



**Julia Hernandez Cardoso**

**Decomposição redutora de  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  na  
presença de  $H_2(g)$**

**Dissertação de Mestrado**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos do Departamento de Engenharia Química e de Materiais do Centro Técnico Científico da PUC-Rio.

Orientador : Prof. Dr. Rodrigo Fernandes Magalhães de Souza  
Co-orientador: Prof. Dr. Eduardo de Albuquerque Brocchi

Rio de Janeiro  
Dezembro de 2018



**Julia Hernandez Cardoso**

**Decomposição redutora de  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  na  
presença de  $H_2(g)$**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos do Departamento de Engenharia Química e de Materiais do Centro Técnico Científico da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

**Prof. Dr. Rodrigo Fernandes Magalhães de Souza**

Orientador

Departamento de Engenharia Química e de Materiais –  
PUC-Rio

**Prof. Dr. Eduardo de Albuquerque Brocchi**

Co-orientador

Departamento de Engenharia Química e de Materiais –  
PUC-Rio

**Prof. Dr. Francisco José Moura**

Departamento de Engenharia Química e de Materiais –  
PUC-Rio

**Prof. Dr. Alexandre Vargas Grillo**

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio  
de Janeiro – IFRJ

**Prof. Dr. Márcio da Silveira Carvalho**

Coordenador Setorial do Centro Técnico Científico –  
PUC-Rio

Rio de Janeiro, 17 de Dezembro de 2018

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, do autor e do orientador.

**Julia Hernandez Cardoso**

Graduou-se em Engenharia Química pela Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (Rio de Janeiro, Brasil).

Ficha Catalográfica

Cardoso, Julia Hernandez

Decomposição redutora de  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  na presença de  $H_2(g)$  / Julia Hernandez Cardoso; orientador: Rodrigo Fernandes Magalhães de Souza; co-orientador: Eduardo de Albuquerque Brocchi. – Rio de Janeiro: PUC-Rio, Departamento de Engenharia Química e de Materiais, 2018.

v., 97 f: il. color. ; 30 cm

Dissertação (mestrado) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Química e de Materiais .

Inclui bibliografia

1. Engenharia Química – Teses. 2. Engenharia de Materiais – Teses. 3. decomposição redutora;. 4. sulfato de magnésio;. 5. óxido de magnésio;. 6. redução com hidrogênio.. I. Souza, Rodrigo Fernandes Magalhães. II. Brocchi, Eduardo Albuquerque. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia Química e de Materiais . IV. Título.

CDD: 620.11

## Agradecimentos

Aos meus pais, Izabel e Wagner, e minha irmã, Carolina por todo o apoio e suporte que me deram ao longo do curso.

Ao meu orientador Rodrigo Fernandes Magalhães de Souza pelo empenho, dedicação, orientação e ensinamentos ao longo do programa.

Ao meu co-orientador Eduardo de Albuquerque Brocchi pelo apoio e oportunidade de pesquisa.

Ao Bruno Muniz e ao Pedro Ribeiro, aos técnicos dos laboratórios: Henrique Meira, Asafe Bittencourt, Maurício Dupim e Rodrigo Araújo, e as Prof<sup>as</sup> Maria Isabel Paes e Tatiana Saint'Pierre, pela ajuda com as análises.

À Vale e ao ITV pela parceria estabelecida e financiamento do projeto.

Aos meus amigos Ana Dourado, Artur Serpa, Juliana Sette e Renata Nofal. Obrigada pelas risadas, pelos conselhos, pelos estudos em grupo e pelo companheirismo. Sem vocês não teria conseguido.

Ao meu namorado, Tiago Medeiros, por toda a compreensão e apoio principalmente na reta final do projeto.

Aos integrantes da banca pela colaboração e disponibilidade.

Aos meus professores e a todos que de certa forma contribuíram para o projeto.

## Resumo

Cardoso, Julia Hernandez; Souza, Rodrigo Fernandes Magalhães; Brocchi, Eduardo Albuquerque. **Decomposição redutora de  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  na presença de  $\text{H}_2(\text{g})$** . Rio de Janeiro, 2018. 97p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Em processos de lixiviação sulfúrica de concentrados minerais contendo magnésio, é comum que este metal permaneça em solução após as etapas de neutralização e precipitação seletiva de impurezas. Sob a perspectiva de integração mássica desse material, é possível utilizar o  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  obtido como um precursor na formação de  $\text{MgO}$  que, por sua vez, pode ser empregado nas etapas de neutralização dos fluxogramas de processo em substituição aos insumos tradicionalmente empregados e adquiridos pela indústria. Desta forma, os processos de decomposição redutora se apresentam como uma alternativa para a redução da temperatura de processamento do  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , incorporando aos produtos um melhor desempenho quanto à reatividade. Dentro desse contexto, o presente trabalho tem como objetivo apreciar o processo de decomposição redutora deste sal na presença de hidrogênio, entender o comportamento do sistema reacional e caracterizar os produtos reacionais, via MEV/EDS, ICP/OES e FTIR. O estudo termodinâmico através do *software* Medusa confirmou a alta solubilidade entre o sulfato e o magnésio e o *software* HSC certificou que a presença de um agente redutor é significativa, pois há uma diminuição considerável de temperatura do processo. Já o estudo experimental da decomposição em atmosfera redutora indica que é possível transformar o referido sulfato no óxido de interesse em temperaturas abaixo de  $800\text{ }^\circ\text{C}$  o que, por sua vez, caracteriza-se como uma redução de pelo menos  $400\text{ }^\circ\text{C}$  quando comparado com o mesmo processo em atmosfera não redutora. A reatividade do produto final foi classificada como adequada, de acordo com a metodologia proposta, atingindo a faixa de pH básico dentro do intervalo de tempo apropriado (abaixo de 120 s). Com isso, o estudo indica que o referido processo unitário pode se configurar, de fato, como uma alternativa para a diminuição da temperatura de decomposição do  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

### Palavras-chave

decomposição redutora; sulfato de magnésio; óxido de magnésio; redução com hidrogênio.

## Abstract

Cardoso, Julia Hernandez; Souza, Rodrigo Fernandes Magalhães (Advisor); Brocchi, Eduardo Albuquerque (Co-Advisor). **Reductive decomposition of  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  in the presence of  $\text{H}_2(\text{g})$** . Rio de Janeiro, 2018. 97p. Dissertação de mestrado – Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

In sulfuric leaching processes of mineral concentrates containing magnesium, it is common for this metal to remain in solution after the steps of neutralization and selective precipitation of impurities. Removing the liquors can easily be achieved by crystallization of the sulfate in the heptahydrate form. From the perspective of the mass integration of this material, it is possible to use the  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  obtained as an intermediate in MgO formation which, in return, can be used in the neutralization steps of the process flowcharts instead of the inputs traditionally used and acquired by the industry. To this end, the resulting oxide must have a high surface area and, consequently, a high acid reactivity. Considering the simple decomposition of the magnesium salt, the temperature which this reaction occurs is high so that such properties are incorporated into the product. In this way, the reductive decomposition processes are presented as an alternative for the reduction of the processing temperature of the  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , incorporating a better performance in the reactivity to the products. In this context, the present work aims to evaluate the process of reductive decomposition of this salt in the presence of hydrogen, to understand the behavior of the reaction system and to characterize the reaction products, via MEV/EDS, ICP/OES and FTIR. The experimental study of the decomposition in reducing atmosphere indicates that it is possible to transform said sulfate into the oxide of interest at temperatures below 800 °C which, in return, is characterized as a reduction of at least 400 °C when compared to the same process in a non-reducing atmosphere. The reactivity of the final product was classified as adequate, according to the proposed methodology, reaching the basic pH range within the appropriate time interval (below 120s). Thus, the study indicates that the said unitary process can in fact be configured as an alternative for the decrease in the decomposition temperature of  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

## Keywords

reductive decomposition; magnesium sulfate; magnesium oxide; reduction with hydrogen.

# Sumário

1	Introdução	15
2	Revisão Bibliográfica	18
2.1	Exemplos de uma rota de processos químicos onde o $MgSO_4$ surge como um possível co-produto tecnológico.	18
2.2	Decomposição térmica de sais	21
2.3	Decomposição redutora de sulfatos	24
2.4	Uso tecnológico do MgO	32
2.5	Metodologias Analíticas	35
2.6	Análise crítica do estado da arte	36
3	Materiais e Métodos	37
3.1	Reagentes químicos empregados	37
3.2	Apreciação Termodinâmica	37
3.3	Ensaio experimentais	37
3.3.1	Decomposição térmica	38
3.3.2	Estudo do efeito da temperatura em um tempo fixo	38
3.3.3	Avaliação do efeito da temperatura ao longo do tempo (Decomposição Redutora)	39
3.4	Acompanhamento dos resultados experimentais	39
3.5	Caracterização dos materiais envolvidos	40
3.6	Avaliação do desempenho do produto reacional	41
4	Apreciação Termodinâmica	42
4.1	Avaliação da solubilidade dos metais presentes nos licores de lixiviação sulfúrica	42
4.2	Avaliação da viabilidade das reações	47
4.2.1	Decomposição térmica	47
4.2.2	Decomposição Redutora com $H_2(g)$	49
5	Resultados e Discussões	54
5.1	Caracterização do $MgSO_4 \cdot 7H_2O$	54
5.2	Estudo da decomposição do $MgSO_4 \cdot 7H_2O$	56
5.2.1	Decomposição Térmica	56
5.2.2	Fluidodinâmica do escoamento do $H_2$ e do Ar.	57
5.2.3	Estudo do efeito da temperatura em um tempo fixo (Decomposição Redutora)	63
5.2.3.1	Caracterização dos materiais envolvidos	64
5.2.3.2	Avaliação do desempenho do produto reacional obtida após ensaio de 794 °C.	72
5.2.4	Avaliação do efeito de temperatura ao longo do tempo	72
5.2.4.1	Apresentação dos resultados em questão	73
5.2.4.2	Caracterização do material envolvido	79
5.2.4.3	Avaliação do desempenho do produto reacional.	87

5.2.4.4	Avaliação do BET.	87
6	Considerações Finais	89
7	Sugestões para Trabalhos Futuros	91
8	Referências Bibliográficas	92



## Lista de figuras

Figura 2.1 Conversão em MgO com diferentes agentes redutores. Adaptado de: Scheidema, M. (2015).	32
Figura 3.1 Desenho esquemático do forno tubular.	38
Figura 4.1 Solubilidade do níquel no sulfato.	42
Figura 4.2 Solubilidade do cobalto(+2) no sulfato.	43
Figura 4.3 Solubilidade do cobalto(+3) no sulfato.	43
Figura 4.4 Solubilidade do ferro(+3) no sulfato.	44
Figura 4.5 Solubilidade do ferro(+2) no sulfato.	44
Figura 4.6 Solubilidade do alumínio no sulfato.	45
Figura 4.7 Solubilidade do cromo(+2) no sulfato.	45
Figura 4.8 Solubilidade do cromo(+3) no sulfato.	46
Figura 4.9 Solubilidade do magnésio no sulfato.	46
Figura 4.10 Decomposição térmica do $\text{MgSO}_4$ e do $\text{SO}_3$ .	47
Figura 4.11 Gráfico de predominância da decomposição térmica.	48
Figura 4.12 Composição do $\text{MgSO}_4$ ao longo da temperatura.	49
Figura 4.13 Decomposição redutora do $\text{MgSO}_4$ e do $\text{SO}_2$ .	50
Figura 4.14 Gráfico de predominância com pressão fixa de $\text{O}_2$ de $1.10^{-5}$ atm.	51
Figura 4.15 Gráfico de predominância com pressão fixa de $\text{O}_2$ de $1.10^{-10}$ atm.	51
Figura 4.16 Gráfico de predominância com pressão fixa de $\text{O}_2$ de $1.10^{-15}$ atm.	52
Figura 4.17 Composição da decomposição redutora estequiometria de 1:1.	53
Figura 4.18 Composição da decomposição redutora estequiometria de 1:2.	53
Figura 5.1 Análise morfológica do $\text{MgSO}_4.7\text{H}_2\text{O}$ : magnificação do equipamento de 30x.	54
Figura 5.2 Análise morfológica do $\text{MgSO}_4.7\text{H}_2\text{O}$ : magnificação do equipamento de 80x.	55
Figura 5.3 Região analisada por EDS em um cristal de $\text{MgSO}_4.7\text{H}_2\text{O}$ .	55
Figura 5.4 Resultado do TG.	57
Figura 5.5 Viscosidades dinâmicas do argônio e do hidrogênio ao longo das temperaturas.	58
Figura 5.6 Reynolds vs Temperatura do $\text{H}_2$ .	59
Figura 5.7 Reynolds vs Temperatura do Ar	59
Figura 5.8 Reynolds vs Vazão de Ar.	60
Figura 5.9 Reynolds vs Vazão do $\text{H}_2$ .	61
Figura 5.10 Perda de massa vs Fluxo de Ar	61
Figura 5.11 Perda de massa vs Fluxo de $\text{H}_2$ .	62
Figura 5.12 Abate dos gases turvo.	62

Figura 5.13 Histograma de conversão do processo em função da temperatura.	64
Figura 5.14 Análise morfológica de uma amostra do produto reacional processado a 751 °C: magnificação do equipamento de 30x.	65
Figura 5.15 Análise morfológica de uma amostra do produto reacional processado a 751 °C: partícula aleatória 1 sob magnificação do equipamento de 300x.	65
Figura 5.16 Análise morfológica de uma amostra do produto reacional processado a 751 °C: partícula aleatória 2 sob magnificação do equipamento de 300x	65
Figura 5.17 Análise morfológica de uma amostra do produto reacional processado a 751 °C: partícula aleatória 3 sob magnificação do equipamento de 300x.	66
Figura 5.18 Região analisada por EDS em um cristal da amostra do produto reacional processado a 751 °C	66
Figura 5.19 Mapeamento dos elementos químicos de interesse em uma da amostra do produto reacional processado a 751 °C: região analisada	67
Figura 5.20 Mapeamento dos elementos químicos de interesse em uma da amostra do produto reacional processado a 751 °C: mapeamento de oxigênio.	67
Figura 5.21 Mapeamento dos elementos químicos de interesse em uma da amostra do produto reacional processado a 751 °C: mapeamento de enxofre.	67
Figura 5.22 Mapeamento dos elementos químicos de interesse em uma da amostra do produto reacional processado a 751 °C: mapeamento de magnésio.	68
Figura 5.23 Análise morfológica de uma amostra do produto reacional processado a 773 °C: magnificação do equipamento de 30x.	68
Figura 5.24 Análise morfológica de uma amostra do produto reacional processado a 773 °C: partícula aleatória 1 sob magnificação do equipamento de 300x	69
Figura 5.25 Análise morfológica de uma amostra do produto reacional processado a 773 °C: partícula aleatória 2 sob magnificação do equipamento de 300x.	69
Figura 5.26 Análise morfológica de uma amostra do produto reacional processado a 773 °C: partícula aleatória 3 sob magnificação do equipamento de 300x.	69
Figura 5.27 Região analisada por EDS em um cristal da amostra do produto reacional processado a 773 °C.	70
Figura 5.28 Mapeamento dos elementos químicos de interesse em uma da amostra do produto reacional processado a 773 °C: região analisada.	70
Figura 5.29 Mapeamento dos elementos químicos de interesse em uma da amostra do produto reacional processado a 773 °C: (b) mapeamento de oxigênio.	71

Figura 5.30 Mapeamento dos elementos químicos de interesse em uma da amostra do produto reacional processado a 773 °C: mapeamento de enxofre.	71
Figura 5.31 Mapeamento dos elementos químicos de interesse em uma da amostra do produto reacional processado a 773 °C: mapeamento de magnésio.	71
Figura 5.32 Conversão vs tempo das temperaturas selecionadas para a análise de ICP/OES.	82
Figura 5.33 Transmitância vs comprimento de onda das três amostras.	83

## Lista de tabelas

Tabela 2.1 Composição química do minério laterítico. Adaptado de: Morcali, M. H. et al. (2017))	20
Tabela 2.2 Composição do licor de lixiviação do minério limonítico. Adaptado de: Agatzini-Leonardou, S. et al. (2009))	21
Tabela 2.3 Diferentes catalisadores utilizados para o $\text{CaSO}_4$ . Adaptado de: Yan, Z. et al. (2015).	24
Tabela 3.1 Cálculo da perda de massa teórica	40
Tabela 5.1 Resultado da microanálise de EDS da região em destaque na Figura (5-3).	56
Tabela 5.2 Resultado da Decomposição Térmica.	57
Tabela 5.3 Viscosidade dinâmica calculada.	58
Tabela 5.4 Reynolds do hidrogênio.	58
Tabela 5.5 Reynolds do argônio.	59
Tabela 5.6 Diferentes fluxos de Ar e $\text{H}_2$ .	60
Tabela 5.7 Resultados experimentais de decomposição térmica.	63
Tabela 5.8 Resultado da microanálise de EDS da região em destaque na Figura (5-18).	67
Tabela 5.9 Resultado da microanálise de EDS da região em destaque na Figura (5-27).	70
Tabela 5.10 Resultados dos testes de reatividade envolvendo o produto da reação com C.	72
Tabela 5.11 Perda de massa vs Tempo na temperatura de 700 °C.	73
Tabela 5.12 Perda de massa vs Tempo na temperatura de 710 °C.	73
Tabela 5.13 Perda de massa vs Tempo na temperatura de 720 °C.	74
Tabela 5.14 Perda de massa vs Tempo na temperatura de 730 °C.	74
Tabela 5.15 Perda de massa vs Tempo na temperatura de 740 °C.	75
Tabela 5.16 Perda de massa vs Tempo na temperatura de 750 °C.	75
Tabela 5.17 Perda de massa vs Tempo na temperatura de 760 °C.	76
Tabela 5.18 Perda de massa vs Tempo na temperatura de 770 °C.	76
Tabela 5.19 Perda de massa vs Tempo na temperatura de 780 °C.	77
Tabela 5.20 Testes na temperatura de 750 °C.	78
Tabela 5.21 Concentração de $\text{H}_3\text{O}^+$ na água e no peróxido ao longo do tempo.	79
Tabela 5.22 Enxofre (%) nas amostras na temperatura de 700 °C.	80
Tabela 5.23 Enxofre (%) nas amostras na temperatura de 720 °C.	80
Tabela 5.24 Enxofre (%) nas amostras na temperatura de 740 °C.	80
Tabela 5.25 Enxofre (%) nas amostras na temperatura de 760 °C.	81
Tabela 5.26 Enxofre (%) nas amostras na temperatura de 780 °C.	81
Tabela 5.27 Bandas referente à amostra do $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .	84
Tabela 5.28 Bandas referente à amostra de 12 minutos.	85
Tabela 5.29 Bandas referente à amostra de 24 minutos.	86
Tabela 5.30 Identificação da presença do MgO na amostra de 24 minutos.	86



*"A flor que desabrocha na adversidade é a  
mais rara e mais bela de todas."*

**Imperador da China, *Mulan*.**

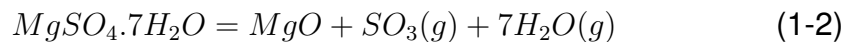
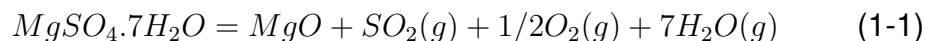
# 1 Introdução

O sulfato de magnésio ( $\text{MgSO}_4$ ) é um composto que possui diferentes hidratações e funções que são aplicadas, em sua grande maioria, nas indústrias. A forma anidro não existe na natureza, mas a Kieserita ( $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) e o sal de Epsom ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) são as duas formas mais comuns a serem apresentadas, dependendo da localização. Habashi, F. (1997) relata sobre a utilização da Kieserita como um aditivo em fertilizantes que intensifica as propriedades granulares, já ao passo que o sal de Epsom combate a deficiência do magnésio nessa área. Em geral, o sulfato é usado na produção de cimento, aminoácidos, antibióticos, fermento, melço, na preparação de papel, de minério, sais de banho, cosméticos, para precipitar contaminantes de soluções de alumínio, entre outros. Além disso, aparece como possível coproduto em rotas extrativas baseadas na lixiviação sulfúrica de minérios e concentrados. Nesse particular, destaque para as lateritas de níquel, no qual o conteúdo de magnésio é substancialmente elevado. Sob essa perspectiva, com o previsto aumento na exploração destas rochas, existe uma expectativa de incremento na produção deste sal, estimulando usos alternativos, particularmente nos próprios fluxogramas de processo.

Diante deste cenário, surge como alternativa, com potencial de interesse industrial, cristalizar o referido sal e decompô-lo termicamente. Com isso, têm-se dois desdobramentos positivos como desfecho para os grandes volumes de sulfato de magnésio produzido em lixiviações sulfúricas de lateritas de Ni. O primeiro seria dar um destino mais nobre para o magnésio no próprio fluxograma de processos químicos, transformando-o em óxido de magnésio e utilizá-lo como agente neutralizador de pH. E o segundo aspecto seria encaminhar o enxofre, após a decomposição e a produção de  $\text{SO}_2$ , para a fábrica de ácido sulfúrico e depois da obtenção deste, retroalimentar no fluxograma. Isto significa que há uma possível integração mássica tanto do enxofre quanto do magnésio no processo produtivo.

