperação de zinco e enxofre;
- Desenvolver técnicas de aproveitamento de cobre existente em sucatas provenientes de equipamentos eletroeletrônicos;
- Desenvolver técnicas laboratoriais para aproveitar cobre por lixiviação ácida utilizando bactérias oxidantes;
- Avaliar se é possível ganhar créditos de carbono com essa tecnologia limpa;
- Desenvolver filosofias de créditos de enxofre ainda não existentes na política ambiental.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRANTES, P. C. C. *Imagens de natura, imagens de ciência*, Campinas, SP: Papirus, 1998, 247p.

AGOSTINI, C., *Estimating Market Power in the US Copper Industry*, *Review of Industrial Organization*, 28, 2006, p.17-39.

AIUPPA, A., *Degassing of halogens from basaltic volcanism: Insights from volcanic gas observations*, *Chemical Geology*, Volume 263, Issues 1–4, 15 June 2009, p.99-109.

Al-HARAHSEH M., KINGMAN, S., Al-HARAHSEH, A., *Ferric chloride leaching of chalcopyrite: Synergetic effect of CuCl₂*, *Hydrometallurgy*, 91, 2008, p. 89-97.

ALVES-MAZZOTTI, A.J., & GEWANDSZNAJDER, F., *O método nas ciências naturais e sociais; pesquisa quantitativa e qualitativa*. 2. Ed. São Paulo: Pioneira, 203 p, 1999

ANDRADE, J. C. V., SILVA JÚNIOR, A. C., PASINI, K. B., FRANCISCO, L.A., NÁPRAVNIK FILHO, K., VENTURA, A.C., *Contribuição dos projetos de MDL brasileiros da indústria de energia para a promoção de tecnologias limpas em prol do desenvolvimento sustentável*, *Revista Contemporânea de Economia e Gestão*. Vol.8 - Nº 1 Jan/Jun, 2010, p.7-20.

APARICIO, A. C. & RUIZ-TERAN, A. M., *Tradition and Innovation in Teaching Structural Design in Civil Engineering*, *Journal of Professional issues in Engineering Education and Practice*, ASCE, 2007, p.340-349.

ARUGA, K. & MANAGI, S., *Price linkages in the copper futures, primary, and scrap markets*, *Resources, Conservation and Recycling* , 56, 2011, p.43–47.

ATKINS, P., *Físico-Química – Fundmentos*, Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora, 2003.

AZAPAGIC, A., *Life cycle assessment and its application to process selection, design and optimization*, *Chemical Engineering Journal*, 73, 1999, p. 1-21.

BAIRD, C., *Química Ambiental*, São Paulo: Book, 2002.

BALASUBRAMANIAM, R., MUNGOLE, M. N., PRABHAKAR, V. N., SHARMA, D. V., BANERJEE, D., *Studies on ancient Indian OCP Period Copper*, *Indian Journal of History of Science*, 37.1, 2002, p.1-15.

BANZA, A. N. , GOCK, E., KONGOLO, K., Base metals recovery from copper smelter slag by oxidizing leaching and solvent extraction, *Hydrometallurgy*, 67, 2002, p.63-69.

BEN-YOSEF, E., TAUXE, L., RON, H., AGNON, A., AVNER, U., NAJJAR, M., LEVY, T. E., A new approach for geomagnetic archaeointensity research: insights on ancient metallurgy in the Southern Levant, *Journal of Archaeological Science*, 35, 2008, p.2863–2879.

BERKEL, R. V., Eco-efficiency in primary metals production: Context, perspectives and methods, *Resources, Conservation and recycling*, 51, 2007, p.511–540.

BERTRAM, M., GRAEDEL, T. E., RECHBERGER, H., SPATARI, S., The contemporary European copper cycle: waste management subsystem, *Ecological Economics* 42, 2002, p 43–57.

BRIERLEY, J. A. & BRIERLEY, C. L., Present and future commercial applications of biohydrometallurgy, *Hydrometallurgy*, 59, 2001, p.233-39.

BRODER, J., E.P.A. Tightens Sulfur Dioxide Limits, *The New York Times*, 3 de junho, 2010, <http://www.nytimes.com/2010/06/04/science/earth>, acessado em 31/01/2011.

BRUN, J. P. A modelização nas ciências da Terra um planeta no Laboratório, *Ciência e Tecnologia Hoje*, São Paulo: Editora Ensaio, 1995

BUNCH, B. & HELLEMANS, A., *The history of science and technology*, New York: Houghton Mifflin Co., 2004.