Nesse sentido, propõe-se que a partir da recuperação do magnésio, via cristalização do  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (Sal de Epsom), efetue-se a decomposição térmica visando a formação seletiva de MgO e um fluxo gasoso rico em

SO<sub>2</sub> (g) e/ou SO<sub>3</sub> (g). Tal iniciativa pode ser exemplificada pelas equações químicas (1-1) e (1-2).

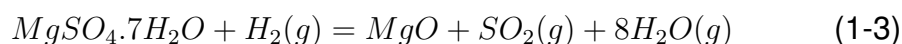


Todavia, é reconhecido que a decomposição térmica é um processo endotérmico que, no caso particular deste sulfato, tende a ocorrer em temperaturas acima de 1000 °C, o que torna o processo energeticamente intensivo. Ademais, verifica-se que o produto gerado tende a não possuir um bom desempenho em operações unitárias de neutralização, sendo caracterizado muitas vezes como pouco reativo e tendo, portanto, uma baixa aceitação em iniciativas desta natureza. Nesse sentido, torna-se conveniente buscar formas de diminuir a temperatura de transformação do sulfato de magnésio no seu respectivo óxido.

Desta forma, a incorporação de um agente redutor ao processo unitário de decomposição surge como alternativa para minimizar essa temperatura de transformação conferindo, na teoria, ao produto MgO melhores propriedades para aplicação no fluxograma. Assim, o processo deixa de ser classificado como decomposição térmica para ser classificado como decomposição redutora, cujo comportamento depende do agente redutor empregado. Um exemplo deste processo pode ser verificado no trabalho de Souza, B. M. D. (2016).

Estudos anteriores indicam que a presença de agentes redutores como C (s), CO(g), H<sub>2</sub>(g) e S(g) podem colaborar de forma eficiente na diminuição da temperatura de decomposição do sulfato de magnésio. No entanto, existe o interesse de correlacionar essa mudança com o aumento de reatividade do óxido produzido, visando identificar a condição mais favorável para obter um material a ser utilizado em operações de neutralização de pH, como pode ser visto nos trabalhos de Huang, J. et al. (2018), Heiderscheidt, E. et al (2018) e Freitas, E.V.D.S. et al. (2009).

Nesse sentido, a presente dissertação tem por proposta avançar nesse certame empregando hidrogênio como agente redutor. A motivação pela escolha deste agente está relacionada com os produtos gasosos típicos da reação, vide equação química (1-3), formando óxidos de enxofre gasoso e água.



Assim sendo, levando em consideração um possível emprego posterior do fluxo gasoso na manufatura de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, é conveniente que nessa



corrente material não estejam presentes produtos da combustão de constituintes portadores de carbono. Outro aspecto positivo é a formação de água como coproduto não danoso tanto para o processo quanto para o meio ambiente.

Dentro deste contexto, o presente trabalho tem como objetivo principal avaliar a rota de processamento de decomposição do sulfato de magnésio heptahidratado ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) visando a obtenção do óxido de magnésio ( $\text{MgO}$ ) em uma atmosfera redutora de hidrogênio gasoso,  $\text{H}_2(\text{g})$ . Especificamente, o estudo se propõe a realizar uma avaliação termodinâmica detalhada do referido sistema reacional, avaliar o efeito da temperatura no processo químico e caracterizar os produtos reacionais por meio de técnicas convencionais Microscópio Eletrônico de Varredura/ Espectroscopia de Raios-X por Dispersão em Energia (MEV/EDS), Espectrometria de Emissão Óptica com plasma acoplado (ICP/OES), Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) e Método BET (Braunauer, Emmet e Teller). Em seguida, o trabalho contempla uma avaliação do desempenho do material produzido quando aplicado em operação de neutralização, determinando se o produto obtido é de fato consistente com a aplicação de interesse.

## 2

### Revisão Bibliográfica

Este capítulo tem por objetivo detalhar estudos já publicados da decomposição de sulfatos na presença, ou não, de diferentes agentes redutores comuns. Trabalhos acerca da decomposição térmica de sulfatos são objetos de interesse tanto na indústria do petróleo, químicos para agricultura quanto mineral, em particular nesta última para tratamento de resíduos sólidos.

#### 2.1

##### **Exemplos de uma rota de processos químicos onde o $MgSO_4$ surge como um possível co-produto tecnológico.**

Dentro desse contexto, observa-se que a rota de produção de níquel a partir de lateritas se apresenta como um exemplo didático para o possível aproveitamento do alto conteúdo de Mg destas rochas, segundo a proposta do presente estudo de pesquisa. Neste sentido, este tópico visa expor o contexto minero-metalúrgico onde a cristalização, decomposição e o aproveitamento do óxido produzido podem trazer contribuições no sentido de otimização do fluxograma de processo.

Sob essa perspectiva, o níquel se destaca como o vigésimo-quarto elemento mais comum na crosta terrestre. De acordo com a empresa Vale (2017), este metal possui características que motivam seu uso em aplicações tecnológicas como, por exemplo, ser um bom condutor térmico e elétrico, maleável, bastante resistente tanto à corrosão quanto à oxidação, além de possuir propriedades magnéticas. No que diz respeito ao emprego, verifica-se sua utilização na confecção de moedas, em revestimentos metálicos, em reações catalíticas e, principalmente, como elemento de liga. A partir do *U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries*, (2018), verifica-se que 48 % do níquel primário são consumidos pela indústria siderúrgica, majoritariamente como aço inoxidável; 40 % na obtenção de ligas não ferrosas e superligas, 8 % em galvanoplastia e 4 % em outras aplicações.

Todavia, este cenário tende a mudar nas próximas décadas como pode ser verificado no trabalho de Zeng, X. et al. (2018). Dentre as apli-

cações que devem ganhar espaço, destacam-se as baterias recarregáveis a serem usadas em veículos elétricos que, de acordo com estudos recentes, devem possuir, principalmente, composições de: níquel-hidreto metálico, níquel-zinco e níquel-cádmio, como armazenamento de carga para os veículos (Reddy, J.K. et al. (2018), Fetcenko, M. et al. (2015), Mud, G.M. (2010)). Como as recentes críticas e possíveis futuras barreiras impostas aos motores de combustão interna, observa-se um incremento de interesse no estímulo à tecnologia dos veículos elétricos. Ademais, observa-se que estas baterias possuem alta energia armazenada, potência, confiabilidade e resistência. No setor do transporte já se observa um avanço significativo, visto que a emissão dos gases estufa tende a diminuir, consumindo menos óleo e sendo ecologicamente menos impactante. Além disso, diminui o custo operacional e aumenta a eficiência do motor que antes operava em 25 % e passaria a operar a 80 %.

Em termos de ocorrência mineral, Andrade, M. R, et al. (2004) cita que o níquel pode ser extraído a partir de minérios sulfetados, o que corresponde a 60 % da produção, ou de minérios lateríticos, os 40 % complementares. No entanto, observa-se que 70 % da reserva mundial deste metal encontra-se na forma de ocorrências lateríticas. Estas, por sua vez, são formadas a partir do intemperismo ao longo dos anos, e sua composição varia de acordo com a profundidade do perfil das rochas e dos lugares aonde são formados, já que o fato do solo ser úmido ou seco provoca esta mudança. Devido à complexidade na sua formação, os minérios lateríticos foram definidos de forma genérica em três categorias: limonitas, saprolitas (argilosos) e serpentinas (silicatados), iniciando a ordem a partir da superfície. Wanderley, K. B. (2018) apresenta uma variação de níquel da primeira na faixa de 1,3-2,5 %, enquanto a segunda apresenta, aproximadamente, 1,2 % e a terceira na faixa de 1,8-2,5 %. Diferentemente dos sulfetos de níquel, que são portadores com elevado conteúdo do metal de interesse e propriedades específicas que permitem viabilizar separações por meio de operações unitárias tradicionais, as lateritas possuem um conteúdo de Ni baixo e disseminado em diferentes minerais na forma de elemento de substituição na rede cristalina. Desta forma, as operações de processamento mineral tendem a, de uma maneira geral, não ser aplicáveis no intuito de concentrar o elemento de interesse.

A Tabela (2-1) apresenta um exemplo da composição química de um minério laterítico.

Tabela 2.1: Composição química do minério laterítico. Adaptado de: Morcali, M. H. et al. (2017))

Elementos	Ni	Fe	Co	Al	Si	Mg	Ca	C	S
Massa (%)	1.8	38.77	0.11	1.73	16.44	2.31	2.01	0.02	0.03
	NiO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CoO	SiO <sub>2</sub>	MgO	CaO			
	2.29	55.1	0.14	3.25	3.85	2.81			

Pode-se observar que existem os metais Fe e Si apresentam valores maiores do que os metais de interesse: Ni e Co, de modo que a ganga mineral possui uma quantidade bastante expressiva. Assim sendo, após a lavra e caracterização mineralógica da corrida da mina, os minérios lateríticos de níquel são processados quimicamente por diferentes rotas em função, principalmente, dos teores de níquel, cobalto, ferro e magnésio. Os fluxogramas de processos químicos usualmente aplicados para lateritas de níquel são apresentados de acordo com Dalvi, A. et al. (2004), Taylor, A. (2000) e Simons, C.S. (1998).

A escolha entre duas rotas metalúrgicas: a pirometalúrgica ou a hidrometalúrgica. Para os silicatados, é comumente usada à rota pirometalúrgica, enquanto que para a limonita e os argilosos tendem a ser usados Processo Caron e Processo HPAL (*High Pressure Acid Leaching*), respectivamente, correspondentes a uma abordagem hidrometalúrgica do processo extrativo. Nesse particular, observa-se que a lixiviação em meio sulfúrico se apresenta como uma alternativa bastante investigada tendo como exemplo os trabalhos de Dong, Li et al. (2010), Kar, B.B. et al. (2000) e Li, J. et al. (2013).

Assim sendo, ao longo dos processos de obtenção de níquel podem-se prever volumes expressivos de rejeitos gerados devido a diversidade de metais presentes na composição. Para os minérios limoníticos, a Tabela (2-2) exhibe metais dissolvidos existentes e suas concentrações após serem submetidos a soluções sulfúricas ácidas. Para que estes metais sejam recuperados ou separados, existem operações unitárias específicas como, por exemplo, precipitação e cristalização, troca iônica e extração por solventes.

Tabela 2.2: Composição do licor de lixiviação do minério limonítico. Adaptado de: Agatzini-Leonardou, S. et al. (2009))

Metal	Concentração (g/L)
Ni <sup>2+</sup>	4.80
Co <sup>2+</sup>	0.36
Fe <sup>3+</sup>	23.00
Al <sup>3+</sup>	6.00
Cr <sup>3+</sup>	1.00
Mg <sup>2+</sup>	8.00

Nota-se que o magnésio aparece com bastante frequência nas soluções oriundas da lixiviação, novamente com uma concentração acima dos metais de interesse. Devido à própria natureza do magnésio, este tende a permanecer na solução depois das etapas de neutralização e purificação de Fe, Al e Cr, assim como na extração de Ni e Co. Isso significa que dentro de um fluxograma de processamento de uma neutralização e extração, dentre os elementos químicos típicos das lateritas ele tende a ser o último a precipitar/cristalizar por causa de sua marcante solubilidade como sulfato e afinidade pelo íon propriamente dito. Logo ele deve permanecer em solução e, naturalmente, pode se gerar um problema, dependendo do teor de Mg<sup>+2</sup> e SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>, de tratamento de efluentes industriais, já que de acordo com a CONAMA (2005) só é possível um despejo de até 250 mg/L em águas doces. Além disso, devido aos teores expressivos e marcante afinidade por íons sulfato, o consumo de ácido sulfúrico tende a ser elevado na digestão de lateritas, sendo a relação entre o consumido no elemento de interesse e nos impurificantes bastante desvantajosa.

## 2.2

### Decomposição térmica de sais

O estudo do Ghasri-Khouzani, M. et al. (2009) apresenta a decomposição térmica do sulfato de alumínio, como pode ser observado na equação (2-1), que ocorre a partir da temperatura de 1000 °C. O objetivo deste é investigar a influencia da ativação mecânica antes da decomposição térmica. Para isso foi utilizado o sulfato de alumínio octadecahidratado que foi macerado até obter o tamanho milimétrico e colocado na estufa por 1 hora a 400 °C para desidratar. A ativação mecânica foi realizada em um moinho de bolas com taxa de 580 rpm na proporção de pó-bola de 1:15 em tempos de 1-5 horas. Após isso foram feitas análises na balança termogravimétrica

(TG), na Difração de Raios-X (DR-X) e na Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Os resultados indicaram que o sulfato de alumínio é mais suscetível a decomposição quando submetidos a ativação mecânica antes, isso ocorre devido ao aumento do distúrbio estrutural e a área superficial específica. Quanto mais tempo o sulfato permanecer no moinho de bolas, menor é a sua temperatura de decomposição.



Bakane, M.A. et al. (2010) estudaram a decomposição do sulfato de cério tetra hidratado, já que é um assunto bastante discutido em relação se há produto intermediário ou não. Alguns pesquisadores afirmam que a decomposição térmica do sulfato de cério tem como produto o óxido de cério enquanto outros afirmam que existe uma etapa intermediária que a produção do sulfato ceroso e em seguida o óxido de cério. Isso pode ser devido a diferentes faixas de temperaturas utilizadas e diferentes atmosferas como nitrogênio, vácuo e ar. Para isso foram usados dois sulfatos de cério tetra hidratados para meio de comparação. O primeiro foi preparado a partir do aquecimento do óxido de cério com o ácido sulfúrico concentrado, como se pode ver na equação (2-2). E o segundo, comercial. Ambas as amostras foram aquecidas a 500 °C por 16 horas para verificação da formação do sulfato de cério. As técnicas usadas neste estudo foram a de Fotoluminescência e a Difração de Raios-X (DR-X). Os resultados obtidos através dessas análises indicam que há formação do sulfato ceroso como produto intermediário. Para que o produto seja o óxido de cério a temperatura utilizada deveria ser de 700-940 °C.



Poston, J. A. Jr. et al. (2003) pesquisaram a decomposição de sulfatos presentes nas terras raras: sulfato de cério(III), sulfato de cério (IV), sulfato de lantânio (III) e sulfato de samário (III), através das técnicas analíticas de Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios-X (XPS), microscopia eletrônica de varredura / microanálise por raios X (SEM / EDS), análise termogravimétrica e Difração de Raios-X (DR-X) em atmosfera de vácuo e ar. Os resultados apresentam que a faixa de temperatura para a desidratação: sulfato de cério (III) é de 75-275 °C, sulfato de cério (IV) é de 75-500 °C, sulfato de lantânio (III) é de 75-500 °C e sulfato de samário (III) é de 100-300 °C. Já a decomposição é de 600-800 °C, 600-700 °C, 775-920 °C e 1210 °C, respectivamente.

Pirzadeh, Payman et al. (2015) afirma que o gás de xisto permitiu a recuperação de reservas de gás natural. Mas muitos destes reservatórios

podem conter uma pequena parcela de quantidade de  $H_2S$ , que só é produzido depois de alguns meses de uso do método de faturamento hidráulico, que é utilizado para a extração do combustível líquidos e gasosos do subsolo. A produção de  $H_2S$  é devido à adição de alguns aditivos durante o faturamento. A utilização de aditivos, como por exemplo, o dodecil sulfato de sódio (SDS) é uma etapa importante no processo, mas que ocasiona na formação do  $H_2S$  quando submetido à decomposição termoquímica do sulfato. A decomposição foi feita na temperatura de 150-200 °C, variando a pressão de 10, 17 e 24 MPa. Os resultados mostram que a concentração de  $H_2S$  produzida depende da concentração inicial do SDS e a pressão não influencia na produção o que sugere que a reação de decomposição inicia e termina na fase aquosa e não na fase vapor dentro da faixa das pressões examinadas. A produção do  $H_2S$  é um indicativo da presença de sulfeto no reservatório, inicialmente, que estava de alguma forma mascarado, o que torna um problema no processo devido a natureza perigosa do  $H_2S$ , sendo objeto de discussão de diversos temas.

Nagai, T. et al. (2010) estudou as regiões de temperatura de decomposição térmica dos sulfatos  $R_2(SO_4)_3(NH_4)_2SO_4$ , sendo  $R = Pr, Nd, Sm$  e  $Eu$ , obtidos a partir de misturas de sulfatos de terras raras com sulfato de amônio. As análises térmicas foram feitas na balança termogravimétrica (TG). Os espectros infravermelhos foram utilizados nas temperaturas da faixa de 120-260 °C durante 10 horas na presença de ar atmosférico e a espectroscopia Raman e a Difração de Raios-X também foram utilizadas. O processo de desidratação foi observado entre a faixa de temperatura de 75-180 °C para os sulfatos de neodímio (Nd) e de praseodímio (Pr), enquanto para os sulfatos de samário (Sm) e de európio (Eu), a faixa é de 80-140 °C. Já a decomposição térmica para os quatro sulfatos ocorre na temperatura de 300-400 °C.

Yan, Z. et al. (2015) relata que o dióxido de enxofre ( $SO_2$ ) é um dos principais gases poluentes da atmosfera e com isso as indústrias passaram a usar técnicas de dessulfuração de gases, enquanto que para fornos industriais e caldeiras é utilizado a técnica de dessulfuração a base de um sorvente de cálcio, sendo um modo econômico e viável. Entretanto a utilização desse adsorvente de cálcio, como por exemplo, o  $CaCO_3$ , é de baixa captação de  $SO_2$  principalmente diante de uma decomposição do  $CaSO_4$  em alta temperatura. Neste estudo foi analisado possíveis aditivos, e suas combinações, para decomposição do  $CaSO_4$ , sendo eles:  $SiO_2$ ,  $Fe_2O_3$  e  $Al_2O_3$ . Para isso foi realizado a análise termogravimétrica para diferentes tipos de catalisadores e combinações a uma faixa de temperatura

de 25-1400 °C. As combinações e proporções entre o sulfato de cálcio e os aditivos podem ser verificadas na Tabela (2-3). Pode-se observar que a melhor combinação foi a do  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{SiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3$  no qual a faixa de temperatura é de 1000-1250 °C.

Tabela 2.3: Diferentes catalisadores utilizados para o  $\text{CaSO}_4$ . Adaptado de: Yan, Z. et al. (2015).

	Proporção	Faixa de Temperatura da Reação (°C)
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-	1200-1250
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{SiO}_2$	(1:1)	1164-1306
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{Fe}_2\text{O}_3$	(1:1)	1164-1300
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{SiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3$	(1:1:1)	1000-1250
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO}$	(1:1:1)	1134-1315
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO}$	(1:3:3)	1247-1400

Knittel, D.R. et al. (1980) afirma que o uso de catalisadores auxilia na decomposição térmica através da seletividade dos produtos. Com isso, este estudo utiliza vários catalisadores, sendo óxidos e metais, com o intuito de reduzir o  $\text{MgSO}_4$ . A faixa de temperatura utilizada é de 627-727 °C. O procedimento foi feito a partir do método de efusão de torção, que consiste em um método de medição de pressão de vapor em várias temperaturas, e que neste caso foi usado uma célula de efusão de alumina. Os catalisadores utilizados foram: Pt, Ir, Ru,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , CoO, NiO,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{V}_2\text{O}_4$ , MgO,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , ZnO. Os aditivos que afetam na decomposição do  $\text{MgSO}_4$  são Pt, Ir, Ru,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , CoO, NiO,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , já que apresentam uma significância na pressão e na massa que foi identificada na análise de espectroscopia de massa, sendo o Pt e o  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  os mais efetivos. Já os aditivos que não afetam na decomposição são:  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , MgO,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ZnO e  $\text{V}_2\text{O}_4$ , estes que apresentam pouco ou nenhum efeito sobre o  $\text{MgSO}_4$ .

## 2.3

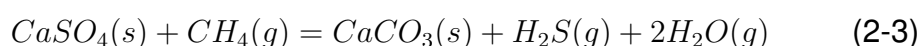
### Decomposição redutora de sulfatos

Souza, R. et al. (2018) relata a importância do potássio como um dos componentes de fertilizantes utilizados na agricultura, que se destaca na forma de sulfatos. Uma possível maneira de obter esse sulfato é a partir da



decomposição do alúmen de potássio ( $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ ). A partir disso, os autores avaliaram a decomposição térmica e redutora do alúmen de potássio, na presença de carvão vegetal, através de uma análise termogravimétrica (TG) e os produtos foram caracterizados por difração de raios-x (DRX). Os resultados para a decomposição térmica apresentam a perda de água em quatro estágios na faixa de temperatura de 100-250 °C, em seguida o alúmen de potássio anidro se decompõem na faixa de 750-1030 °C. Já na decomposição redutora a faixa de temperatura diminui significativamente para 580-750 °C.