CAO, B., Waste leak transforms Chinese miner from corporate star into environmental villain, 2010, <http://www.theguardian.pe.ca>, acessado em 31/01/2011.

CASHMAN, K. V. & CRONIN, S. J., Welcoming a monster to the world: Myths, oral tradition, and modern societal response to volcanic disasters, *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, Volume 176, Issue 3, 1 October, 2008, p. 407-418.

CHALMERS, A. *A fabricação da ciência*. São Paulo; Editora da Universidade Estadual Paulista, 1994, 185p.

CHASSOT, A., *Alfabetização Científica, Questões e Desafios para a Educação*, 3.ed, Ijuí: Ed. Unijuí, 2003, 440p.

CHINA ORG, Sewage leakage kills slews of fish, 2010, <http://www.china.org.cn/>, acessado em 31/01/2011.

CLARK, J. & MACQUARIE, D., *Green chemistry and technology*, Londres: Blackwell Science Ltd, 2002, 540p.

CUI, J. & FORSSBERG, E., Mechanical recycling of waste electric and electronic equipment: a review, *Journal of Hazardous Materials*, 2003, p.243-263.

DALESKI, F., Removing arsenic from copper smelter gases, *JOM - Journal of the Minerals, Metals and Materials Society* , Volume 51, n° 9, 1999, p. 24-26.

DAVENPORT, W. G., KING, M., SCHLESINGER, M., BISWAS, A. K., Extractive Metallurgy of Copper, Pergamon, Oxford, England, 2002.

DAVEY, C. J., Crucibles in the Petrie Collection and hieroglyphic ideograms for metal, *The Journal of Egyptian Archaeology*, 71, 1985, p.142-148.

DAY, M. C., *Theoretical Inorganic Chemistry*, New York: Reinhold Publishing Corp., 1962.

DEAN, J. A., *Lange's Handbook of Chemistry*, New York: McGraw-Hill, 1999

DELMELLE, P, DELFOSSE, T, DELVAUX, B., Sulfate, chloride and fluoride retention in Andosols exposed to volcanic acid emissions, *Environmental Pollution*, Volume 126, Issue 3, December, 2003, p.445-457.

DELMELLE, P, STIX, J., BOURQUE, C. P. A., BAXTER, P. J., GARCIA-ALVAREZ, J., BARQUERO, J., Atmospheric dispersion, environmental effects and potential health hazard associated with the low-altitude gas plume of Masaya volcano Nicaragua, *Bulletin Volcano*, 64: 2002, p. 423–434.

DELMELLE, P, STIX, J., BOURQUE, C. P. A., BAXTER, P. J., GARCIA-ALVAREZ, J., BARQUERO, J., Dry Deposition and Heavy Acid Loading in the Vicinity of Masaya Volcano, a Major Sulfur and Chlorine Source in Nicaragua, *Environmental Science Technology*, 2001, 35 (7), p. 1289-1293.

DIMITRIJEVIC, M., KOSTOV, A., TASIC, V., MILOSEVIC, N., Influence of pyrometallurgical copper production on the environment, *Journal of Hazardous Materials*, n°164, 2009, p.892–899.

DREIER, J., *The Chemistry of Copper Heap Leaching*, <http://www.jedreiergeo.com>, acessado em 21/01/2011.

DREISINGER, D., Copper leaching from primary sulfides: Options for biological and chemical extraction of copper, *Hydrometallurgy*, 83, 2006, p.10-20.

DUARTE, M., *Riscos industriais. Etapas para a investigação e a prevenção de acidentes*, Rio de Janeiro: FUNENSEG, 2002.

DUTRIZAC, J. E. & MACDONALD, J. C., Ferric ion as a leaching medium, *Minerals Science Engineering*, 6(2), 1974, p.59-100.

EC, European Commission, Air Pollution by As, Cd and Ni compounds, Working Group on As, Cd and Ni compounds, Position Paper, Final Version, DG environment, 2000, p. 361.

ERWIN T. H. VINKA, E. T. H., RÁBAGOB, K. R., GLASSNERB, D. A., GRUBERB, P. R., Applications of life cycle assessment to Nature Works polylactide (PLA) production, *Polymer Degradation and Stability*, 80, 2003, p. 403-419.

ETTLER, V., KŘÍBEK, B., MAJER, V., KNĚSL, I., MIHALJEVIČ, M. Differences in the bioaccessibility of metals/metalloids in soils from mining and smelting areas (Copperbelt, Zambia), *Journal of Geochemical Exploration*, 113, 2012, p. 68–75.

GANGOPADHYAY, R. K., DAS, S. K., MUKHERJEE, M., Chlorine leakage from bonnet of a valve in a bullet—a case study, *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, volume 18, 4-6, july-november, 2005, p. 526-530.

GIORDAN, A.; VECCHI, G. de, *Les origines du savoir des conceptions des apprenants aux concepts scientifiques*. Paris; Delachaux et Niestlé, 1994, 212p.

GLASOW, R. D., BOBROWSKI, N., KERN, C., The effects of volcanic eruptions on atmospheric chemistry, *Chemical Geology*, Volume 263, Issues 1–4, 15 June, 2009, p. 131-142.

GOLDEN, J., LEVY, T. E. , HAUPTMANN, A. , Recent Discoveries Concerning Chalcolithic Metallurgy at Shiqmim, Israel, *Journal of Archaeological Science*, 28, 2001, p.951–963.

GÓMEZ, F., GUZMÁN, J. I. , TILTON, J. E. , Copper recycling and scrap availability, *Resources Policy*, volume 32, 4, December, 2007, p.183-190.

GOONAN, T. Copper recycling in the United States in 2004, U.S. Geological Survey Circular 1196–X, Virginia, 2010, <http://www.usgs.gov>, acessado em 10 janeiro 2011.

GOONAN, T. Flows of selected materials associated with world copper smelting, U.S. Geological Survey Open 2004-1395–X, Virginia, 2005, <http://www.usgs.gov>, acessado em 10 /01/2011.

GORAI, B. & JANA, R. K. , Characteristics and utilization of copper slag /a review, *Resources, Conservation and Recycling*, 39, 2003, p. 299-313.

GÖTEBORG UNIVERSITY , School of Economics and Commercial Law, Department of Economics Environmental Economics Unit Environmental Economics Unit, Serbia Environmental and Climate Impact Analysis, February 29, 2008, www.handels.gu.se/eehelpdesk, acessado em 21/01/2011.

GREGG, C. E., HOUGHTON, B. F., PATON, D., SWANSON, D. A., JOHNSTON, D. M., Community preparedness for lava flows from Mauna Loa and Hualalai volcanoes, Kona, Hawaii, *Bull Volcano*, 66, 2004, p.531-540.

GROUDEVA, V. I., VASILEV, D. V. , KARAVAIKO, G. I. , GROUDEVA, S. N., Changes in an ore dump during a 40-year period of commercial scale and spontaneous natural bioleaching, *Hydrometallurgy*, 104, 2010, p. 420-423.

HABASHI, F., Copper metallurgy at the crossroads, *Journal of Mining and Metallurgy*, 43 B, 2007, p. 1-19.

HALL, N. e colaboradores, *Neoquímica – A química moderna e suas aplicações*, Porto Alegre: Ed. Bookman, 2004, 392p.

HANKS, B. & DOONAN, R. , From Scale to Practice – A New Agenda for the Study of Early Metallurgy on the Eurasian Steppe, *Journal of World Prehistory*, Volume 22, Number 4, 2009, p.329-356.

HAYER, F. P. & WANG, M. M., Recovery of Cu, Fe and S from chalcopyrite concentrate using a ferric chloride leach, *Journal of Metals*, 23(2), 1971, 15p.

HEIN, A., KILIKOGLU, V., KASSIANIDOU, V., Chemical and mineralogical examination of metallurgical ceramics from a Late Bronze Age copper smelting site in Cyprus *Journal of Archaeological Science*, 34 , 2007, p.141-154

HERMITTE, M. A. Meio Ambiente. Reconhecer os direitos da natureza. In: *Ciência e Tecnologia Hoje*. Nicolas Witkowski (org.), São Paulo: Editora Ensaio, 1995, p.5-56.

HONGA, S., CANDELONE, J. P., SOUTIF, M., BOUTRON, C.F., A reconstruction of changes in copper production and copper emissions to the atmosphere during the past 7000 years, *The Science of the Total Environment*, 188, 1996, p.183-193.

HUANG, K., GUO, J., XU, Z., Recycling of waste printed circuit boards: A review of current Technologies and treatment status in China, *Journal of Hazardous Materials* 164 2009, p. 399-408.

IARC, International Agency for Research on Cancer, Some drinking water disinfectants and contaminants, including arsenic, *Monograph Evaluation Carcinogenic Risks Humane*, 84, 2004, p.269–477.

ICGS - International Copper Study Group, *The World Copper Fact book 2010*, <http://www.icsg.org>, acessado em 10/12/ 2010.

ICMM, *Maximizing value: guidance on implementing materials stewardship in the minerals and metals value chain*. London, UK: International Council on Mining and Metals; 2006, p.36.