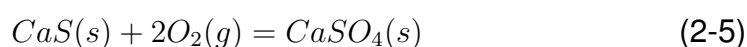
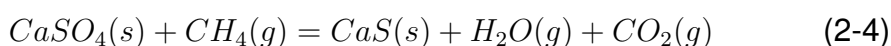
Mougin, P. et al. (2007) relata uma presença significativa do sulfeto de hidrogênio ( $H_2S$ ) nos reservatórios de petróleo, tanto no óleo quanto no gás produzido, nos quais resultam em um tratamento para remoção deste gás. Esta produção do sulfeto de hidrogênio é do próprio processo que pode ser originado através da redução de sulfato bacteriano, craqueamento térmico de enxofre orgânico e/ou redução de sulfato a temperaturas superiores a 100 °C. Com o intuito de verificar a viabilidade termodinâmica da redução do sulfato termoquímico e a temperatura presente nos reservatórios, os autores geraram simulações através de dois bancos de dados (Barner e Scheurman, 1978; Stull et al., 1987) e analisaram a tendência das reações ocorrerem através da energia livre de Gibbs. A equação (2-3) foi analisada e os resultados mostram que a temperatura do reservatório para que essa reação ocorra é de 127 °C (400 K) utilizando uma pressão de 600 bar (60 MPa).



Kang-le, D. et al. (2007) relata da produção do  $H_2S$  nos reservatórios de gás natural devido a reação de redução do sulfato de cálcio com o metano. Essa reação é a mesma já apresentada pela equação (6). Este sulfeto causa corrosão nas instalações, diminui os valores dos reservatórios de gás natural e resulta em implicações significativas na parte de segurança, já que este gás é tóxico. Neste estudo foram realizados experimentos de simulação térmica na reação entre gás natural e sulfato de cálcio sólido em uma autoclave sob altas temperaturas e altas pressões. A amostra de gás natural foi submetida a uma pressão inicial de 2,0 MPa enquanto a pressão final do sistema de reação variou de 5,0-7,0 MPa. Primeiramente, o reator teve um aquecimento de 450 °C, mas logo após as temperaturas finais do processo foram de 490, 520, 550, 580 e 600 °C, e os tempos de aquecimento foram de 90, 84, 78, 72 e 66 h, respectivamente. Para que o cálculo da conversão seja feito, a amostra foi pesada antes (reagente) e depois (produto),

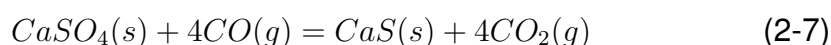
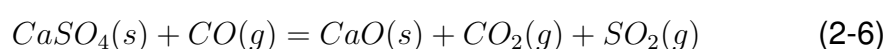
obtendo como resultado rendimentos de 5,02; 8,80; 15,47; 29,05 e 45,43 % para as temperaturas de 490-600 °C, respectivamente. Os produtos na forma de gases foram coletados e analisados por microcoulometria e por cromatografia gasosa, já os produtos sólidos foram analisados pelos métodos de Difração de Raios-X (DR-X) e Espectroscopia de infravermelho com a transformada de Fourier (FT-IR). As análises gasosas confirmam a aparição do H<sub>2</sub>S enquanto que as análises sólidas não apresentam o enxofre como resultado. Além disso, a cinética da reação foi estudada e a energia de ativação calculada é de 96,824 kJ / mol.

Zhang, X. et al. (2013) destaca o dióxido de carbono como o principal gás estufa que contribui para o aquecimento global e para impedir a emissão é necessário que este seja capturado. Para isso foi desenvolvido o *Chemical looping combustion* (CLC) que são dois reatores um de combustível e outro de ar, sendo que o de combustível não se mistura com oxigênio. É necessário um transportador de oxigênio para que este seja reciclado no processo e assim poder ter fins industriais. Hoje em dia, este transportador é o sulfato de cálcio (CaSO<sub>4</sub>) que primeiramente é reduzido pelo metano (CH<sub>4</sub>) a sulfeto de cálcio (CaS) e reoxidado a CaSO<sub>4</sub> no reator de ar, como pode ser visto nas equações (2-4) e (2-5). Neste estudo a redução térmica do sulfato de cálcio a partir do metano foi analisada a partir da teoria funcional da densidade (DFT) e pela balança termogravimétrica (TG) na faixa de temperatura de 22-1400 °C. Os resultados mostram que a energia de ativação da reação foi de 114,52 kJ/mol, que foi identificado o pico endotérmico na faixa de 1189 °C, mas a temperatura de redução completa do processo é de 950 °C.



Hoteit, A et al. (2007) afirma que a preocupação com os resíduos industriais e subprodutos está aumentando cada vez mais e se tornou uma das principais questões das indústrias cimenteiras. O enxofre é um dos principais problemas já que este está presente na forma orgânica e inorgânica, diante disso foi desenvolvido um processo ambiental com a injeção de calcário. Este estudo descreve a avaliação da decomposição do sulfato de cálcio utilizando o monóxido de carbono (CO), que está presente em um reator de leito fluidizado que pode ser observada na reação (2-6) ou de uma forma direta na reação (2-7). Inicialmente a amostra de carvão queimado foi analisada através da Fluorescência de Raios-X (XRF) que detectou a porcentagem de 14,3 % em massa de enxofre na amostra.

Em seguida, pesou-se entre 1-1,2 g e a faixa de temperatura utilizada foi de 800-950 °C, variando a quantidade do agente redutor está na faixa de 0,5-2,0 %. Como esperado, quanto maior a quantidade do agente redutor, maior a taxa de decomposição do  $\text{CaSO}_4$ . Observou-se que em relação ao agente redutor e o enxofre, o efeito foi inversamente proporcional, quando CO aumentou de 0,5 para 2 %, o enxofre diminuiu de 52 para 35 %. Após a redução na temperatura de 950 °C, os produtos obtiveram uma maior área de superfície através das análises do método de BET (3,8, 5,6, 5,4  $\text{m}^2/\text{g}$  correspondente para 0,5; 1,0; 2,0 % de CO, respectivamente) no qual foi possível observar a área superficial que teve um máximo de 5.6  $\text{m}^2/\text{g}$  quando a concentração do CO foi de 1%.

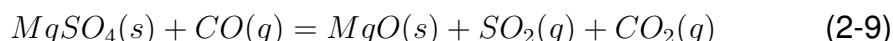
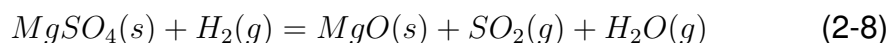


Zhang, X. et al. (2012) relata da importância do sulfato de cálcio para as indústrias de fertilizantes, já que este sal pode fornecer tanto o enxofre (podendo ser o dióxido de enxofre) como o óxido de cálcio. Como a decomposição térmica acontece em uma temperatura muito elevada é usado um agente redutor para que a temperatura da reação diminua, como por exemplo, o monóxido de carbono. As reações são as mesmas que das equações (9) e (10). As técnicas de Difração de Raios-X (DR-X) analisaram a reação nas temperaturas de 800-1100 °C e detectaram a presença de sulfito de cálcio ( $\text{CaSO}_3$ ), apesar de pouca concentração. Sendo a temperatura de decomposição redutora da reação do monóxido de carbono com o sulfito de cálcio de 1000 °C. Neste estudo também foi utilizado a teoria de densidade (DFT) e foi observado que, primeiramente, o sulfato de cálcio se dissocia em sulfito de cálcio. Em temperaturas mais baixas e quando a estequiometria é de (4 CO:1  $\text{CaSO}_4$ ) o produto CaS, obtendo uma energia de ativação de 191,19 kJ / mol, é predominante em relação ao produto CaO, mas em temperaturas mais elevadas e estequiometria (1:1), o produto CaO, obtendo uma energia de ativação de 318,28 kJ / mol, é predominante em relação ao CaS. Isso quer dizer que a seletividade do produto pode ser controlada de acordo com a temperatura e com as concentrações iniciais.

Kang-le, D. et al. (2008) apresenta o óleo de enxofre bruto como boa alternativa para a demanda de energia, já que este pode ser encontrado em diferentes formas na composição do petróleo. Uma das causas da presença do enxofre é a decomposição redutora do sulfato com hidrocarbonetos em determinadas temperaturas e pressões. Neste estudo foi usado o

agente redutor n-pentano, que foi utilizado para reduzir o  $\text{MgSO}_4$  em uma autoclave. Os autores mencionaram a dificuldade de detectar qualquer produto de reação sob uma temperatura inferior a 300 °C, nesse sentido o reator foi primeiro aquecido até 340 °C diretamente e depois para as temperaturas finais de 425, 450, 475, 500 e 525 °C, com uma pressão final do processo em uma faixa de 15,0 - 20,0 MPa. As fases (gás, óleo e sólido) foram analisadas por microcoulometria, cromatografia gasosa, gás capilar cromatografia combinada com uma chama pulsada fotométrica (GC-PFPD), FT-IR e Difração de raios- X, respectivamente. Os autores concluíram que a redução termoquímica de sulfato de magnésio com o n-pentano pode ocorrer a 425-525 °C e as conversões foram calculadas a partir da alteração de massa dos produtos sólidos após a calcinação e o reagente sólido; as conversões a 425, 450, 475, 500 e 525 °C são 5,23; 7,77; 10,94; 16,56 e 24,01 %, respectivamente. Os valores são significativamente baixos no contexto de um projeto focado na conversão plena do sulfato em um produto de interesse tecnológico. No entanto, no âmbito de um projeto focado na identificação das condições de pressão e temperatura em que o hidrocarboneto perde estabilidade, os valores tornam-se significativos. O trabalho se encerra com uma apreciação do comportamento cinético do processo onde se observou que a reação obedece a uma cinética de ordem zero com a energia de ativação de 58,0  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

Scheidema, M. N. et al. (2011) afirma que o  $\text{MgSO}_4$  está presente como resíduo no processo hidrometalúrgico de lixiviação, utilizando o ácido sulfúrico, em minérios. Para contornar esse problema com o resíduo é viável a decomposição redutora deste sulfato para a obtenção do óxido de magnésio, que tem como principal função ser um agente neutralizador de pH. Este estudo utiliza o *software* HSC Chemistry e análise térmica na balança termogravimétrica (TG). Os cálculos de equilíbrio de sulfato de magnésio na ausência de qualquer agente redutor resultam em uma temperatura de decomposição maior que 1000 °C e para isso foi utilizado tanto o hidrogênio quanto o monóxido de carbono como agentes redutores, já que estes diminuem a temperatura da reação. A partir da análise térmica foi observado que o sulfato de magnésio é decomposto a 1100 °C sob atmosfera de  $\text{N}_2$  a 1070 °C numa atmosfera de 10 % de CO e 90 % de  $\text{N}_2$ ; e a 950°C em uma atmosfera com 5 % de  $\text{H}_2$ . e 95 % de  $\text{N}_2$ . As equações (2-8) e (2-9) exibem as reações com os agentes redutores. A perda de massa devido à decomposição em nitrogênio começa a 880 °C e é completada em 1110 °C, com CO e com  $\text{H}_2$ , a decomposição ocorre nas faixas de temperatura de 880-1070 °C e 740- 970 °C, respectivamente.

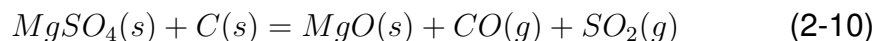


Plewa, J. et al. (1987) relata que a decomposição de sulfatos metálicos é um clássico problema da metalurgia que pode ser resolvido na decomposição do sulfato na presença de um agente redutor (decomposição redutora) ou não (decomposição térmica) para a obtenção de um óxido metálico. Este estudo apresenta a decomposição redutora do sulfato de magnésio com o agente redutor monóxido de carbono em uma faixa de temperatura de 550-625 °C. O estudo cinético foi realizado em faixas de temperatura de 640-675 °C e 700-775 °C e os ensaios foram feitos na balança termogravimétrica (TG). Os resultados mostram que acima de 625 °C há uma conversão de óxido de magnésio, a cinética na faixa de temperatura 600-625 °C é controlada pela nucleação enquanto que na faixa de temperatura de 640-675 °C apresenta um controle pela reação química, mas na faixa de temperatura 700-775 °C não apresenta resultado satisfatório. O modelo cinético determinado é o Modelo de Núcleo Não Reagido e a energia de ativação calculada foi de 209,7 kJ/mol.

Lu, H. et al. (2012) relata da presença do H<sub>2</sub>S nos reservatórios de petróleo devido as reações de decomposição redutora. Neste artigo é estudado a reação entre o n-C<sub>24</sub> com e sem MgSO<sub>4</sub> em uma autoclave com uma temperatura de aquecimento inicial de 150 °C durante 5 horas e depois aumentando para 14 temperaturas diferentes em uma faixa de 220-600 °C em uma pressão constante de 50 MPa. Como resultado, a redução do MgSO<sub>4</sub> na presença do carbono ocorre na temperatura de 430 °C, enquanto na temperatura de 460 °C há uma produção significativa de H<sub>2</sub>S e dos outros gases.

Brocchi, E. A. et al. (2013) afirma que o carvão mineral apresenta uma grande importância em processos de decomposição redutora devido a sua afinidade com o oxigênio. Este estudo teve como objetivo utilizar o carvão vegetal como agente redutor do sulfato de magnésio. Primeiramente, uma amostra de rejeito de carvão mineral foi seca a 900 °C em atmosfera inerte. Em seguida, foram misturados 10% de carvão com 90% sulfato de magnésio de uma forma mecânica, a equação (2-10) representa a reação do processo. Depois, a mistura foi colocada em uma barquete e em um forno horizontal tubular na presença de 0,3 L/min de nitrogênio (N<sub>2</sub>). Os ensaios foram feitos na faixa de temperatura de 600-1000 °C para intervalos de até 120 minutos. Para caracterizar os produtos foram utilizados as técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV/EDS) e Difração

de Raios – X (DR-X). Observou-se que o melhor resultado foi quando a amostra foi submetida a 1000 °C obtendo uma conversão de 98 %.



Lu, H. et al. (2010) tem o objetivo de comparar a redução do  $MgSO_4$  anidro com a redução do  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  utilizando diferentes tipos de frações de óleo. A temperatura usada foi de 420 °C, a uma pressão de 50 MPa, em um tempo de 24 horas. O processo é de escala laboratorial feito em um reator de tubo de ouro. A quantidade produzida de  $H_2S$  indica se o rendimento da reação foi muito ou pouco. No caso do  $MgSO_4$  anidro, a quantidade de  $H_2S$  foi pouca em comparação com o  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ . A partir disso, conclui-se que a água é um fator determinante para a redução do processo.

Ding, K. et al. (2011) relata que o  $H_2S$  é um dos principais produtos da decomposição redutora nos processos entre sulfato e hidrocarbonetos. Este é um produto indesejável devido a sua alta toxicidade de corroer o equipamento, além de afetar a proporção de hidrocarboneto gasoso. Este estudo tem como objetivo principal avaliar o mecanismo da reação de redução do  $MgSO_4$  na presença do  $CH_4$ . Utilizando uma autoclave em uma pressão inicial de 3 MPa e final de 20 MPa, as temperaturas variadas foram de 450, 480, 510, 540 e 570 °C para um tempo de 168 h. Os produtos foram caracterizados por Difração de Raios-X (DR-X), Microcoulometria, Cromatografia Gasosa e FTIR. Os autores concluíram que esta faixa de temperatura é elevada para a formação de  $MgCO_3$ , já que este tem a formação na temperatura de 402 °C. Os produtos obtidos foram  $H_2S$ ,  $MgO$  e  $CO_2$ , que apresentaram uma maior quantidade quando submetidos a temperatura de 570 °C.

Souza, B. M. (2016) fez um estudo a partir do  $MgSO_4$  na presença do agente redutor carvão vegetal para a obtenção do  $MgO$ , que tenha a aplicação de um agente neutralizador. Para isso, ele utilizou uma faixa de temperatura de 600, 700, 800 e 900 °C em um forno tubular em um tempo de 30 minutos. A perda de massa total foi obtida na temperatura de 900 °C. Na análise da reatividade dos produtos obtidos foi verificado que o uso da agitação é essencial para a obtenção do pH básico no tempo de 2 minutos. A melhor condição foi utilizando uma agitação 500 RPM do produto que foi submetido a temperatura de decomposição de 900 °C, que obteve um pH de 8,75 em 2 minutos, que significa que o  $MgO$  é um agente neutralizante. O método que foi utilizado para esse estudo será descrito no próximo tópico.

Scheidema, M. (2015) em sua tese de doutorado afirma que a obten-

ção do sulfato de magnésio provém da lixiviação ácida de minérios lateríticos. Este é cristalizado para que possa sofrer a decomposição térmica ou redutora. A cristalização ao ser feita na pressão atmosférica resulta em um sulfato de magnésio heptahidratado, mas a obtenção do monohidratado também é viável quando é aplicada uma pressão e temperatura altas. Foi analisado que a decomposição térmica do sulfato de magnésio ocorre em temperaturas muito elevadas e para isso foi determinada a utilização da presença de um agente redutor no processo. Com o intuito de decompor esse sulfato de magnésio para a obtenção do óxido de magnésio foi utilizado tanto o sulfato de magnésio heptahidratado quanto o monohidratado como reagentes. Ao longo do processo foi verificado que o monohidratado é o mais apropriado a ser usado, pois a água liberada do heptahidratado afeta na reação. Inicialmente foram feitos testes em um reator de leito fluidizado nas temperaturas de 850, 900 e 950 °C para descobrir a melhor temperatura a ser utilizada e como resultado foi a de 900 °C e em seguida foram feitos testes nesta temperatura para tempos de 1, 5, 10, 20, 30 e 60 minutos. Foram realizados também testes na balança termogravimétrica (TG) e no forno câmara. No TG os experimentos foram submetidos a duas condições: somente nitrogênio, ou seja, sem agente redutor na faixa de temperatura de 25-700 °C e com agente redutor, monóxido de carbono (10 %) e nitrogênio (90 %), na faixa de temperatura de 700-1350 °C. No forno foi usado uma temperatura de 900 °C e tempos de residência de 1, 2, 5 e 10 minutos e em seguida os produtos foram analisados na Difração de Raios -X (DR-X) e no ICP/OES para verificar a quantidade de enxofre de cada produto. Como resultado do TG o sulfato foi completamente decomposto na presença do nitrogênio na temperatura de 1110 °C enquanto na presença do agente redutor na temperatura de 1070 °C. Como resultado do DR-X há a presença do sulfato de magnésio como esperado e do ICP/OES a quantidade de enxofre não foi decrescente ao longo do tempo, isso é devido ao fato do sulfato de magnésio ser higroscópico que pode ter causado uma reidratação, alterando o tempo de início da reação. A Figura (2-1) apresenta um gráfico com diferentes agentes redutores (enxofre, carbono e monóxido de carbono), mas todos na temperatura de 900 °C. Pode ser verificado que a reação só se inicia no tempo de 30 minutos.

Assim como diferentes tamanhos de partículas, outros agentes redutores também foram utilizados para fim de comparações como: carbono e enxofre. Como resultado foi verificado que o uso do enxofre é mais eficiente para partículas menores devido a cinética de o processo ser mais rápida. Por fim, o modelo cinético é determinado como o do Shrinking Core e as

etapas controladoras foram reação química quando usado o enxofre como agente redutor e difusão do filme no gás quando usado o C e o CO.

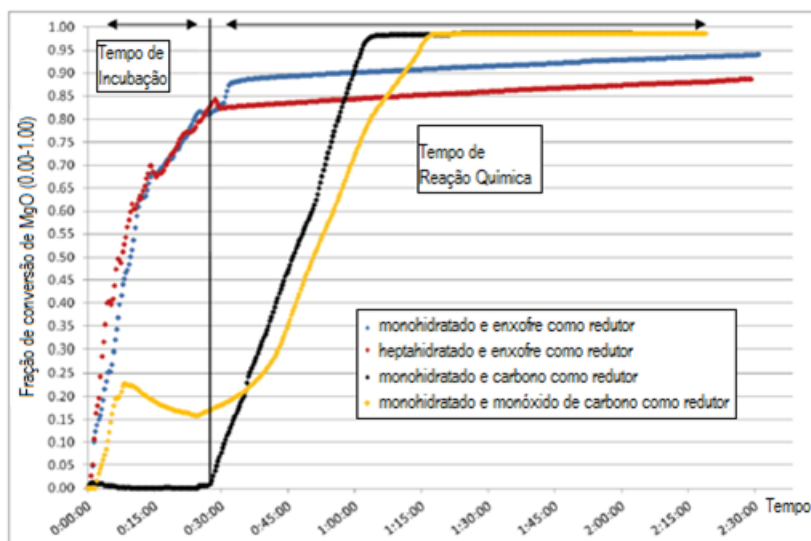
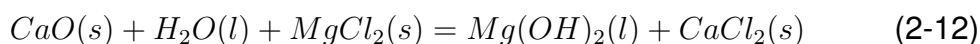


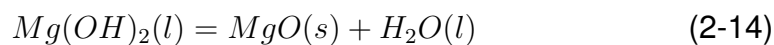
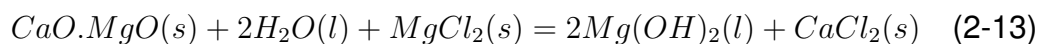
Figura 2.1: Conversão em MgO com diferentes agentes redutores. Adaptado de: Scheidema, M. (2015).