ILIAS, S., SCHIMMEL, K. A., YEZEK, P. M. , No dispersive liquid-liquid extraction of copper and zinc from an aqueous solution by DEHPA and LIX 984 in a hollow fiber membrane module, *Separation Science and Technology*, 34 (6&7), 1999, p.1007-1019.

JASANOFF, S. *Learning from disaster: risk management after Bhopal*, University of Pennsylvania, Press, 1994.

JOHNSTON, D. M., LAI, M. S. B. C., HOUGHTON, B. F., PATON, D., Volcanic hazard perceptions: comparative shifts in knowledge and risk, *Disaster Prevention and Management*, Volume, 2, 1999, p.101-110.

JOVANOVIC, B., Beginning of the metal age in the Central Balkans according to the results of the archeometallurgy, *Journal of Mining and Metallurgy*, 45 (2), 2009, p. 143- 148.

JOVANOVIC, B., *The oldest copper metallurgy in the Balkans*, Falls, 1978, p.9-17.

KAZAHAYA, K. et al., Gigantic SO₂ emission from Miyakejima volcano, Japan, caused by caldera collapse, *Geology*, v. 32, no. 5, [May](#), 2004, p. 425-428.

KHOKHAR, M. F. , FRANKENBERG, C., VAN ROOZENDAEL, M. , BEIRLE, S., KÜHL, S. , RICHTER, A, PLATT, U. , WAGNER, T., Satellite observations of atmospheric SO₂ from volcanic eruptions during the time-period of 1996–2002, *Advances in Space Research*, Volume 36, Issue 5, 2005, p. 879-887.

KINNUNEN, P. H. M., PUHAKKA, J. A., Chloride-promoted leaching of chalcopyrite concentrate by biologically-produced ferric ion, *Journal of Chemical Technology*, 2004, 79, p. 830–834.

KIPERSTOK, A., Tecnologias limpas, porque não fazer já o que certamente virá amanhã, *Revista TECBAHIA*, 14-02, Maio-Agosto, 1999, 9p.

KORDOSKY, G. A., Copper recovery using leach/solvent extraction/electro winning technology: Forty years of innovation, 2.2 million tons of copper annually, *The Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy*, November/December, 2002, p.445-450.

KRIBEK, B., MAJER, V., M., VESELOVSKÝ, F., NYAMBE, I., Discrimination of lithogenic and anthropogenic sources of metals and sulphur in soils of the central-northern part of the Zambian Copperbelt Mining District: A topsoil vs. subsurface soil concept, *Journal of Geochemical Exploration*, 104, 2010, p. 69–86.

KRIBEK, B., MIHALJEVIC, M., SRACEK, O., KNEŠL, I., ETTLER, V., NYAMBE, I., The Extent of Arsenic and of Metal Uptake by Aboveground Tissues of *Pteris vittata* and *Cyperus involucratus* Growing in Copper- and Cobalt-Rich Tailings of the Zambian Copperbelt, *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 61, 2011, p.228-42.

KUCKSHINRICHS, W., ZAPP, P., POGANIETZ, W. R., CO₂ emissions of global metal-industries: The case of copper, *Applied Energy*, n° 84, 2007, p.842–852

KUHN, M. C., ARBITOR, N., KLING, H., Anaconda's Arbitor process for copper. *CIM Bull.*, 67, 1974, p. 62-73.

LAN, Z., HU, Y., LIU, J., WANG, J., Solvent extraction of copper and zinc from bioleaching solutions with LIX984 and D2EHPA, *Journal of Central South University of Technology*, Volume 12, Number 1, 2005, p.45-49.

LAU, G. F. House forms and recue culture: residential compounds at Yayno (Ancash, Peru), a fortified hilltop town, AD 400–800, *Journal of Anthropological Archaeology*, 29, 2010, p. 327–351.

LEMOS, H. M., Avaliação do ciclo de vida e as normas ISO 14000. Seminário: Impacto da avaliação do ciclo de vida na competitividade da indústria brasileira, Secretaria de Desenvolvimento Tecnológico e Inovação, MCT, São Paulo, 2006.

LEVINE, M. A., Determining the provenance of native copper artifacts from Northeastern North America: evidence from instrumental neutron activation analysis, *Journal of Archaeological Science*, 34, 2007, p.572-87.

LEVY, T. E., ADAMS, R. B., HAUPTMANN, A., PRANGE, M., SCHIMTT-STRECKER, S., NAJJAR, M., Early bronze age metallurgy: a newly discovered copper manufactory in Southern Jordan, *Antiquity*, 76, 2002, p. 425-37.

LI, J., LU, H., GUO, J., XU, Z., ZHOU, Y., Recycle Technology for Recovering Resources and Products from Waste Printed Circuit Boards, *Environ. Sci. Technol.*, 41, no. 6, 2007, p. 1995-2000.

LONGO, B. M., ROSSIGNOL, A., GREEN, J. B., Cardio respiratory health effects associated with sulphurous volcanic air pollution, *Public Health*, Volume 122, Issue 8, August, 2008, p.809-820.

LUCA, R., TOWNLEY, B., ESCOBAR, B., VARGAS, T., Formation of hydrocarbon gaseous compounds during bioleaching of copper sulphide minerals with mesophilic microorganisms, *Hydrometallurgy*, 94, 2008, p.54-57.

LWAMBIYI, M., MAWEJA, K., KONGOLO, K., LWAMBIYI, N. M., DIYAMBI, D., Investigation into the heap leaching of copper ore from the Disele deposit, *Hydrometallurgy*, 98, 2009, p.177-80.

MAINIER, F. B., Sulfeto de hidrogênio: rotas de aproveitamento industrial frente aos problemas de corrosão e contaminação ambiental. *Anais: 11º Congresso Brasileiro de Engenharia Química*. Rio de Janeiro, Setembro, 1996.

MAINIER, F. B. & ROCHA, A. A. H₂S: novas rotas de remoção química e recuperação de enxofre. *Anais: 2º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás*. Rio de Janeiro, Junho, 2003.

MAINIER, F. B., FARIA, S. de A., SIGNORELLI, M., M., SILVA, M. V. S., INOCÊNCIO, C. V. M., SOUZA, R. L. S. de, Desastres industriais: um alerta aos cursos de engenharia, *Anais: VII Seminário Fluminense de Engenharia*, Niterói, RJ, Brasil, 2011, p115-120.

MAINIER, F. B., O ensino de tecnologias químicas e as contaminações industriais, *Anais: VII Encontro Educação em Engenharia - 2002*, UFJF-UFRJ-UFF, Petrópolis – Juiz de Fora, 18/22 de novembro, 2002, 10p.

MAINIER, F. B., Os acidentes químicos: um alerta às disciplinas de processos industriais, *XXIX Congresso Brasileiro de Ensino de Engenharia*, COBENGE, 2001, Porto Alegre, Rio Grande do Sul, 20/21 de Setembro, 2001, 8p.

MAINIER, F. B., SANDRES, G. C., TAVARES, S. S. M., Corrosão por sulfeto de hidrogênio (H₂S) e suas implicações no meio ambiente e na segurança industrial, *8º Congresso Iberoamericano de Engenharia Mecânica*, Cusco, 23 a 25 de outubro, Peru, 2007.

MAINIER, F. B., Tecnologias Limpas: um direito da sociedade, *XXVII Congresso Brasileiro de Ensino de Engenharia – COBENGE 99*, Natal, Rio Grande do Norte, 12/15 setembro, 1999, 7p.

MAJIMA, H., AWAKURA, Y., HIRATO, T., TANAKA, T., The leaching of chalcopyrite in ferric chloride and ferric sulfate solutions. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 24, 1985, p.283-291.

MARCO, E., PENA, J. A., SANTAMARIA, J. The chlorine release at Flix (Spain) on January 21st 1996: a case study, *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 11 1998, p. 153-160.

MARTIN, R. S., WATT, S. F. L. , PYLE, D. M., MATHER, T. A. , MATTHEWS, N.E., GEORG, R. B. , DAY, J. A. , FAIRHEAD, T. , WITT, M. L .I. , QUAYLE, B. M., Environmental effects of ashfall in Argentina from the 2008 Chaitén volcanic eruption,

Journal of Volcanology and Geothermal Research, Volume 184, Issues 3–4, 20 July 2009, p. 462-472.

MATHER, T. A., PYLE, D. M., TSANEV, V. I., MCGONIGLE, A. J. S. OPPENHEIMER, C., ALLEN, A. G., A reassessment of current volcanic emissions from the Central American arc with specific examples from Nicaragua, Journal of Volcanology and Geothermal Research, Volume 149, Issues 3-4, 15 January, 2006, p.297-311.

McDONALD, R. G. & MUIR, D. M., Pressure oxidation leaching of chalcopyrite. Part I: Comparison of medium temperature kinetics and products and effect of chloride ion, Hydrometallurgy 86, 2007a, p. 191-205.