## 2.4 Uso tecnológico do MgO

Dong, H. et al. (2018) afirma que o óxido de magnésio (MgO) possui várias aplicações, como por exemplo, no ramo de construção industrial, farmacêutico, agricultura, química, entre outros. O MgO pode ser obtido através de diferentes rotas: a principal é chamada de rota seca que tem como reagente o  $MgCO_3$ , como pode ser visto na equação (2-11), e a segunda rota é através de fontes de água do mar/salmoura, chamada de rota molhada, como pode ser visto na equação (2-12), (2-13), (2-14). A temperatura de calcinação depende do reagente escolhido: para a rota seca a faixa é de 700-1000 °C enquanto para a rota molhada é de 500-700 °C. Quanto menor a temperatura usada maior será a área superficial do MgO o que irá proporcionar uma maior reatividade. Quando se obtém um MgO com uma alta reatividade este pode ser usado em processos de fertilizantes, absorventes químicos e filtração, já quando a reatividade é média o uso é na base da formulação do cimento em construções industriais.







Assim como no artigo anterior, Dong, H. et al. (2017) exhibe as funcionalidades do MgO. Como mencionado, o MgO tem uma importante presença na fábrica de cimentos, isso é devido ao fato de ao misturar o cimento com o MgO, a temperatura de calcinação diminui significativamente de 1450 °C para a faixa de 700-1000 °C. Com isso aumenta a área superficial. A utilização da rota molhada para a obtenção do óxido de magnésio requer uma série de tratamentos como, por exemplo, o uso do aditivo MgCl<sub>2</sub> para a precipitação do CaO.MgO, como pode ser visto na equação (16). Mas existem outros aditivos a serem usados, como por exemplo, o NH<sub>4</sub>OH, que tem como vantagens a não produção de impurezas devido a não introdução de cátions adicionais e a reciclagem no final do processo eliminando a geração de resíduos. A principal diferença entre as duas rotas é que a rota molhada obtém o MgO mais puro e com maior reatividade, mas a desvantagem é que consome mais energia do que a rota seca. A salmoura que é um rejeito de processos de dessalinização de água salobra ou água do mar não pode ser devolvida para o mar devido a alta concentração de sal, podendo afetar o ecossistema. Como alternativa é possível fazer um re-tratamento de sal obtendo uma recuperação do MgO. Este estudo relata a viabilidade de sintetizar o MgO através da salmoura rejeitada coletada de um processo de dessalinização. Os resultados mostram que a adição do NH<sub>4</sub>OH é significativa para a recuperação de Mg<sup>+2</sup> e que o MgO obtido tem uma alta área superficial e com isso uma alta reatividade.

Santos, A. M. et al. (2012) relata da importância do MgO nas fabricações de materiais refratários devido a características de resistência a corrosão e a altas temperaturas. Porém seu uso em concretos ainda não é aplicado devido a sua tendência a hidratação. Quando o MgO entra em contato com a água, produz Mg(OH)<sub>2</sub> aumentando volume, devido a mudança de fase, que pode ocasionar em trincas e/ou desintegração nos concretos. De acordo com o Habashi, F. (1997) o refratário de magnésia tem uma grande capacidade de armazenar calor e condutividade térmica, uma vez que o calor de um elemento é transferido para o refratário de magnésia, este aumenta a sua temperatura.

Syedrazi, S. S. H. et al. (2018) destaca as características do MgO sendo elas: alto ponto de fusão, excelente transparência, dureza e resistên-

cia a materiais corrosivos. Por isso, tem uma grande aplicação na ciência e na indústria. É usado na fabricação de cimentos, refratários, cacinhos, assim como na medicina e em aquecimentos de elementos. Apesar dessas características, em alguns casos, o uso de aditivos como, por exemplo,  $Y_2O_3$  é comum para intensificar as propriedades do MgO principalmente na dureza e transparência.

Habashi, F. (1997) apresenta as funções da magnésia cáustica na agricultura e na indústria. Na agricultura é utilizada em fertilizantes e em suplementos de comidas de animais, sendo o magnésio um dos constituintes da clorofila, além possuir atividade enzimática. Já na indústria se destaca em forma de uma prancha de construção leve para isolamento térmico e acústico. Em adição, ao se misturar com soluções concentradas de sais de magnésio e fosfato de sódio vira uma pasta muito rígida de magnésia que é usada em revestimentos, à temperatura ambiente. Além disso, é utilizado em tratamento de água na remoção de metais pesados e silicatos, na indústria química em sínteses, lubrificantes e aditivos nos combustíveis para neutralizar os resíduos de combustão. Assim como na prevenção à corrosão e em indústrias farmacêuticas.

Huang, J. et al. (2018) afirma que a acidificação é o principal fator que leva à despolimerização da celulose causando desgaste e mudança em sua composição na presença de luz. Para isso foi utilizado o MgO para desacidificar os papéis ácidos, juntamente com o ácido oleico, usando o método de modificação de superfície. Os resultados apresentaram um pH alcalino para todos os tipos de papel após a realização do tratamento.

Heiderscheidt, E. et al (2018) utiliza subprodutos de indústria de papel, cimento e mineral para aumentar o pH da água de escoamento de extração de turfa. Em todas as composições desses subprodutos há a presença do MgO e outros óxidos. Primeiramente, objetivo era o tempo de ajuste de pH, em seguida se há o ajuste desses materiais neutralizantes para o tratamento químico. Os resultados apresentaram um bom desempenho para os subprodutos, considerando uma alternativa viável para ajuste de pH em tratamentos de água.

Freitas, E. V. D. S. et al. (2009) relata da contaminação do solo com metais proveniente de ações humanas, principalmente, quando são usados como lugar de descarte de resíduos industriais. Para o experimento foi usado um solo no qual há um deposição de resíduos de uma indústria que recicla bateria de automóveis. Para o ajuste de pH do solo foi usado  $CaCO_3$  e MgO.

## 2.5

### Metodologias Analíticas

Este tópico tem por proposta descrever o funcionamento de alguns dos equipamentos que foram usados: ICP/OES, FTIR, MEV/EDS e da análise da reatividade.

Giné-Rosias, M. F. (1998) destaca as características do ICP/OES que é uma técnica que tem a capacidade de análise multielementar englobando a região de espectro entre o Visível e o Ultra Violeta com os comprimentos de onda referentes a 800 – 180 nanômetros. A utilização do plasma é essencial para o funcionamento do equipamento, que no caso é o argônio (Ar). Além disso, de acordo com a *Radboud University Nijmegen* (2018), o plasma entra em contato com a amostra em uma temperatura que pode chegar até 727 °C. Devido à energia térmica, os elétrons atingem um estado excitado mais alto e ao retornarem ao estado normal, a energia é liberada. Cada elemento possui um espectro de emissão característico próprio, medido com um espectrômetro. A intensidade da luz no comprimento de onda é medida de acordo com a calibração calculada em uma concentração.

De acordo com Silverstein, R.M et al. (2005) a Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) é o espectro eletromagnético entre a região do visível e do microondas. A frequência de absorção depende da massa relativa, da força das ligações e da geometria dos átomos. A medida é feita em transmitância *versus* comprimento de onda ou absorbância *versus* o comprimento de onda. A transmitância é a razão entre o radiante transmitido por uma amostra e a potência radiante incidente na amostra. Já a absorbância é o logaritmo, na base 10, do recíproco da transmitância. O comprimento de onda está na faixa de 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ . A vibração molecular pode ser a partir do alongamento ou da flexão que dependendo da intensidade interfere na distância interatômica das ligações no sentido horizontal e na mudança dos ângulos das ligações interferindo nas coordenadas estabelecidas dentro da molécula, respectivamente. Fragoso, C. L. R. (2013), em sua dissertação, relata que a medida do equipamento é feita quando a amostra recebe um feixe monocromático de luz infravermelha e essa quantidade de energia é registrada. Esse processo é contínuo até atingir toda a faixa. A partir disso é possível obter os dois gráficos comentados.

Yoshida, A. et al. (2016) apresenta o MEV/EDS como uma técnica de geração de imagens e análise de amostras em grande escala devido a interação entre os elétrons e a amostra. Destaca como principal função a alta resolução e ampliação da textura e estrutura da superfície. Além

disso, de acordo com o Cossio, R. et al. (2018) o método identifica a forma da partícula primeiro e sua composição química posteriormente, economizando tempo analítico EDS.

O estudo de Yi, Y. et al. (2016) foi usado como a referência para a análise da reatividade do MgO. Este que é feito para verificar a eficiência do MgO como um bom regulador de pH. Para isso, o MgO é moído para a granulometria na faixa de 63 micrometros e uma solução de 100 mL de ácido cítrico 0,07 mol/L é preparada e mantida a uma temperatura de 40 °C sob agitação constante. A relação da solução com a quantidade de MgO é de 1,7 gramas de óxido para 200 mL de solução. Após transferir o MgO para o béquer da solução, o tempo de reação é cronometrado e verifica-se a variação do pH com este. Se em dois minutos, ou menos, o pH atingir a faixa de 8 a 10, considera-se que a reatividade do MgO é boa para a proposta. Para a análise do pH foi utilizado um pHmetro.

## 2.6

### **Análise crítica do estado da arte**

Tendo em vista os artigos mencionados anteriormente, o presente trabalho se propõe a avançar no tema da decomposição redutora utilizando o agente redutor  $H_2(g)$  na tentativa de conferir a um importante coproduto aplicações nos próprios fluxogramas de processamento químico. O estudo em questão se destaca dos demais devido à utilização da pressão atmosférica em vez de uma pressurização do sistema. O dióxido de enxofre produzido pode ser encaminhado para uma fábrica de ácido sulfúrico, possivelmente integrando massivamente enxofre no sistema. O produto sólido de interesse da decomposição é o MgO que, dependendo das condições, pode atuar como regulador de pH no próprio processo de extração de níquel.

A diminuição de temperatura de processamento, além de otimização de custos de energia, implicaria em um aumento da área superficial que por consequência aumenta a reatividade do produto, ou seja, melhora a qualidade do material no quesito de ser um bom agente neutralizador de pH.

Tal cenário, configura um pequeno conjunto de contribuições que o presente trabalho visa atender no avanço do estado da arte associada com a transformação do  $MgSO_4$  em MgO para fins de aplicação na indústria mineral. Além disso, este trabalho se compara ao trabalho da Scheidema, M.(2015), mas se diferencia na utilização do agente redutor.

## **3**

### **Materiais e Métodos**

#### **3.1**

##### **Reagentes químicos empregados**

Neste estudo foram utilizados reagentes químicos como o sulfato de magnésio heptahidratado ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) de concentração analítica fornecido pela empresa Merck e usado nos ensaios de decomposição térmica e decomposição redutora. O hidrogênio gasoso puro ( $\text{H}_2$ ) e o argônio gasoso ultrapuro (Ar) adquiridos através da empresa Linde Gases com concentração de 99,9 % e 99,99 %, respectivamente. Estes foram utilizados nos ensaios experimentais com fluxos gasosos passantes sobre as amostras de sulfato. Por fim, o ácido cítrico anidro fabricado pela empresa Química Moderna com concentração analítica que foi usado nos testes de reatividade com o intuito de avaliar o óxido de magnésio (MgO) como bom agente regulador de pH.

#### **3.2**

##### **Apreciação Termodinâmica**

A viabilidade termodinâmica foi avaliada a partir pelo *software* HSC *Chemistry* 6.0 (Roine, 2006) através dos gráficos: Energia Livre de Gibbs vs Temperatura, Predominância e de Especiação. Através destes, pode-se fazer uma análise em relação a minimizar a energia do processo, já que estes apresentam as espécies possíveis formadas em diferentes temperaturas. E através do *software* Medusa foi analisada a solubilidade dos metais com o sulfato com o intuito de comprovar a forte ligação entre o magnésio e o sulfato comparado com os outros metais presentes no licor ácido.

#### **3.3**

##### **Ensaio experimentais**

Os ensaios experimentais foram divididos em blocos. A primeira parte foi referente aos ensaios de decomposição térmica, a segunda aos ensaios de decomposição redutora, ambos em um tempo fixo, e a terceira visando

um estudo do comportamento do sistema em função da temperatura ao longo do tempo.

### 3.3.1 Decomposição térmica

O ensaio de decomposição térmica foi feito em um forno tipo mufla, Laboratório de Metalografia e Tratamentos Térmicos da PUC-Rio, na temperatura de 1200 °C. Em uma balança analítica foi pesado, aproximadamente, 6,0 gramas de  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  em um cadinho que, em seguida foi colocado na mufla durante 60 minutos. Após este tempo determinado, o cadinho foi pesado novamente, verificando a perda de massa do processo.

Para complementar esse ensaio foi feito uma análise na balança termogravimétrica (TG) na faixa de temperatura de 25-1400 °C em uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. Para isso, inicialmente pesou-se 10 mg de  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

### 3.3.2 Estudo do efeito da temperatura em um tempo fixo

Os ensaios da decomposição redutora foram feitos em um forno tubular no qual o desenho esquemático está representado na Figura (3-1).

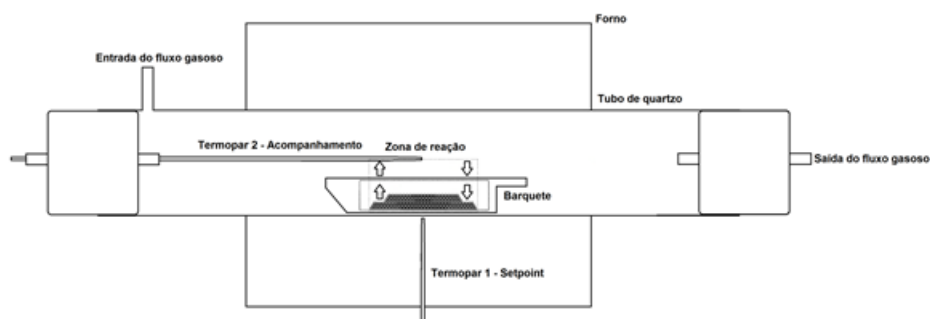


Figura 3.1: Desenho esquemático do forno tubular.

Primeiramente, o forno foi aquecido a uma determinada temperatura sem nenhum fluxo gasoso. Em seguida, uma amostra de 0,500 gramas de sulfato de magnésio heptahidratado foi pesada em uma barquete de alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e inserida em um tubo de quartzo até o meio do forno. Nos primeiros dois minutos, a amostra foi aquecida sob uma vazão volumétrica de argônio gasoso ( $\text{Ar}$ ) de 0,160 L/min, para que esta tenha a mesma temperatura antes de iniciar a decomposição redutora. Após isso, a decomposição redutora se inicia quando a vazão volumétrica de argônio gasoso é trocada para a vazão volumétrica de hidrogênio gasoso ( $\text{H}_2$ ) de 0,123 L/min.

Essas vazões foram determinadas através de ensaios anteriores. O tempo de permanência da vazão de hidrogênio dura 30 minutos. Antes de tirar a barquete para a pesagem final, o argônio gasoso (Ar) mais uma vez é acionado durante 5 minutos. Este serve como gás de arraste para evitar risco de explosão, caso o hidrogênio entre em contato com o ar atmosférico. Por fim, a barquete é pesada para que se possa calcular a perda de massa e em seguida a conversão do processo. Com isso, pode-se comparar com os cálculos teóricos. As temperaturas usadas para esse processo foram: 550, 650, 700, 725, 750, 850, 950 °C. Em seguida, foram selecionados alguns desses produtos que foram caracterizados pelo MEV/EDS e avaliados a reatividade.

Pode-se perceber que são utilizados dois termopares, um controla a temperatura da parte inferior da região isotérmica (Termopar 1) e outro é usado no controle da temperatura do sistema do forno (Termopar 2). Além disso, foi usado um abate de gases na saída do reator que contém água deionizada ou peróxido (50%) para a transformação do SO<sub>2</sub>/SO<sub>3</sub> em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. As diferenças do efeito da inertização dos produtos gasosos são brevemente apreciadas neste estudo.

### 3.3.3

#### **Avaliação do efeito da temperatura ao longo do tempo (Decomposição Redutora)**

A avaliação do processo será feita da mesma forma descrita na decomposição redutora, mas com a diferença em relação ao tempo e a faixa de temperatura. Nesta parte, a amostra irá ter um tempo de residência no forno de: 2, 4, 8, 12, 16, 20, 24, 28 minutos, ou até atingir a perda de massa teórica, nas temperaturas de 780, 770, 760, 750, 740, 730, 720, 710 e 700 °C, referentes ao Termopar 2. Em cada um desses tempos, a amostra é retirada do forno e pesada. Após isso esta é guardada em um recipiente e uma nova amostra é pesada e colocada no forno para dar prosseguimento ao processo. Caso, seja observado que a perda de massa total é atingida entre esses tempos, será feito ensaios nesses intervalos. Os produtos foram caracterizados a partir do ICP/OES, FTIR e MEV/EDS.

### 3.4

#### **Acompanhamento dos resultados experimentais**

Através do balanço de massa será possível ter um acompanhamento analítico dos resultados. O cálculo da perda de massa está representado na equação (3-1).

$$PM = \frac{\text{massainicial} - \text{massafinal}}{\text{massainicial}} \quad (3-1)$$

Para fim comparativo, a perda de massa teórica é calculada de acordo com a equação acima, que pode ser observado através da Tabela 4.

Tabela 3.1: Cálculo da perda de massa teórica

Substâncias	Massa Molar (g / mol)	PM	Porcentagem (%)
MgSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	246,4746	-	-
MgSO <sub>4</sub>	120,3660	0,5116	51,16
MgO	40,3044	0,8365	83,65

A Tabela (3-1) indica que a perda de massa teórica quando o sulfato de magnésio só perde água é de 51,16 % e a máxima perda de massa para a obtenção do MgO é de 83,65 %. Para cada ensaio experimental será utilizado esse cálculo de perda de massa.

### 3.5

#### Caracterização dos materiais envolvidos

Após os ensaios experimentais algumas amostras foram selecionadas para serem caracterizadas de uma forma mais detalhada a partir de algumas técnicas.

Foram escolhidas 31 amostras referentes aos ensaios da avaliação da temperatura para a utilização da análise no equipamento de Espectrometria de emissão óptica com plasma (ICP/OES) da PerkinElmer instruments modelo Optima 4300 DV, que está localizado no Laboratório de ICP/OES na PUC-Rio. Antes das amostras serem lidas foram pesadas, em uma balança analítica, aproximadamente 0,1000 gramas em um tubo Falcon. Em seguida foi adicionado 0,5 mL de água destilada e 0,5 mL de ácido nítrico concentrado e após a homogeneização foi avolumado para 20 mL com água destilada. As amostras que continham uma concentração alta de enxofre estas foram diluídas em 20x para que a leitura no equipamento ficasse dentro da curva de calibração do enxofre.

Três amostras do ensaio da avaliação de temperatura foram utilizadas na Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR). Inicialmente as amostras de MgSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O, ensaiadas durante 12 minutos na temperatura de 750 °C e a amostra de 24 minutos da temperatura de 750 °C foram colocadas na estufa a uma temperatura de 50 °C durante 24 horas. Em seguida foram pesadas 0,002 gramas utilizando uma balança analítica e juntamente com 0,198 gramas de KBr. Após isso, a mistura é colocada



em um gral de Ágatha e macerada e em seguida foram prensadas na forma de patilhas e analisadas.

O Microscópio Eletrônico de Varredura/ Espectroscopia de Raios-X por Dispersão em Energia (MEV/EDS) da Hitachi modelo TM-3000 acoplado a um analisador de EDS fabricado pela empresa Oxford, modelo SwiftEDS está localizado no Laboratório de Caracterização de Materiais localizado na PUC-Rio. Este apresenta uma análise morfológica através de uma alta resolução das amostras detectando os elementos contidos através de um feixe de elétrons, com a exceção do hidrogênio que não é detectado por obter uma massa muito pequena. Foram selecionadas duas amostras do ensaio do estudo do efeito da temperatura em um tempo fixo para esta análise e o sulfato de magnésio heptahidratado sintético.

Três amostras do ensaio da avaliação de temperatura foram avaliadas através do Método BET da Asap 2010 micromeritics, localizado no laboratório da PUC-Rio. Inicialmente, duas amostras foram reduzidas com hidrogênio nas temperaturas de 715 e 775 °C e a terceira amostra foi aquecida até a temperatura de 1200 °C sem a presença de hidrogênio. Em seguida, foram preparadas e analisadas pelo equipamento.