McDONALD, R. G. & MUIR, D. M., Pressure oxidation leaching of chalcopyrite. Part II: Comparison of medium temperature kinetics and products and effect of chloride ion, Hydrometallurgy 86, 2007b, p. 206-220.

McNEIL, I, An encyclopedia of the history of technology, New York: Taylor & Francis e-Library, 2002.

MENZIE, D., TSE, P. K., FELTON, M., JORGENSEN, J., VAN OSS, H., China's Growing Appetite for Minerals, U.S. Geological Survey, 2004.

METER, S. L., FORMENTI, P., PIKETH, S. J., ANNEGARN, H. J., KNEEN, M. A. PIXE investigation of aerosol composition over the Zambian, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, B 150, 1999, p. 433- 438.

MMSD, Breaking new ground: mining, minerals and sustainable development (the report of the MMSD project, London, UK, Earthscan Publications, WBCSD, 2002.

MONTEIRO, L. P. C. & MAINIER, F. B., A indústria do cimento e o meio ambiente, Rio de Janeiro: Publit Soluções Editoriais, 2011.

MONTEIRO, L. P. C. & MAINIER, F. B., Experimentos de lixiviação de metais em corpos-de-prova de cimento branco relacionados com a possível contaminação do cimento produzido a partir da queima de resíduos industriais, Engevista, v.11, n.1, Janeiro, 2009a.

MONTEIRO, L. P. C. & MAINIER, F. B., Impactos sócio-ambientais associados à queima de combustíveis alternativos em fornos de clínquer, IV Congresso Internacional Bioenergia, 18 a 21 de agosto, Curitiba, 2009b.

MOSKALYK, R. R. & ALFANTAZIB, A. M., Review of copper pyrometallurgical practice: today and tomorrow, Minerals Engineering, 16, 2003, p.893-919.

O'GORMAN, G., VON MICHAELIS, H., OLSON, G. J. Novel In-Situ Metal and Mineral Extraction Technology, Final Report, United States Government, September 22, 2004, www.ironmountainmine.com, acessado em 15/01/2011.

OHLWEILER, O. T., Química Inorgânica, vol I e II. São Paulo: Edgard Blücher, 1971.

PANIGRAHI, S., PARHI, P. K., NATHSARMA, K. C., A study on extraction of copper using LIX 84-I and LIX 622N, Separation and Purification Technology, 70 2009, p.58–62.

PATTERSON, C. C. Native Copper, Silver, and Gold Accessible to Early Metallurgists, *American Antiquity*, vol. 36, No. 3, July, 1971, p. 286-321.

PAULO, J. B. A. & LEITE, J. Y. P., A comparison of LIX984® and non-conventional reagents as copper extractants, *Developments in Mineral Processing*, volume 13, 2000, p.70-76.

PEACEY, J., XIAN-JIAN, G., ROBLES, E., Copper Hydrometallurgy - Current Status, Preliminary Economics, Future Direction and Positioning versus Smelting, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, vol. 14, n° 13, jun, 2004, p.560-568.

PERROT, J. , The Prehistoric culture of Beersheba, *Journal of Education Sociology*, Vol 36, April, n. 8, 1963, p.371-376.

PIRET, N. L., The removal and safe disposal of arsenic in copper processing, *JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society*, Volume 51, Number 9, 1999, p.16-17.

PRASAD, S. & PANDEY, B. D., Alternative processes for treatment of chalcopyrite: a review, *Minerals Engineering*, Vol. 11, No. 8, 1998, p.763-781.

PRASAD, S. & PANDEY, B. D., Sulphation roasting studies on synthetic copper-iron sulphides with steam and oxygen, *Canadian Metallurgical Quarterly*, Vol. 38, No. 4, 1999, p.237-247.

PYLE, D. M. & MATHER, T. A., The importance of volcanic emissions for the global atmospheric mercury cycle, *Atmospheric Environment*, Volume 37, Issue 36, November, 2003, p.5115-5124.

QIN, W., ZHANG, Y., Li, W., WANG, J., Simulated small-scale pilot heap leaching of low-grade copper sulfide ore with selective extraction of copper, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 18, 2008, p.1463-1467.

REBITZER, G., EKVALL, T., FRISCHKNECHT, R., HUNKELER, D., NORRIS, G., RYDBERG, T., SCHMIDT, W.P., SUH, S., WEIDEMA, B.P., PENNINGTON, D.W., Part 1, Life cycle assessment: Framework, goal and scope definition, inventory analysis, and applications, *Environment International*, 30, 2004, p. 701-720.

RENMAN, R., JIANKANG, W., JINGHE, C., Bacterial heap-leaching: Practice in Zijinshan copper mine, *Hydrometallurgy*, 83, 2006, p. 77-82.

RODRÍGUEZ, L. A., WATSON, M., ROSE, W. I., BRANAN, Y, K., BLUTH, G. J. S., CHIGNA, G., MATÍAS, O., ESCOBAR, D., CARN, S. A., FISCHER, T. P., SO₂ emissions to the atmosphere from active volcanoes in Guatemala and El Salvador, 1999–2002, *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, Volume 138, Issues 3–4, 15 December, 2004, p.325-344.

RUHRBERG, M., Assessing the recycling efficiency of copper from end-of-life products in Western Europe, *Resources, Conservation and Recycling*, volume 48, 2, 15, August, 2006, p.141-165.

RUI, R., Mining Discharge Pollutes Historic River in Southern China, 2010, <http://www.theepochtimes.com>, acessado em 31/01/2011.

SANDRES, G. S. Sistema integrado de controle interno para vazamento acidental de sulfeto de hidrogênio (H₂S) em refinarias de petróleo, Tese de Doutorado. UFF, 2009.

SAWYER, G. M., SALERNO, G. G., LE BLOND, J. S., MARTIN, R. S., SPAMPINATO, L., ROBERTS, T. J., MATHER, T. A., WITT, M. L. I., TSANEV, V. I., OPPENHEIMER, C., Gas and aerosol emissions from Villarrica volcano, Chile, *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, Volume 203, Issues 1–2, 1 June 2011, p 62-75.

SCHEPS, R. O Império das Técnicas. São Paulo: Papirus Editora, 1994, 230p.

SCOTT, K., *Electrochemical Processes for Clean Technology*, Cambridge, Inglaterra: The Royal Society of Chemistry, 1995, 307p.

SEIFFERT, M. E. B., *Gestão Ambiental – Instrumentos, esferas de ação e educação ambiental*. São Paulo: Atlas, 2009.

SENAI-RS, *Questões Ambientais e produção mais limpa*. Porto Alegre, UNIDO, UNEP, Centro Nacional de Tecnologias Limpas, (Série Manuais de Produção mais Limpa), 2003. 126 p.

SERBULA, S. M., ANTONIJEVIC, M. M., MILOSEVIC, N. M., SMILIC, S.M., ILIC, A. A., Concentrations of particulate matter and arsenic in Bor (Serbia), *Journal of Hazardous Materials*, 181, 2010, p. 43–51.

SHARMA, R. K., CHAWLA, R., KUMAR, S., Chlorine leak on Mumbai Port Trust's Sewriyard: A case study, *Pharm Bioallied Sci.*, Jul-Sep; 2(3): 2010, 161–165.

SHREVE, R. N. & BRINK JR., J. A., *Chemical Process Industries*, New York: McGraw-Hill, 1978, 905p.

SHREVE, R. N. & BRINK JR., J.A., *Indústrias de processos químicos*, Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos, 1997, 732p.

SHREVE, R. N., *Chemical Process Industries*, New York: McGraw-Hill Book, 1956 905p.

SHREVE, R. N., *Chemical Process Industries*, Tokyo: McGraw-Hill Book Kogakusha, 1967, 905p.

SHRIVASTVA, R., Mining of copper in ancient India, *Indian Journal of History of Science*, 34 (3), 1999, p.173-178.

SHUTOV, I. V., SMIRNOV, A. N., KUBERSKY, S. V., Casting and Rolling Module for Obtaining Rolled Wire from Refined Copper, *Metallurgical and Mining Industry*, Vol. 3, No. 6, 2011, p.269-273.

SIDDIQUI, M. H., KUMAR, A., KESARI, K. K., ARIF, J. M., Biomining - A Useful Approach Toward Metal Extraction, *American-Eurasian Journal of Agronomy* 2 (2), 2009, p.84-88.

SLJIVAR, D., The earliest copper metallurgy in the Central Balkans, *Metalurgija, Journal of Metallurgy*, Sérvia, vol. 12, br. 2-3, 2006, p.93-104.

SMEDLEY P. L. & KINNIBURGH, D. G., A review of the source, behavior and distribution of arsenic in natural waters, *Applied Geochemistry*, nº 17, 2002, p.517-568.

SOUSA, A. C. , VALÉRIO, P., ARAÚJO, M. F. Metalurgia antiga do Penedo do Lexim (Mafra): Calcolítico e Idade do Bronze, *Revista Portuguesa de Arqueologia*, Volume 7, Nº 2, 2004, p.97-117.