### 3.6

#### **Avaliação do desempenho do produto reacional**

Conforme apresentado anteriormente, o trabalho de Yi, Y. et al. (2016) foi usado como a referência para a análise da reatividade do MgO. A descrição do processo está na seção 2.4. A interpretação dos resultados obtidos segue conforme detalhado no trabalho de Souza, B. M.D. (2016).

## 4 Apreciação Termodinâmica

### 4.1 Avaliação da solubilidade dos metais presentes nos licores de lixiviação sulfúrica

Dentro do contexto da possível recuperação do  $\text{MgSO}_4$  como co-produto de fluxogramas de lixiviação sulfúrica, torna-se conveniente apreciar os aspectos de solubilidade de metais, em especial o magnésio, a fim de identificar condições para obtenção seletiva. Nessa conjuntura, toma-se o exemplo didático das soluções oriundas do processamento hidrometalúrgico de lateritas como meio de avaliação destas características.

Os gráficos utilizando o *software* Medusa foram construídos com o intuito de verificar a solubilidade dos metais, apresentados na Tabela (2-2), no sulfato e assim determinar a ordem de precipitação destes. As Figuras (4-1) até (4-9) exibem o resultado desta solubilidade.

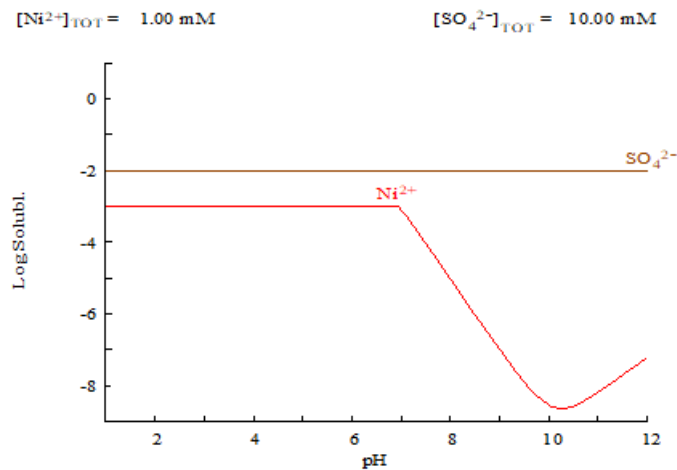


Figura 4.1: Solubilidade do níquel no sulfato.

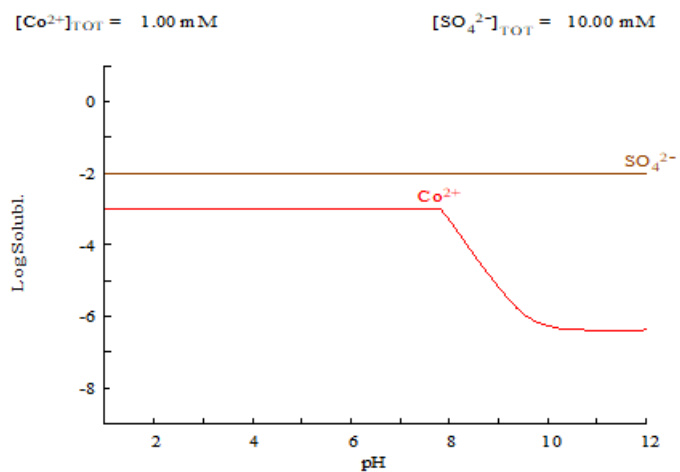


Figura 4.2: Solubilidade do cobalto(+2) no sulfato.

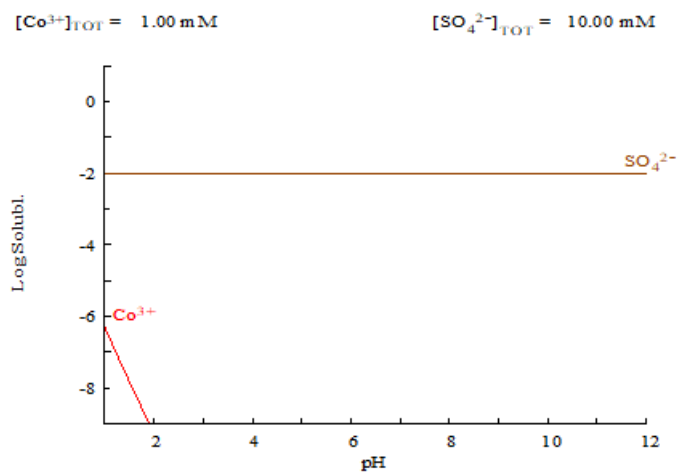


Figura 4.3: Solubilidade do cobalto(+3) no sulfato.

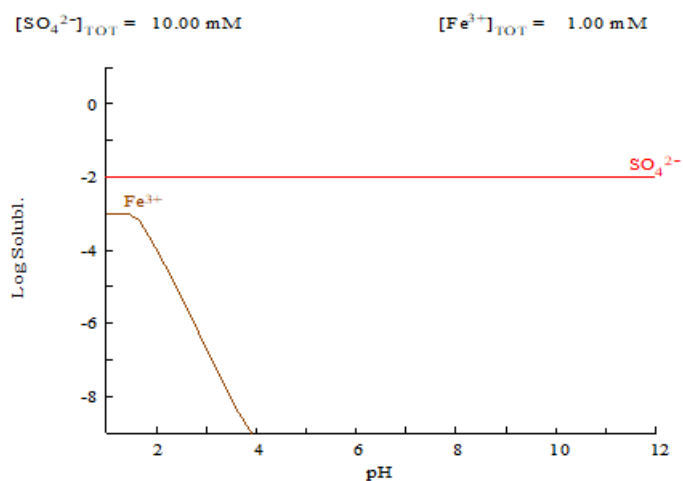


Figura 4.4: Solubilidade do ferro(+3) no sulfato.

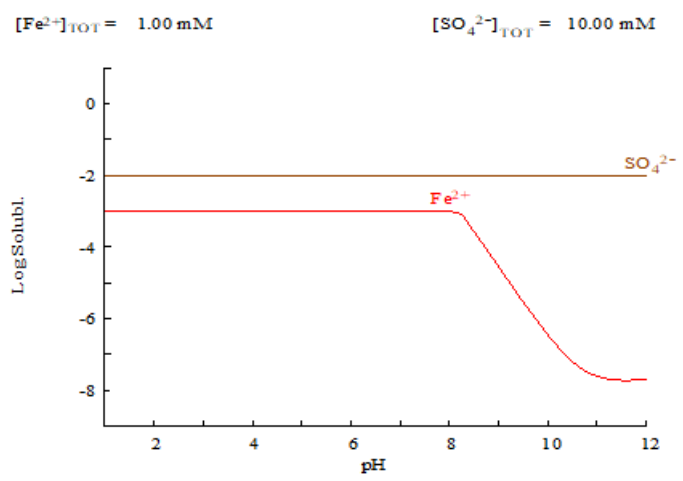


Figura 4.5: Solubilidade do ferro(+2) no sulfato.

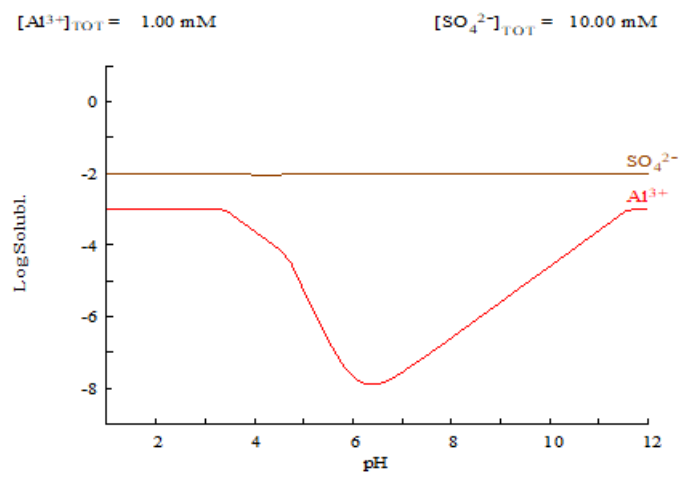


Figura 4.6: Solubilidade do alumínio no sulfato.

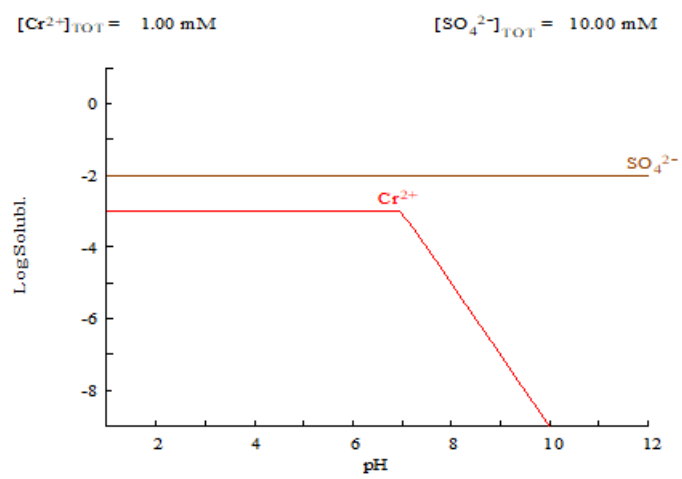


Figura 4.7: Solubilidade do cromo(+2) no sulfato.

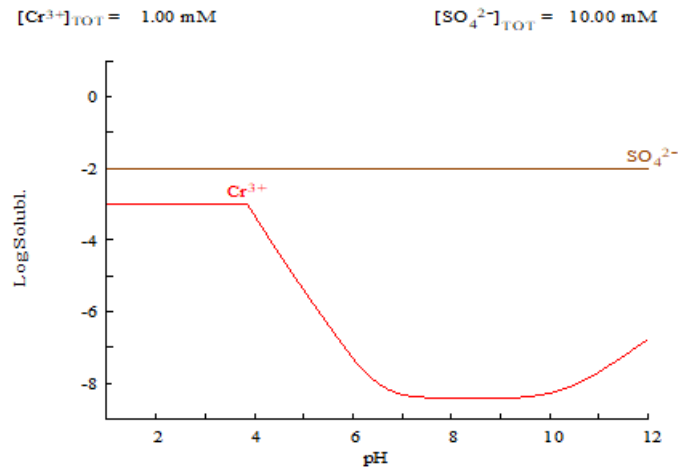


Figura 4.8: Solubilidade do cromo(+3) no sulfato.

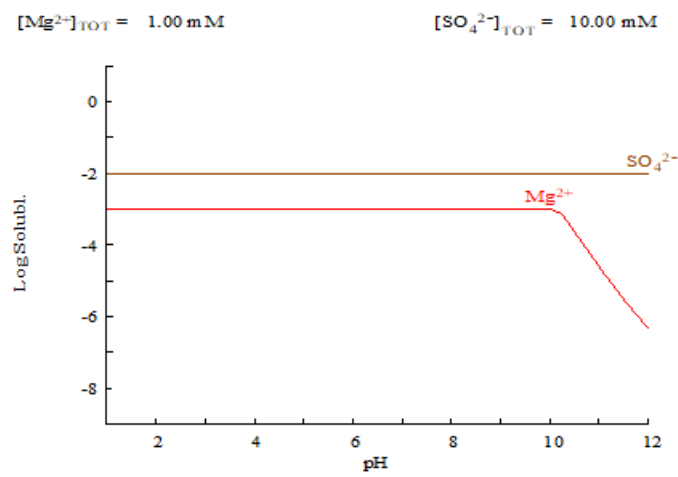


Figura 4.9: Solubilidade do magnésio no sulfato.

Os gráficos apresentam a solubilidade entre os metais e o sulfato, quanto mais estável a solubilidade do metal ao longo da faixa de pH, maior é a solubilidade entre o metal e o sulfato. Por isso, pode-se concluir que a ordem de precipitação dos metais é:  $\text{Co}^{+3}$ ,  $\text{Al}^{+3}$ ,  $\text{Fe}^{+3}$ ,  $\text{Cr}^{+3}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$ ,  $\text{Cr}^{+2}$ ,  $\text{Co}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+2}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ . Isso significa que dentre os íons típicos de uma lixiviação em meio sulfúrico de lateritas de Ni, o magnésio é o último a deixar a solução por meio de perda de solubilidade, sendo um, portanto, uma possível questão de tratamento de efluentes ao final do fluxograma de processos, conforme expectativa inicial.

## 4.2

### Avaliação da viabilidade das reações

#### 4.2.1

#### Decomposição térmica

A Figura (4-10) apresenta o gráfico de Energia Livre Padrão de Gibbs em função da temperatura para a decomposição térmica do  $\text{MgSO}_4$  anidro.

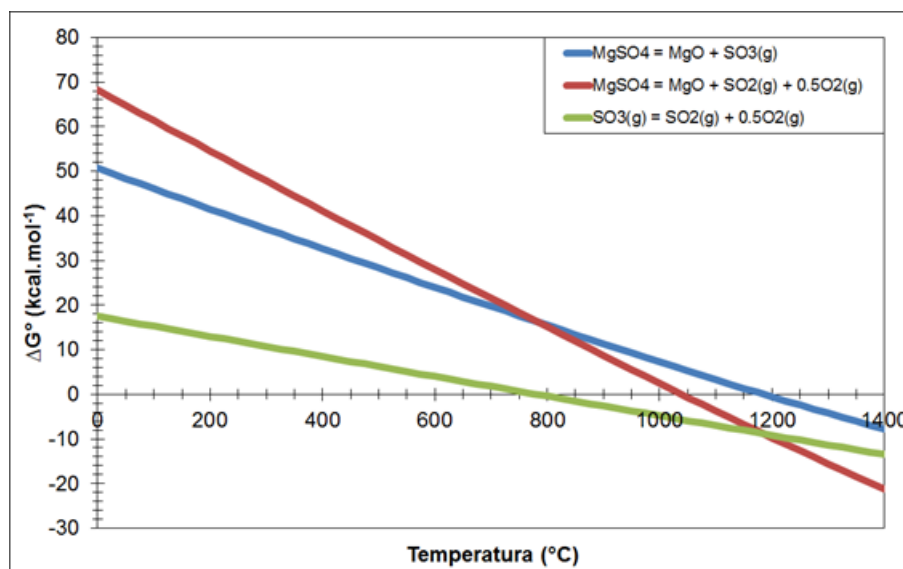


Figura 4.10: Decomposição térmica do  $\text{MgSO}_4$  e do  $\text{SO}_3$ .

Observa-se que a transformação pode ocorrer essencialmente de duas formas, gerando  $\text{SO}_2$  ou  $\text{SO}_3$ . Para o primeiro caso, nota-se que o valor de  $\Delta G^\circ$  é igual a 0 a partir de 1050 °C ao passo que para a segunda reação a mesma condição aproximadamente a 1250 °C. Todavia, com a possibilidade de remoção frequente dos produtos reacionais gasosos em um forno de atmosfera aberta, assim como implementação de vácuo, é possível impor condições reacionais que viabilizem a conversão do sulfato em óxido em temperaturas menores. Assim sendo, é interessante destacar a faixa de temperaturas onde se observa uma constante de equilíbrio superior a  $10^{-3}$ . A decomposição térmica do sulfato que gera o  $\text{SO}_3$  tem uma constante de equilíbrio, na temperatura de 825 °C, de  $1,33 \cdot 10^{-3}$ , enquanto a que gera o  $\text{SO}_2$  tem esta constante, na mesma temperatura, de  $2,07 \cdot 10^{-3}$ . É conveniente, destacar que a formação preferencial de  $\text{SO}_2$  ou  $\text{SO}_3$  no interior do forno é regida pelo comportamento da reação de decomposição do último gás. Nesse sentido, verifica-se que a transformação do  $\text{SO}_3$  em  $\text{SO}_2$  e  $\text{O}_2$  tem a constante de  $1,76 \cdot 10^{-3}$  na temperatura de 400 °C. Por fim, é possível observar que a Lei de Hess é aplicada nesse diagrama.

A Figura (4-11) apresenta o diagrama de predominância da decomposição térmica deste sulfato.

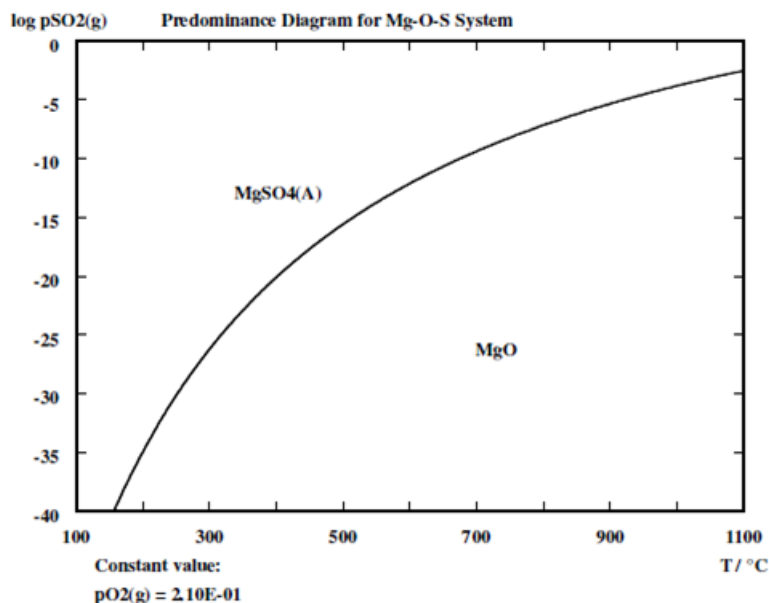


Figura 4.11: Gráfico de predominância da decomposição térmica.

Pode se observar que quanto maior a temperatura, maior é a região de estabilidade do MgO em uma pressão de O<sub>2</sub> fixa de 0,21 atm. Verifica-se que a curva que representa o equilíbrio entre MgSO<sub>4</sub> e MgO tem uma derivada positiva em toda a faixa de temperaturas, diminuindo assim a região de predominância do sulfato, tornando-o estável somente em pressões parciais de SO<sub>2</sub> mais elevadas. Como esperado a estabilidade do MgSO<sub>4</sub> é inversamente proporcional ao aumento de temperatura.

Na Figura (4-12) é apresentado o gráfico de composição da decomposição térmica do sulfato na proporção estequiométrica de 1:1.



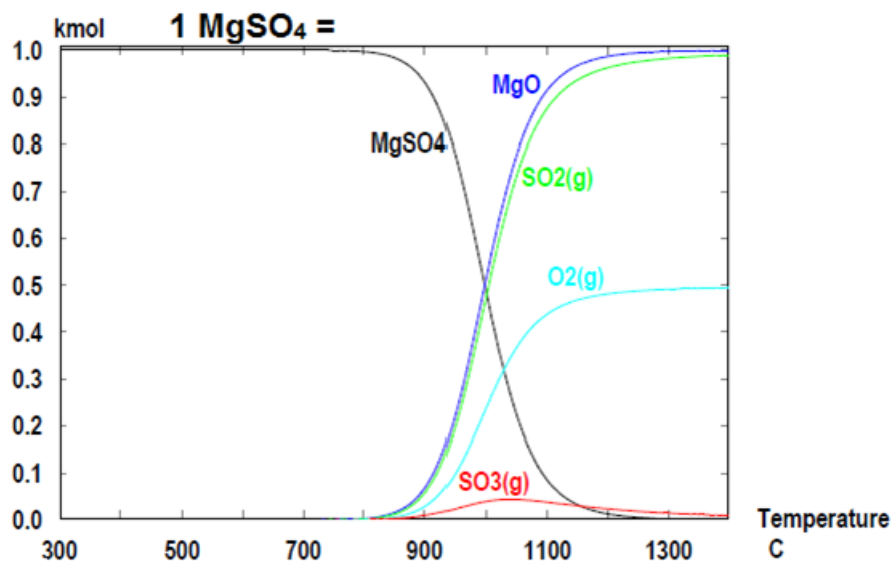


Figura 4.12: Composição do  $\text{MgSO}_4$  ao longo da temperatura.

Observa-se que até 800 °C o  $\text{MgSO}_4$  se apresenta como a única espécie sólida portadora de Mg no equilíbrio. Para temperaturas maiores, o sulfato tende a se decompor gradativamente no respectivo óxido com a concomitante evolução dos óxidos de enxofre, sendo o  $\text{SO}_2$  àquele majoritário. A partir de cerca de 1200 °C, nota-se que o MgO passa a ser o único constituinte contendo magnésio, indicando uma conversão plena do sulfato.

#### 4.2.2

##### Decomposição Redutora com $\text{H}_2(\text{g})$

Assim como na decomposição térmica, para a decomposição redutora foram feitos os mesmos gráficos para meio de comparação. Na Figura (4-13) o gráfico de Energia Livre Padrão de Gibbs em função da temperatura apresenta a decomposição redutora na presença do  $\text{H}_2$ . Para gerar o  $\text{SO}_2$  a decomposição tem um  $\Delta G^\circ$  igual a 0 a partir da temperatura de 250 °C, com constante de equilíbrio na temperatura de 150 °C de  $3,76 \cdot 10^{-3}$ , enquanto para o  $\text{SO}_3$  o  $\Delta G^\circ$  é igual a 0 a partir da temperatura de 550 °C, com constante de equilíbrio na temperatura de 300 °C é de  $1,58 \cdot 10^{-3}$ . Mais uma vez pode se perceber que é possível a obtenção dos dois óxidos de enxofre.

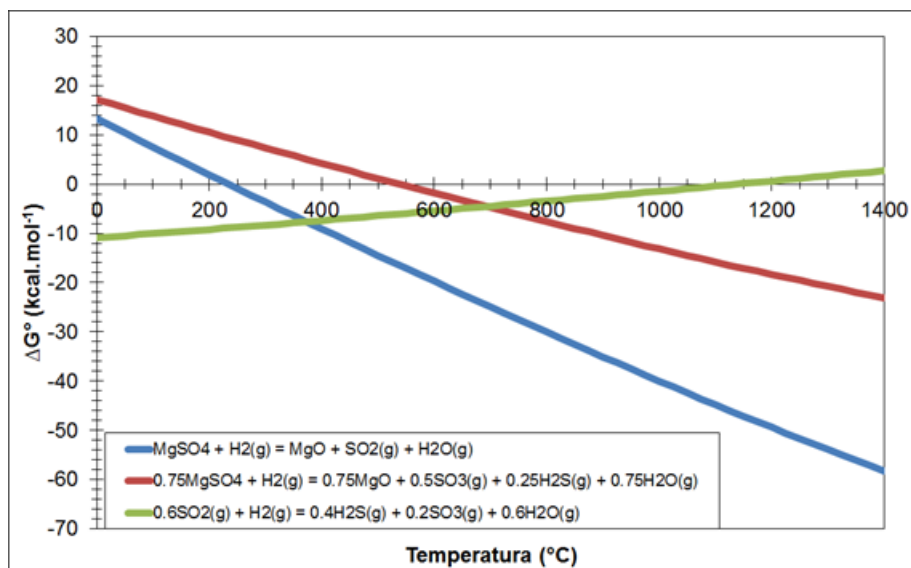


Figura 4.13: Decomposição redutora do  $\text{MgSO}_4$  e do  $\text{SO}_2$ .

As Figuras (4-14), (4-15) e (4-16) apresentam gráficos de predominância com a pressão constante de  $\text{O}_2$ , mas que varia entre os gráficos. O primeiro apresenta uma pressão de  $1 \cdot 10^{-5}$  atm, o segundo de  $1 \cdot 10^{-10}$  atm e o terceiro de  $1 \cdot 10^{-15}$  atm. Para a decomposição redutora, não é possível obter o gráfico de predominância, mas é viável uma discussão sobre o papel do agente redutor. Este que tem a função de diminuir a quantidade de oxigênio do sistema, por isso se observa que, a diminuição da pressão de  $\text{O}_2$  (g) direciona na formação do produto desejável, que é o  $\text{MgO}$ . Além disso, a curva que representa o equilíbrio entre o  $\text{MgSO}_4$  e o  $\text{MgO}$  também apresenta uma derivada positiva em toda a faixa de temperatura. A estabilidade do  $\text{MgSO}_4$  é diretamente proporcional ao aumento de pressão parcial de  $\text{O}_2$ . Ademais, como se pode ver na Figura 17 há a presença de outros componentes como, por exemplo, o  $\text{MgS}$  que surge para pressões altas de  $\text{SO}_2$  e uma baixa pressão de  $\text{O}_2$ .

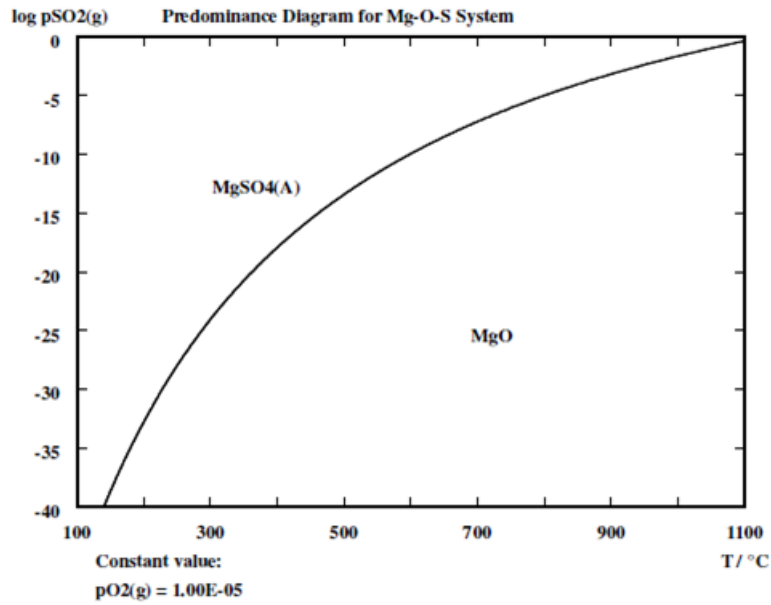


Figura 4.14: Gráfico de predominância com pressão fixa de O<sub>2</sub> de 1.10<sup>-5</sup> atm.

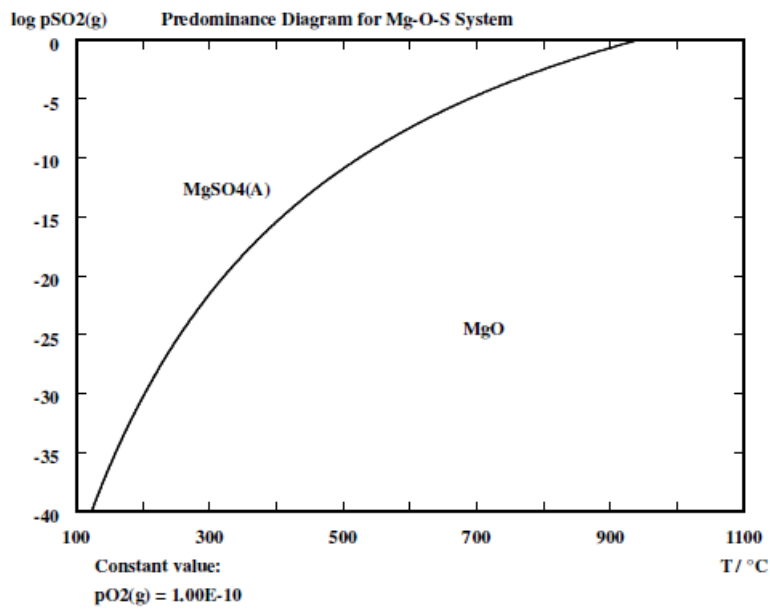


Figura 4.15: Gráfico de predominância com pressão fixa de O<sub>2</sub> de 1.10<sup>-10</sup> atm.

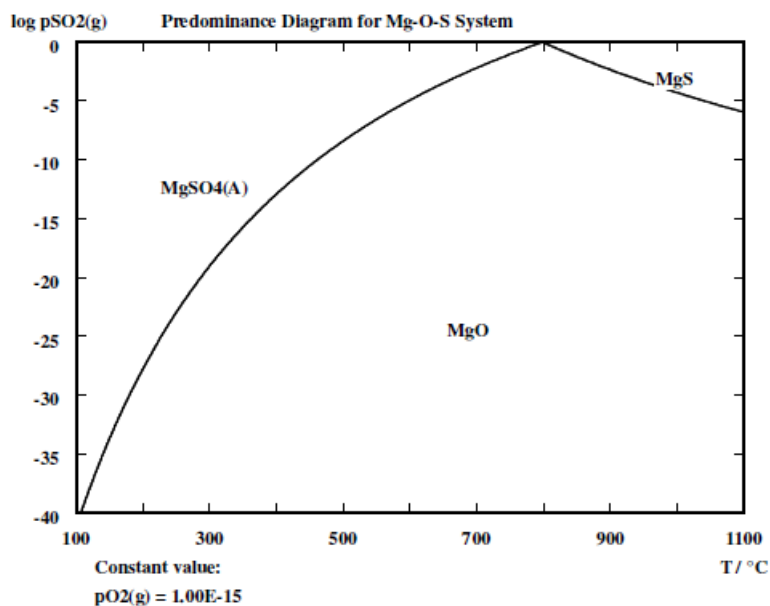


Figura 4.16: Gráfico de predominância com pressão fixa de O<sub>2</sub> de 1.10<sup>-15</sup> atm.

As Figuras (4-17) e (4-18) apresentam os gráficos de composição de equilíbrio vs. a temperatura da decomposição redutora. O primeiro com a estequiometria entre o sulfato e o agente redutor de 1:1 exibe o MgSO<sub>4</sub> como a única espécie sólida portadora de Mg no equilíbrio. A partir da temperatura de cerca de 650 °C, o MgO é o único portador do elemento de interesse em temperaturas altas e que H<sub>2</sub>S(g) é de fato um coproduto possível, já que este fica estável até cerca de 600 °C. Já o segundo apresenta a estequiometria de 1:2 (excesso do agente redutor) tendo o mesmo comportamento que o gráfico anterior, com a diferença da diminuição máxima da temperatura do MgSO<sub>4</sub> para 550 °C e o aumento da estabilidade do H<sub>2</sub>S para toda a faixa de temperatura analisada.

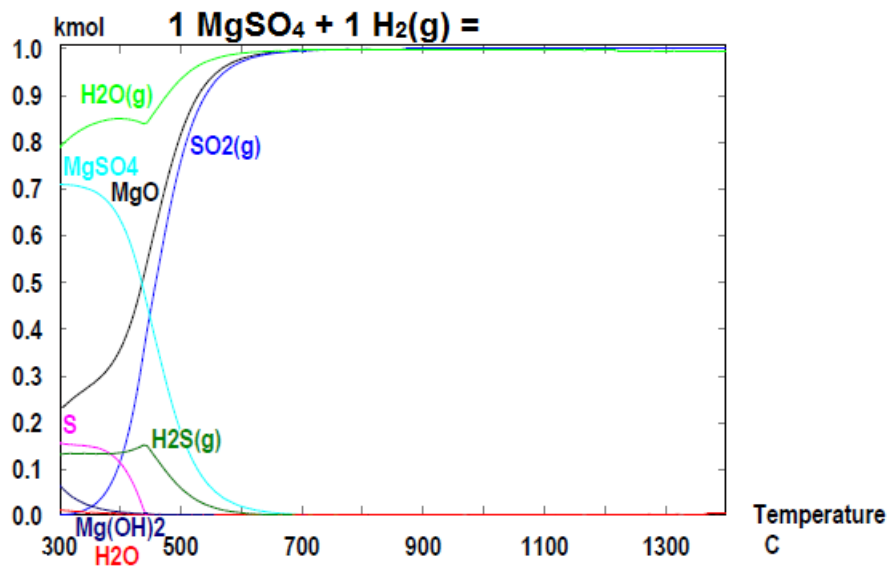


Figura 4.17: Composição da decomposição redutora estequiometria de 1:1.

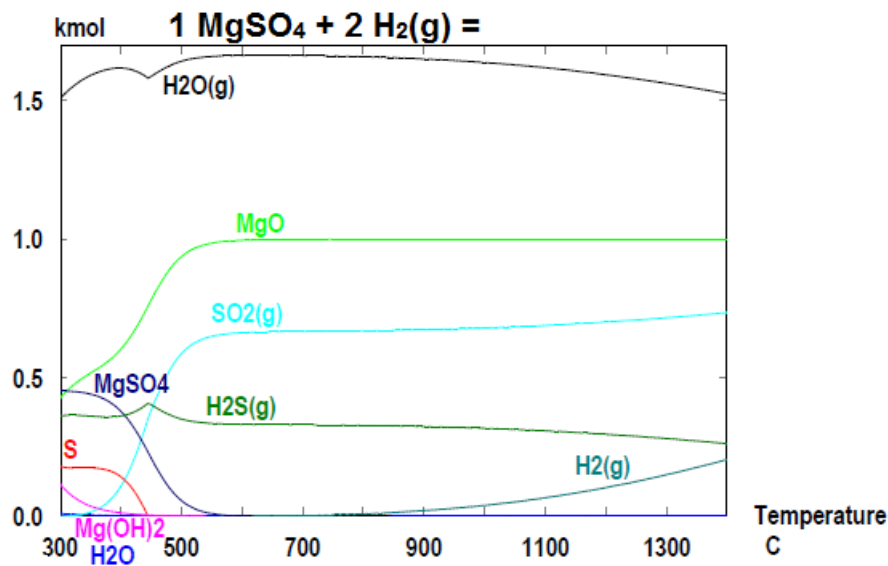


Figura 4.18: Composição da decomposição redutora estequiometria de 1:2.

## 5 Resultados e Discussões

### 5.1 Caracterização do $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

O sulfato de magnésio heptahidratado sintético é o reagente sólido utilizado no estudo que foi caracterizado pelo Microscópio Eletrônico de Varredura acoplado ao EDS (MEV/EDS) a fim de apreciar características de sua superfície e estimar o teor de enxofre contido. As Figuras (5-1) e (5-2) apresentam a análise morfológica das partículas, enquanto a Figura (5-3) apresenta um exemplo de região avaliada à microanálise por EDS expondo os resultados em termos de composições semi-quantitativas dos elementos detectados na Tabela (5-1).

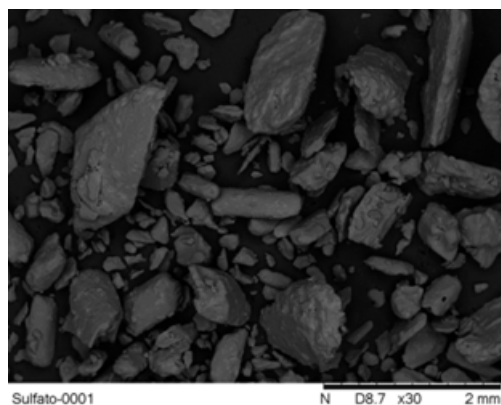


Figura 5.1: Análise morfológica do  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ : magnificação do equipamento de 30x.

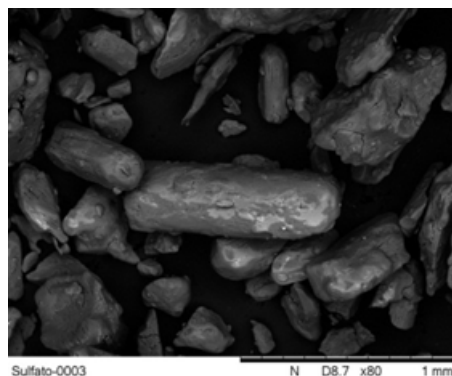


Figura 5.2: Análise morfológica do  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ : magnificação do equipamento de 80x.

É possível notar que a amostra é constituída por partículas sem um formato geométrico específico e com diferentes relações de forma, variando desde grãos relativamente esféricos até estruturas mais alongadas. Em termos de superfície observa-se que as partículas, aparentemente, não possuem trincas e são relativamente lisas. É interessante mencionar que houve interação eletrônica entre o feixe de elétrons do equipamento e os cristais da amostra o que não permitiu a captura de imagens com boa qualidade acima de uma magnificação de 80x. É conveniente mencionar ainda que tais efeitos de carregamento podem interferir na análise química via EDS, de tal forma que a interpretação do seu resultado deve ser feita de forma conservadora.

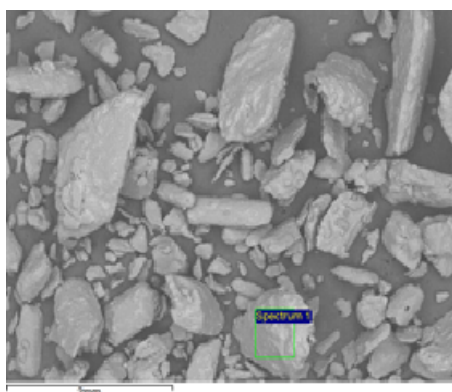


Figura 5.3: Região analisada por EDS em um cristal de  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

Tabela 5.1: Resultado da microanálise de EDS da região em destaque na Figura (5-3).

Elemento	Massa(%)	Atômico{%
Carbono	3.5434	5.078
Oxigênio	76.278	82.292
Magnésio	10.270	7.291
Enxofre	9.918	5.339

Como se pode notar, a amostra é formada em sua maioria por oxigênio, devido ao fato de o  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  possuir na sua estrutura química 11 átomos deste elemento. Magnésio e enxofre se encontram em menor quantidade e em uma proporção coerente com a esperada, considerando o caráter semi-quantitativo do método. A quantidade de carbono detectada é oriunda da fita condutora abaixo do cristal que, por sua vez, é constituída por um adesivo de natureza orgânica. Por fim, é válido comentar que o equipamento utilizado não é capaz de detectar a presença de hidrogênio e nesse sentido, a composição apresentada só quantifica os elementos identificados pelo equipamento.

## 5.2

### Estudo da decomposição do $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

#### 5.2.1

##### Decomposição Térmica

O resultado do ensaio de decomposição térmica está representado na Tabela (5-2). Esta exhibe que a partir do cálculo da perda de massa pode-se observar que houve o consumo total do sulfato de magnésio heptahidratado ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), quando submetido a temperatura de 1200 °C, e a produção do óxido de magnésio (MgO). Quando comparado com perda de massa teórica (83,65 %), há uma perda a mais de 0,21 %, que é possível que seja devido à projeção de partículas, mas nada significativa.



Tabela 5.2: Resultado da Decomposição Térmica.

Massa cadinho (g)	92.7435
Massa MgSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O (g)	6.5935
Massa final + cadinho (g)	93.8075
Massa final (g)	1.0640
Perda de massa (%)	83.8629

O resultado do TG está representado na Figura (5-4) indica uma perda de massa em dois momentos. O primeiro se inicia na temperatura próxima de 100 °C e termina na temperatura próxima de 300 °C, referente à perda das 7 moléculas de água, ou seja, decomposição do heptahidratado em anidro. Já a segunda se inicia na temperatura próxima de 1000 °C e termina na temperatura próxima de 1100 °C, referente à decomposição térmica do sulfato de magnésio anidro em óxido de magnésio.

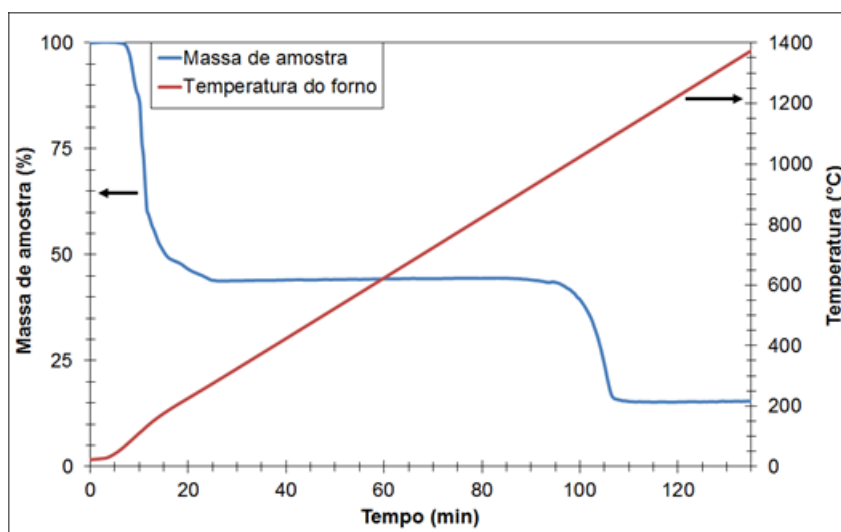


Figura 5.4: Resultado do TG.

### 5.2.2

#### Fluidodinâmica do escoamento do H<sub>2</sub> e do Ar.

Esta sessão tem o objetivo de analisar se o escoamento é laminar ou turbulento e para isso o regime fluidodinâmico no interior do reator tubular foi analisado, a partir do cálculo do número de Reynolds ( $Re$ ), que pode ser observado na equação (5-1).

$$Re = \frac{Dv\rho}{\mu} \quad (5-1)$$

Sendo  $D$  o diâmetro do conduto por onde o escoamento passa (m),  $\nu$  a velocidade do fluido determinada a partir da razão entre a vazão volumétrica e a área transversal do escoamento (m/s),  $\rho$  a densidade da espécie estimada por meio da Equação de Estado dos Gases Perfeitos ( $\text{kg/m}^3$ ) e  $\mu$  a viscosidade dinâmica de cada fluido (Pa.s). Para o cálculo desta última grandeza foi utilizada as viscosidades dinâmicas referentes à *Engineering ToolBox* (2014). A Figura (5-5) apresenta os dados na forma de gráfico.