SPARKS, R. S. L., Magma production and growth of the lava dome of the Soufriere Hills Volcano, Montserrat, West Indies: November 1995 to December 1997, *Geophysical Research Letters*, Vol. 25, nº 25, September 15, 1998, p.3421-3424.

SPATH, P. L., MANN, M. K. , KERR, D. R., Life Cycle Assessment of Coal-fired Power Production - NREL/TP-570-25119, National Renewable Energy Laboratory, U.S. Department of Energy, Colorado, USA, June, 1999.

TASIĆ, V., MILOŠEVIĆ, N., KOVAČEVIĆ, R., PETROVIĆ, N. the analysis of air pollution caused by particle matter emission from the copper smelter complex Bor (Serbia), *Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly*, 16 (3), 2010, p.219–228.

THORNTON, C. P., REHREN, T., A truly refractory crucible from fourth millennium Tepe Hissar, Northeast Iran, *Journal of Archaeological Science*, 36, 2009, p.2700-2712.

TIGRE, P. B., WANDERLEY, A., FERRAZ, J. C., RUSH, H. Tecnologia e meio ambiente: oportunidades para indústria, Rio de Janeiro: Instituto de Economia Industrial, UFRJ, 1994, 139p.

TOLBA, M. K., EL-KHOLY, O., World environment 1972-1992: two decades of challenge, London; Chapman and Hall; 1992, 893p.

TOLBA. M. K., Saving our planet: challenges and hopes, London, Chapman & Hall, 1992.

VASQUEZ, M. & ESPEJO, R., Chemolithotrophic Bacteria in Copper Ores Leached at High Sulfuric Acid Concentration, *Applied and Environmental Microbiology*, Vol. 63, No. 1, Jan, 1997, p.332-334.

VEIT, H. M. et al., Recovery of copper from printed circuit boards scraps by mechanical processing and electrometallurgy, *Journal of Hazardous Materials*, B 137, 2006, p.1704-1709.

VÍTKOVA, M., ETTLER, V., JOHAN, Z., KRÍBEK, B., SEBEK, O., MIHALJEVIC, M., Primary and secondary phases in copper-cobalt smelting slags from the Copperbelt Province, Zambia, *Mineralogical Magazine*, August , Vol. 74, 4, 2010, p. 581–600.

WARDMAN, J. B., WILSON, T. M., BODGER, P. S., COLE, J. W., JOHNSTON, D. M., Investigating the electrical conductivity of volcanic ash and its effect on HV power systems, *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, September, 2011.

WATLING, H. R., The bioleaching of sulphide minerals with emphasis on copper sulphides. A review, *Hydrometallurgy*, 84, 2006, p.81-108.

WHO, World Health Organization, Guidelines for Drinking Water Quality, Recommendations, 2nd ed., vol. 2, Geneva, 1996.

WILSON, T., COLE, J., JOHNSTON, D., CRONIN, S., STEWART, C., DANTAS, A. Short- and long-term evacuation of people and livestock during a volcanic crisis: lessons from the 1991 eruption of Volcán Hudson, Chile, *Journal of Applied Volcanology* 1:2, 2012.

WONGTSCHOWSKI, P. *Indústria Química: Riscos e Oportunidades*, S. Paulo: Editora Edgard Blücher, 1999, 215p.

WU, A., XI, Y., YANG, B. H., CHEN, X. S., JIANG, H. C., Study on grey forecasting model of copper extraction rate with bioleaching of primary sulfide ore, *Acta Metallurgy*, vol 20, n°2, April, 2007, p.117-128.

WU, A., YIN, S., QIN, W., QIU, G., The effect of preferential flow on extraction and surface morphology of copper sulphides during heap leaching, *Hydrometallurgy*, 95, 2009, p.76-81.

XI, S., ZHENG, Q., ZHANG, Q., SUN, G., Metabolic profile and assessment of occupational arsenic exposure in copper and steel-smelting workers in China, *International Archives Occupational Environmental Health*, 84, 2011, p.347–353.

XINGYU, L., BIAO, W., BOWEI, C., JIANKANG, W., RENMAN, R., GUOCHENG, Y., DIANZUO, W., Bioleaching of chalcocite started at different pH: Response of the microbial community to environmental stress and leaching kinetics, *Hydrometallurgy*, 103, 2010, p.1-6.

YARDLEY, J. 40,000 Chinese Evacuated From Explosion Death Zone, *The New York Times*, 27/12/2003, 2003.

YOSHIDA, A., TERAZONO, A., ARAMAKI, T., HANAKI, K., Secondary materials transfer from Japan to China: destination analysis, *Journal Material Cycles and Waste Management in Asia*, 7, 2005, p. 8-15.