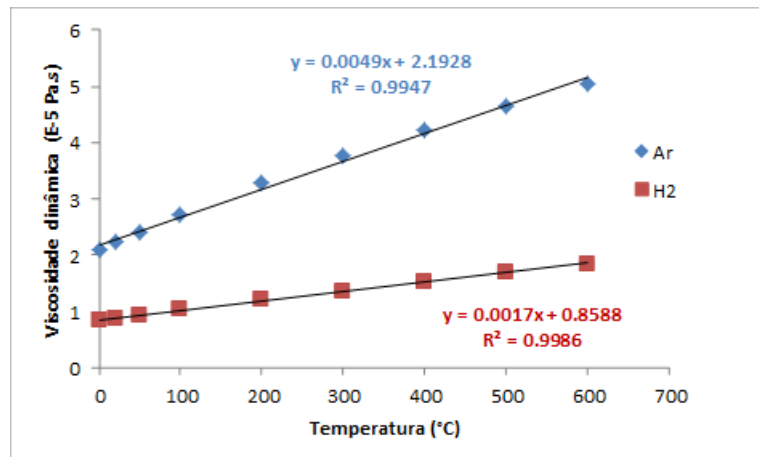


Figura 5.5: Viscosidades dinâmicas do argônio e do hidrogênio ao longo das temperaturas.

Pode-se perceber que o comportamento das viscosidades é linear com a temperatura e que o gráfico apresenta os valores até 600 °C. A partir disso, obtiveram-se os resultados apresentados na Tabela (5-3).

Tabela 5.3: Viscosidade dinâmica calculada.

Visc(E <sup>-5</sup> Pa.s)/Temp(°C)	700	710	720	730	740	750	760	770	780
Ar	5.440	5.480	5.520	5.560	5.600	5.640	5.680	5.720	5.760
H <sub>2</sub>	1.990	2.005	2.020	2.035	2.050	2.065	2.080	2.095	2.110

A Tabela (5-4) apresenta o resultado do cálculo do Reynolds para o fluido hidrogênio, enquanto a Tabela (5-5) apresenta para o fluido argônio.

Tabela 5.4: Reynolds do hidrogênio.

T °C	780	770	760	750	740	730	720	710	700
T (K)	1053.15	1043.15	1033.15	1023.15	1013.15	1003.15	993.15	983.15	973.15
Re	0.082	0.083	0.085	0.086	0.088	0.089	0.091	0.092	0.094

Tabela 5.5: Reynolds do argônio.

T °C	780	770	760	750	740	730	720	710	700
T (K)	1053.15	1043.15	1033.15	1023.15	1013.15	1003.15	993.15	983.15	973.15
Re	0.78	0.79	0.81	0.82	0.83	0.85	0.86	0.88	0.89

Pode-se observar que tanto o número de Reynolds equivalente ao fluxo de hidrogênio quanto o associado ao fluxo de argônio tem uma característica laminar, pois ambos apresentam um valor abaixo de 2100. Neste particular, é possível ter a expectativa de que existam camadas laminares de fluido acima da amostra. O escoamento deve ocorrer de tal forma que haja pouca interação entre o fluido e partículas, minimizando a possibilidade de arraste mecânico da amostra. A Figura (5-6) e a (5-7) apresentam o número de Reynolds vs Temperatura dos dois fluidos.

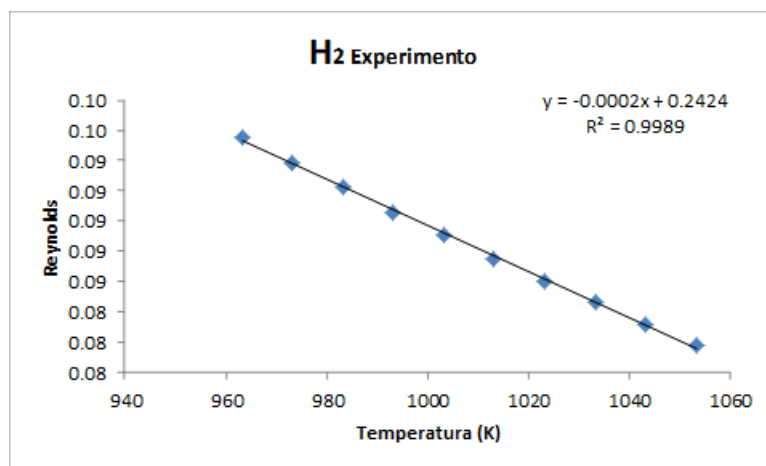


Figura 5.6: Reynolds vs Temperatura do H<sub>2</sub>.

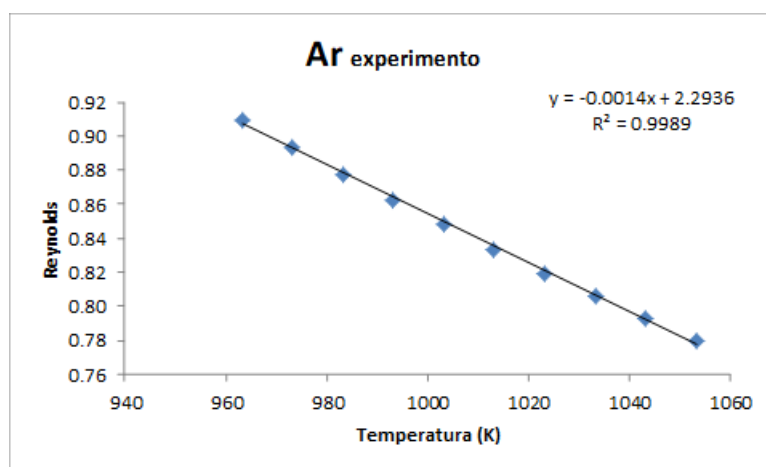


Figura 5.7: Reynolds vs Temperatura do Ar

Pode-se observar que a partir desses gráficos a influência da temperatura na diminuição da densidade e da viscosidade é mais significativa do que na própria medida do número de Reynolds, por isso este decaimento ao longo do aumento da temperatura.

Anteriormente, foi feita uma análise de arraste do sistema na presença do argônio e uma análise na camada limite na presença do hidrogênio. Para isso foram usados diferentes vazões para os dois fluidos. A Tabela (5-6) exhibe as diferentes vazões utilizadas nos processos. Já as Figuras (5-8) e (5-9) apresentam a linearidade entre o número de Reynolds e as vazões.

Tabela 5.6: Diferentes fluxos de Ar e H<sub>2</sub>.

Fluxo de Ar (cc/min)	Fluxo de H <sub>2</sub> (cc/min)
0.5	15
1.0	20
1.5	25
2.0	30
2.5	35
3.0	40
3.5	45
4.0	50
4.5	60
5.0	70
	80

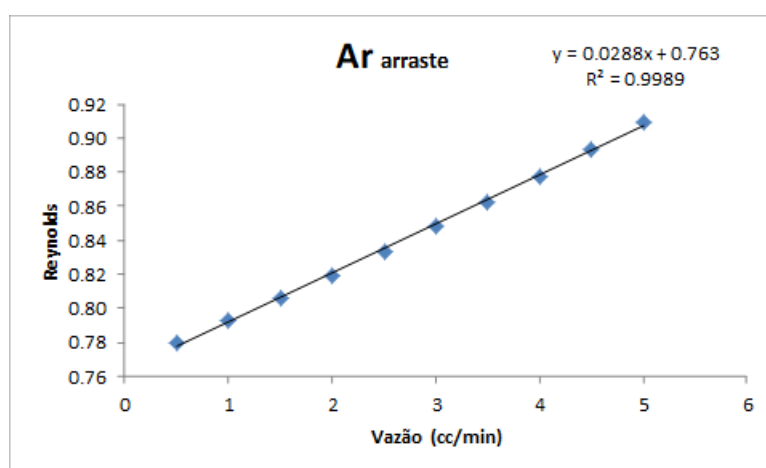


Figura 5.8: Reynolds vs Vazão de Ar.

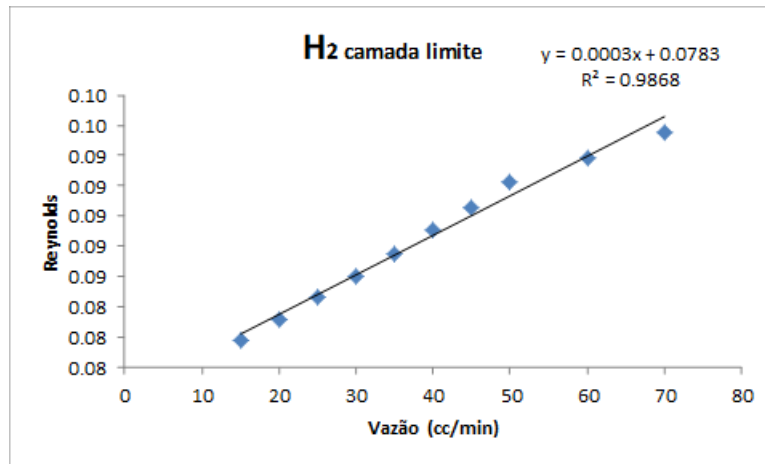


Figura 5.9: Reynolds vs Vazão do H<sub>2</sub>.

Os gráficos correspondentes as Figuras (5-8) e (5-9) apresentam um número de Reynolds aumentando com o aumento da vazão de ambos os fluidos, já que a densidade e a viscosidade estão fixadas nesse momento e a única variável é a velocidade. O que pode ser verificado através da equação (5-2), já que são diretamente proporcionais.

Os gráficos (5-10) e (5-11) apresentam a perda de massa (%) em função do fluxo de argônio (cc/min) e de hidrogênio (cc/min), respectivamente. Pode-se observar que em ambos a perda de massa é constante ao longo do aumento do fluxo.

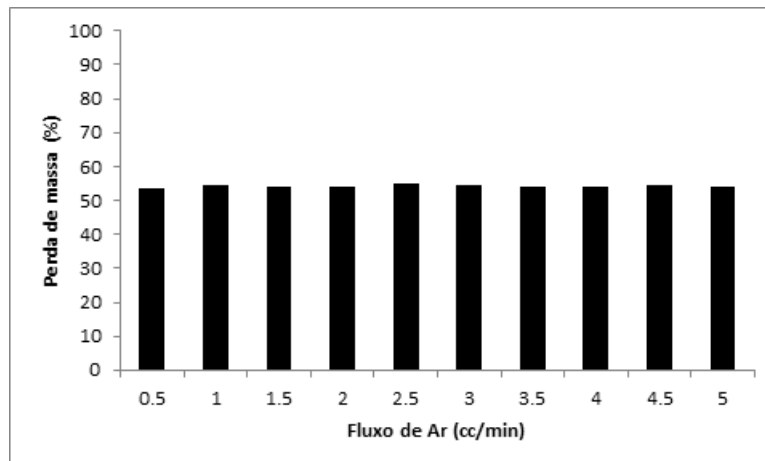


Figura 5.10: Perda de massa vs Fluxo de Ar

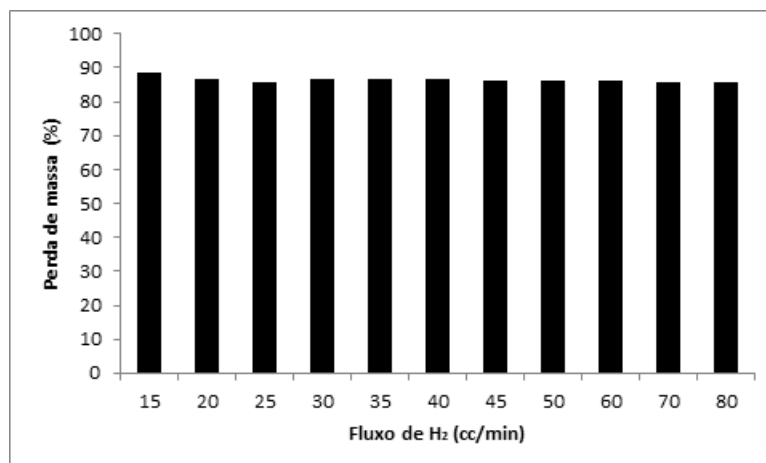


Figura 5.11: Perda de massa vs Fluxo de H<sub>2</sub>.

No entanto, observa-se que existe uma perda de massa além do previsto pela conversão teórica do sistema reacional. Tal fato pode ser verificado visualmente através da Figura (5-12). Esta exhibe o abate dos gases turvo ao final do processo, que indica que as partículas foram arrastadas.



Figura 5.12: Abate dos gases turvo.

Uma possível explicação pode advir da evolução de quase que instantânea de 7 moléculas de água. Com isso, na zona de reação, pode ser estabelecido um fluxo ascendente de vapor de água projetando partículas para camadas de gás imediatamente acima. Sabendo que o escoamento

de fluido se dá no forno tubular de forma transversal, este pode carrear as partículas projetadas para fora do ambiente reacional. Como este valor de cerca de 3-4 % é reproduzido em todos os ensaios reacionais, tanto os de baixa conversão quanto os de alta, especula-se que seja de fato decorrente da combinação de um fluxo ascendente com o fluxo transversal da amostra, independente do gás escoando seja ele inerte ou reativo. Tal constatação não é válida para o ensaio em forno mufla ou na balança termogravimétrica, visto que em ambos os casos não há escoamento transversal de gás. Em ambos os casos, não se observou valores de perda de massa além do previsto pelo balanço de massa.

### 5.2.3

#### Estudo do efeito da temperatura em um tempo fixo (Decomposição Redutora)

Nesse sentido, foram planejados ensaios de decomposição redutora entre 550 e 950 °C, no tempo de 30 minutos para cada. Os resultados seguem apresentados em termos de variação mássica na Tabela (5-7).

Tabela 5.7: Resultados experimentais de decomposição térmica.

T (°C) em Termopar 1	T (°C) em Termopar 2	Variação mássica (%)
550	624	-53,07
650	708	-54,72
700	751	-59,28
725	773	-85,14
750	794	-88,13
850	890	-85,91
950	986	-85,09

Considerando a temperatura no Termopar 1 como aquela associada ao controle de temperaturas e a correspondente no Termopar 2 como sendo a medida na zona de reação e sabendo que variações mássicas de desidratação e transformação em MgO são, respectivamente, de 51,17 % e 83,65 %, afirma-se que entre 550 e 624 °C ocorre apenas a evolução das moléculas de água do sulfato. Acima desta última temperatura, ocorrem aumentos graduais da perda de massa e a partir de 773 °C verifica-se que a variação mássica passa a ser consistente com a teórica para a transformação do sulfato no respectivo óxido. Ou seja, em um intervalo de 22 °C são oferecidas condições para a plena transformação em MgO. Tal valor é, pelo menos, 100 °C abaixo do observado no sistema envolvendo o carbono

como agente redutor (como foi visto na revisão bibliográfica) e pode estar relacionado ao fato de as cinéticas de sistemas gás-sólido tenderem a ser mais rápidas do que as dos sistemas sólido-sólido. Em termos de conversão, pode-se considerar que em perdas de massa inferiores a 51,17 %, o sistema reacional possui uma conversão em óxido de 0 %. Paralelamente a isto, para situações de perda de massa igual ou maior a 83,65 %, a conversão em MgO é da ordem de 100 %. O fato de o cálculo experimental ser maior do que o cálculo teórico está relacionado com o arraste de partícula mencionado na seção 5.2.2.

A fim de avaliar essa grandeza em maior nível de detalhes, plotou-se um histograma de conversão em função da temperatura na zona de reação. Este, por sua vez, segue apresentado na Figura (5-13).

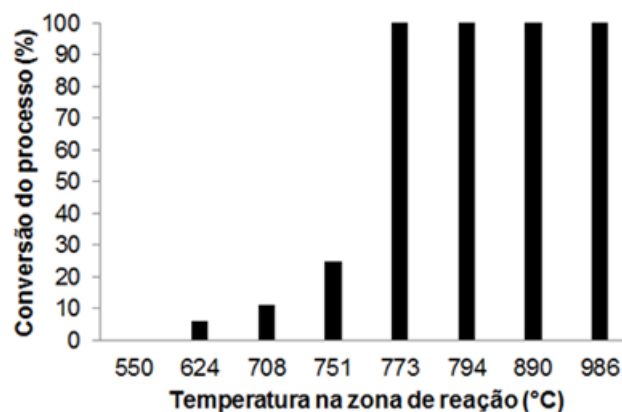


Figura 5.13: Histograma de conversão do processo em função da temperatura.

Nota-se, claramente, que no intervalo compreendido entre as temperaturas de 751 e 773 °C são oferecidas condições cinéticas para a transformação do sulfato de magnésio no seu respectivo óxido. Nesse sentido, é conveniente explorar um pouco mais essa faixa de temperatura a fim de determinar as melhores condições.

### 5.2.3.1

#### Caracterização dos materiais envolvidos

Tendo apreciado na prática o comportamento do sistema reacional é importante caracterizar os materiais envolvidos a fim de verificar se os produtos desejados foram, de fato, obtidos. Nesse sentido, amostras específicas foram selecionadas para caracterização e avaliação do comportamento reativo.



- Caracterização da amostra obtida após ensaio de 751 °C A presente seção apresenta os resultados de microscopia eletrônica de varredura associados com a análise de uma amostra do produto reacional processado a 751 °C. Assim sendo, as Figuras (5-14), (5-15), (5-16) e (5-17) apresentam a análise morfológica das partículas dessa amostra.

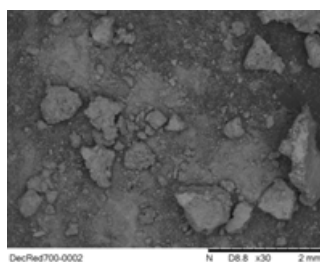


Figura 5.14: Análise morfológica de uma amostra do produto reacional processado a 751 °C: magnificação do equipamento de 30x.

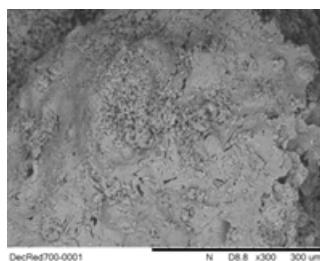


Figura 5.15: Análise morfológica de uma amostra do produto reacional processado a 751 °C: partícula aleatória 1 sob magnificação do equipamento de 300x.

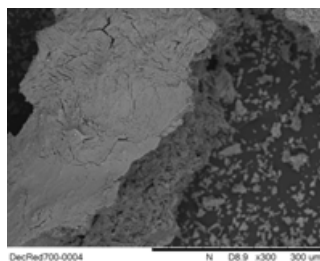


Figura 5.16: Análise morfológica de uma amostra do produto reacional processado a 751 °C: partícula aleatória 2 sob magnificação do equipamento de 300x

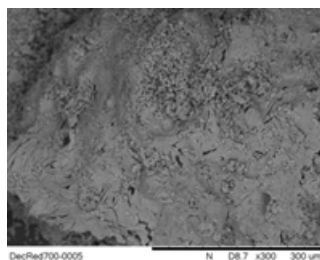


Figura 5.17: Análise morfológica de uma amostra do produto reacional processado a 751 °C: partícula aleatória 3 sob magnificação do equipamento de 300x.

Observa-se que a grande diferença entre esta amostra e a do reagente utilizado está associada com a mudança das características superficiais das partículas. Nesse sentido, é evidente que a densidade de defeitos como trincas e poros foi significativamente aumentada. Tal fato, por sua vez, é consistente com a expectativa de evolução de 7 moléculas de água ao longo do ensaio, sendo transferidas das regiões mais internas das partículas para o fluxo gasoso passante no reator tubular.

No que tange à microanálise por EDS, a Figura (5-18) apresenta um exemplo de região avaliada ao passo que a Tabela (5-8) ilustra os resultados em termos de composições semi-quantitativas dos elementos detectados. Já as Figuras (5-19), (5-20), (5-21) e (5-22) expõem os resultados associados com o mapeamento dos elementos químicos de interesse em uma determinada região da amostra.

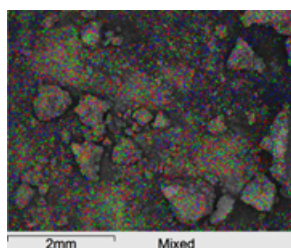


Figura 5.18: Região analisada por EDS em um cristal da amostra do produto reacional processado a 751 °C

Tabela 5.8: Resultado da microanálise de EDS da região em destaque na Figura (5-18).

Elemento	Peso (%)	Atômico (%)
Carbono	4.558	7.092
Oxigênio	57.831	67.551
Magnésio	18.488	14.211
Enxofre	19.123	11.146

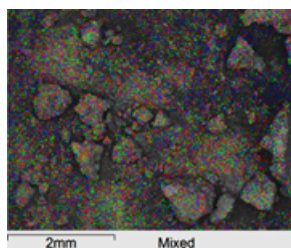


Figura 5.19: Mapeamento dos elementos químicos de interesse em uma da amostra do produto reacional processado a 751 °C: região analisada

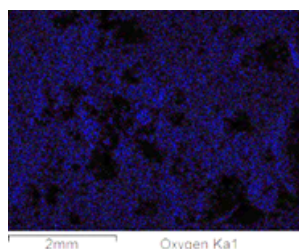


Figura 5.20: Mapeamento dos elementos químicos de interesse em uma da amostra do produto reacional processado a 751 °C: mapeamento de oxigênio.

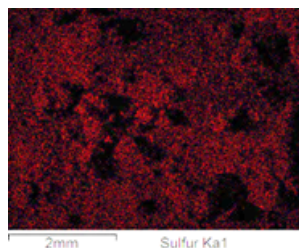


Figura 5.21: Mapeamento dos elementos químicos de interesse em uma da amostra do produto reacional processado a 751 °C: mapeamento de enxofre.

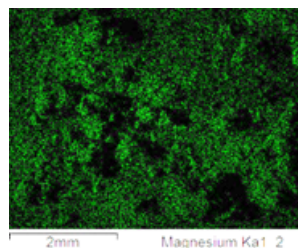


Figura 5.22: Mapeamento dos elementos químicos de interesse em uma da amostra do produto reacional processado a 751 °C: mapeamento de magnésio.

Verifica-se que o processamento a 751 °C, conforme expectativa proporcionou uma diminuição no teor de oxigênio da amostra e uma concomitante concentração da amostra em termos de magnésio em enxofre. O mapeamento dos elementos químicos de interesse, por outro lado, permite a verificação de que estes elementos encontram-se igualmente dispersos ao longo da amostra analisada o que sugere que esta é, possivelmente, constituída por um composto portando os três elementos.

- Caracterização da amostra obtida após ensaio de 773 °C. O presente tópico apresenta os resultados de microscopia eletrônica de varredura associados com a análise de uma amostra do produto reacional processado a 773 °C. Desta forma, as Figuras (5-23), (5-24), (5-25) e (5-26) apresentam a análise morfológica das partículas dessa amostra.

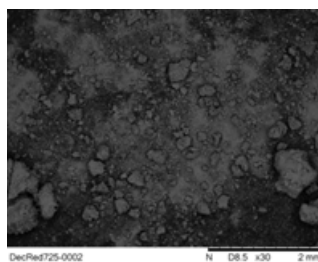


Figura 5.23: Análise morfológica de uma amostra do produto reacional processado a 773 °C: magnificação do equipamento de 30x.

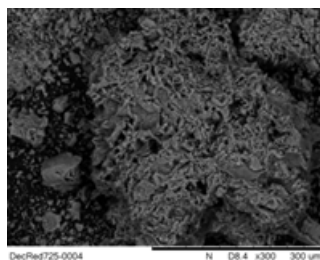


Figura 5.24: Análise morfológica de uma amostra do produto reacional processado a 773 °C: partícula aleatória 1 sob magnificação do equipamento de 300x

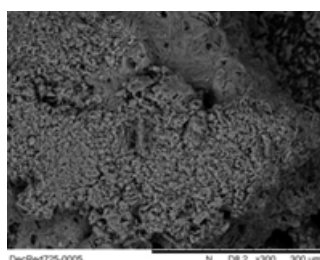


Figura 5.25: Análise morfológica de uma amostra do produto reacional processado a 773 °C: partícula aleatória 2 sob magnificação do equipamento de 300x.

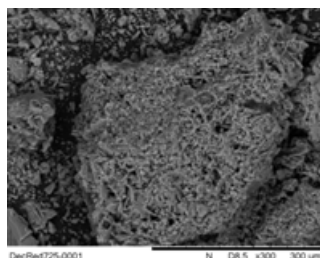


Figura 5.26: Análise morfológica de uma amostra do produto reacional processado a 773 °C: partícula aleatória 3 sob magnificação do equipamento de 300x.

Fazendo uma análise do caráter morfológico da superfície das partículas é evidente que o incremento de 22 °C proporcionou alguma transformação na amostra. É possível notar que a densidade de defeitos superficiais tornou-se ainda maior nesta condição. Nesse particular, é possível estabelecer uma relação entre essa mudança e a efetivação da decomposição redutora do sulfato de magnésio transformando a amostra, possivelmente, em MgO e sendo responsável

pelo transporte de  $\text{SO}_2(\text{g})$  e  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  para o fluxo gasoso passante no reator.

Em relação à microanálise por EDS, a Figura (5-27) ilustra uma região avaliada ao passo que a Tabela (5-9) apresenta os resultados em termos de composições semi-quantitativas dos elementos detectados. Por outro lado, as Figuras (5-28), (5-29), (5-30) e (5-31) detalham os resultados associados com o mapeamento dos elementos químicos de interesse em uma região específica da amostra.

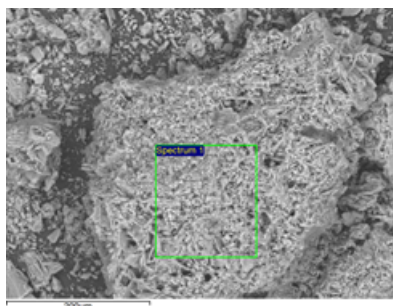


Figura 5.27: Região analisada por EDS em um cristal da amostra do produto reacional processado a 773 °C.

Tabela 5.9: Resultado da microanálise de EDS da região em destaque na Figura (5-27).

Elemento	Peso (%)	Atômico (%)
Carbono	6.155	9.645
Oxigênio	43.994	51.759
Magnésio	49.851	38.596

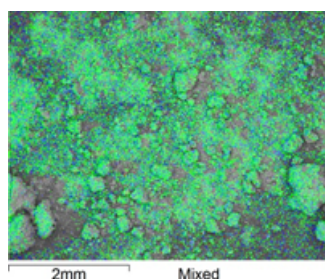


Figura 5.28: Mapeamento dos elementos químicos de interesse em uma da amostra do produto reacional processado a 773 °C: região analisada.

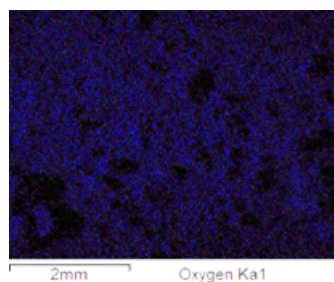


Figura 5.29: Mapeamento dos elementos químicos de interesse em uma da amostra do produto reacional processado a 773 °C: (b) mapeamento de oxigênio.

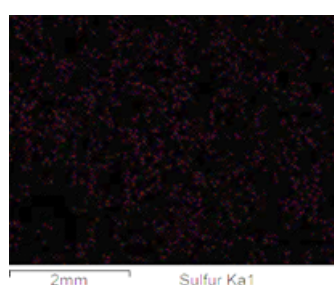


Figura 5.30: Mapeamento dos elementos químicos de interesse em uma da amostra do produto reacional processado a 773 °C: mapeamento de enxofre.

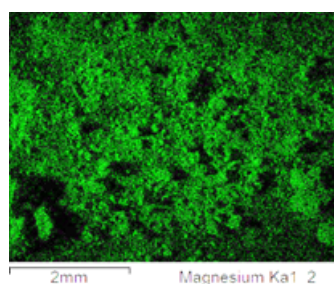


Figura 5.31: Mapeamento dos elementos químicos de interesse em uma da amostra do produto reacional processado a 773 °C: mapeamento de magnésio.

Observando o resultado da microanálise via EDS, é possível concluir que a detecção do enxofre em termos minoritários está associada com o seu transporte da fase sólida para o fluido gasoso no sistema reacional, possivelmente como  $\text{SO}_2(\text{g})/\text{SO}_3(\text{g})$ . Tal evolução só é possível quando na transformação de decomposição redutora. Nesse sentido, agregando tal informação à presença marcante de magnésio

e enxofre na análise, é natural que se sugira que o sistema, aparentemente, tenha sido processado quimicamente no sentido de formação de MgO. O mapeamento dos elementos químicos de interesse, por sua vez, indica uma significativa diminuição da presença de enxofre na amostra ao passo que as distribuições de magnésio e oxigênio permanecem semelhantes às descritas anteriormente.

### 5.2.3.2

#### **Avaliação do desempenho do produto reacional obtida após ensaio de 794 °C.**

O produto do ensaio da decomposição redutora na temperatura de 794 °C foi selecionado e realizado um teste de reatividade em meio ácido como mencionado na metodologia deste trabalho.

Assim sendo, verificou-se que após 2 minutos de contato entre o produto reacional e a solução de ácido cítrico o pH encontrado foi de 9,10. Após certo tempo, verificou-se que esta grandeza se estabilizou no valor de 9,33. Tais valores, segundo a metodologia empregada, permitem a classificação do produto obtido dentro da faixa adequada para aplicação como agente neutralizador de pH. É válido comentar que o resultado encontrado neste estudo é superior aos valores obtidos para ensaios envolvendo o carbono como agente redutor na dissertação de mestrado do Souza, B. M. D. (2016). A Tabela (5-10) apresenta os valores para fins comparativos.

Tabela 5.10: Resultados dos testes de reatividade envolvendo o produto da reação com C.

Testes	pH estabilizado	pH 2min
900 °C com baixa rotação	9.07	4.40
900 °C com alta rotação	9.10	8.75
1000 °C sem agente redutor com alta rotação	2.51	2.51

É natural, portanto, estabelecer uma correlação que os resultados de reatividade do produto reacional são melhores para menores temperaturas de processamento químico. Tal afirmação, por sua vez, pode estar correlacionada com a área superficial das amostras, como já foi visto na literatura.

### 5.2.4

#### **Avaliação do efeito de temperatura ao longo do tempo**



**5.2.4.1****Apresentação dos resultados em questão**

As Tabelas (5-11), (5-12), (5-13), (5-14), (5-15), (5-16), (5-11), (5-17), (5-18) e (5-19) apresentam os resultados da perda de massa em porcentagem ao longo do tempo.

Tabela 5.11: Perda de massa vs Tempo na temperatura de 700 °C.

Temperatura: 700 °C	
Tempo (min)	Perda de Massa (%)
2	56.87
4	56.26
8	56.02
12	57.10
16	59.55
20	60.01
21	80.73
22	87.36
24	84.25
28	87.41

Tabela 5.12: Perda de massa vs Tempo na temperatura de 710 °C.

Temperatura: 710 °C	
Tempo (min)	Perda de Massa (%)
2	54.95
4	55.49
8	54.84
12	56.95
16	61.73
20	61.99
21	88.11
22	88.56
24	87.34
28	88.21

Tabela 5.13: Perda de massa vs Tempo na temperatura de 720 °C.

Temperatura: 720 °C	
Tempo (min)	Perda de Massa
(%)	
2	55.27
4	54.88
8	55.15
12	56.90
16	59.98
20	80.20
21	87.56
22	87.77
24	87.97
28	88.79

Tabela 5.14: Perda de massa vs Tempo na temperatura de 730 °C.

Temperatura: 730 °C	
Tempo (min)	Perda de Massa
(%)	
2	53.66
4	53.76
8	54.51
12	56.78
16	63.07
17	87.98
18	88.37
20	84.98
24	87.85
28	88.28

Tabela 5.15: Perda de massa vs Tempo na temperatura de 740 °C.

Temperatura: 740 °C	
Tempo (min)	Perda de Massa
(%)	
2	53.43
4	53.93
8	53.85
12	57.45
16	63.01
17	86.33
18	86.13
20	85.90
24	86.40
28	86.26

Tabela 5.16: Perda de massa vs Tempo na temperatura de 750 °C.

Temperatura: 750 °C	
Tempo (min)	Perda de Massa
(%)	
2	53.67
4	54.28
8	54.26
12	57.42
16	74.60
17	86.07
18	86.61
20	86.24
24	86.23
28	86.29

Tabela 5.17: Perda de massa vs Tempo na temperatura de 760 °C.

Temperatura: 760 °C	
Tempo (min)	Perda de Massa
(%)	
2	53.87
4	54.43
8	54.46
12	58.35
13	83.23
14	86.29
16	86.21
20	86.56
24	86.46

Tabela 5.18: Perda de massa vs Tempo na temperatura de 770 °C.

Temperatura: 770 °C	
Tempo (min)	Perda de Massa
(%)	
2	53.98
4	53.68
8	54.28
12	58.56
13	87.13
14	86.27
16	86.42
20	86.33
24	86.49

Tabela 5.19: Perda de massa vs Tempo na temperatura de 780 °C.

Temperatura: 780 °C	
Tempo (min)	Perda de Massa (%)
2	54.65
4	54.28
8	54.64
12	57.81
13	87.66
14	86.74
16	86.56
20	86.47
24	86.83

Observando as Tabelas se pode notar que quanto maior a temperatura menor será o tempo para a perda de massa total da amostra. Pode-se notar também que as temperaturas 700, 710, 720, 730, 740 e 750 °C apresentam uma perda de massa total em um tempo menor do que 30 minutos diferente da Tabela 11. Esta mostra que temperaturas menores de 751 °C, em um tempo de 30 minutos, não obtém a perda de massa total. Isso pode ser explicado através do abate dos gases. No final da linha existe um abate dos gases, como já mencionado, que contém água ou peróxido. Estes que possuem a densidade de 0,997 g/cm<sup>3</sup> e 1,19 g/cm<sup>3</sup> e viscosidade de 1,20 cP e 1,26 cP, respectivamente. O uso do peróxido ou da água de uma maneira sequencial provoca uma alteração na fluidodinâmica do borbulhamento e nas propriedades (densidade e viscosidade) na solução de abate, que indica uma menor vazão volumétrica tanto nesse ponto quanto na área da barquete. Quanto maior a vazão volumétrica mais está sendo lavada a atmosfera na região da barquete e o equilíbrio está sendo deslocado no sentido de formação de produto. O hidrogênio, por ser uma molécula leve, não consegue ultrapassar a coluna do líquido do abate e fica estagnado na linha o que ocasiona no não deslocamento da reação em direção aos produtos.

A seção 4.3.3. apresenta conversões totais em temperaturas mais altas e em temperaturas mais baixas é necessário um tempo maior, já que esse deslocamento de hidrogênio é insuficiente para deslocar o sulfato, bloqueando essa conversão. Nas temperaturas mais altas há uma energia de ativação maior na condição de equilíbrio estabelecida.

A partir disso foram feitos dois testes com água e dois testes com o peróxido (50%) variando o tempo, mas na mesma temperatura. O intuito é avaliar o pH do abate e as perdas de massa. Um ponto importante a ser mencionado é que não houve troca nem da água e nem do peróxido durante os ensaios respectivos para assim poder avaliar o pH final. A Tabela (5-19) exibe os resultados dos testes.

Tabela 5.20: Testes na temperatura de 750 °C.

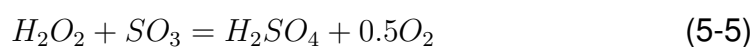
Abate dos gases	pH inicial	pH 1 hora	pH 1:30	[H <sup>+</sup> ](mol/L) Inicial	[H <sup>+</sup> ](mol/L) 1h	[H <sup>+</sup> ](mol/L)1:30h
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1.46	1.26	1.17	0.0347	0.055	0.0676
H <sub>2</sub> O deionizada	6.06	2.78	2.74	8.7*10 <sup>-7</sup>	0.00166	0.00182

É observado que a perda de massa foi total para os quatro testes, diferentemente do que foi apresentado na seção 4.3.3. Isso pode ser explicado a partir das análises de pH feitas, pois o pH em ambas diminui ao longo dos testes. Ou seja, há uma formação de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> em ambos os casos, mas em diferentes níveis. O que sugere que quanto mais testes são realizados sem a troca do líquido do abate, mais H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> é formado e mais difícil à passagem do fluxo do hidrogênio pelo reagente, diminuindo a conversão.

Outro fato importante a ser comentado é a presença tanto do SO<sub>2</sub> quanto do SO<sub>3</sub> já que em ambos os casos há a formação do H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. As equações (5-2), (5-3) e (5-4) apresentam as equações.



O gráfico de Energia Livre Padrão de Gibbs vs temperatura referente a equação (5-4) foi apresentado na seção 4.1.2. Neste a formação do SO<sub>2</sub> começa a partir de temperaturas próximas a de 800 °C, o que sugere que em certos ensaios ocorra a reação apresentada na equação (5-5). O cálculo da quantidade de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> presente em ambos os líquidos do abate é apresentado na equação (5-6) e a Tabela (5-20) apresenta a concentração de H<sup>+</sup> em cada líquido.



$$pH = -\log_{10} H_3O^+ \quad (5-6)$$

Tabela 5.21: Concentração de  $H_3O^+$  na água e no peróxido ao longo do tempo.

Abate dos gases	pH inicial	pH 1 hora	pH 1:30	[H <sup>+</sup> ](mol/L) Inicial	[H <sup>+</sup> ](mol/L) 1h	[H <sup>+</sup> ](mol/L)1:30h
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1.46	1.26	1.17	0.0347	0.055	0.0676
H <sub>2</sub> O deionizada	6.06	2.78	2.74	8.7*10 <sup>-7</sup>	0.00166	0.00182

Nota-se que a concentração de  $H_3O^+$  quando é usado o peróxido é maior devido ao fato deste já possuir uma concentração inicial. Para saber a quantidade de  $H_2SO_4$  produzida ao final dos ensaios basta diminuir a concentração de 1:30h da inicial. A variação da concentração de ácido sulfúrico gerado quando é utilizado o peróxido é de 0.0329 mol/L e para a água é de 0.00182 mol/L. Tal fato, é um interessante indicativo de que o fluxo gasoso produzido pode ser, de fato, encaminhado para uma unidade de manufatura do referido ácido, integrando em massa enxofre ao fluxograma, abrandando os efeitos deletérios do alto consumo de  $H_2SO_4$  em lateritas ricas em Mg.

#### 5.2.4.2

##### Caracterização do material envolvido

###### – ICP/OES:

Para um possível cálculo da conversão foi usado o ICP/OES com o intuito de obter a quantidade de enxofre no produto final de cada tempo e temperatura. As amostras selecionadas foram nas temperaturas de 700, 720, 740, 760 e 780 °C para os tempos de até a obtenção da primeira conversão total. As Tabelas (5-21), (5-22), (5-23), (5-24) e (5-25) apresentam o resultado de cada amostra em função da quantidade de enxofre presente, em porcentagem em massa.

Tabela 5.22: Enxofre (%) nas amostras na temperatura de 700 °C.

700 °C	
Tempo (min)	S (%)
2	21.10
4	17.40
8	21.90
12	23.70
16	23.10
20	22.50
21	13.00
22	0.21

Tabela 5.23: Enxofre (%) nas amostras na temperatura de 720 °C.

720 °C	
Tempo (min)	S (%)
2	19.20
4	19.90
8	21.80
12	23.70
16	21.60
20	9.60
21	0.16

Tabela 5.24: Enxofre (%) nas amostras na temperatura de 740 °C.

740 °C	
Tempo (min)	S (%)
2	20.10
4	20.40
8	20.10
12	21.00
16	18.90
17	0.16



Tabela 5.25: Enxofre (%) nas amostras na temperatura de 760 °C.

760 °C	
Tempo (min)	S (%)
2	18.40
4	19.40
8	22.20
12	23.00
13	4.80
16	0.18

Tabela 5.26: Enxofre (%) nas amostras na temperatura de 780 °C.

780 °C	
Tempo (min)	S (%)
2	20.50
4	18.80
8	17.80
12	22.10
13	0.15

Os resultados obtidos não foram os esperados. A porcentagem de enxofre deve diminuir de acordo com o aumento do tempo para que o produto final seja apenas composto do MgO. Em todas as Tabelas a porcentagem de enxofre aumenta em um determinado tempo do processo. Isto é explicado na tese de doutorado da Scheidema, M. (2015) que o sulfato de magnésio anidro, por ser muito higroscópico, pode ter absorvido umidade, mudando sua composição, e em consequência disso, mudando também a porcentagem de enxofre na amostra. Pode ser observado que essa retenção de água acontece nos primeiros pontos de todas as temperaturas e uma possível explicação é que o processo começa a partir do tempo de 12 minutos. Este início do tempo da reação também foi modificado no trabalho de Scheidema, M. (2015), além disso, parte do enxofre pode ter sido perdido como H<sub>2</sub>S, já que este poder ser formado como foi discutido na seção 4.1.2.

A Figura (5-32) apresenta o gráfico de conversão em função dos ensaios das amostras escolhidas para a análise do ICP/OES. Esta conversão (X) foi calculada a partir da perda de enxofre durante o tempo e pode ser

observada através da equação (5-8). O número 26.66 representa a quantidade de enxofre presente na amostra de  $MgSO_4$ , sendo este o valor máximo possível a ser detectado. Além disso, é possível observar de outra maneira o que foi dito anteriormente. Há um tempo de incubação para todas as amostras de todas as temperaturas, que é de 12 minutos, e a partir disso a reação se inicia. É possível observar também que quanto maior a temperatura, menor é o tempo de reação. A diferença entre as Figuras 38 e 39 é que, além de diferentes agentes redutores e do tempo de ensaio, a primeira utiliza uma temperatura fixa de 900 °C, enquanto que a segunda usa diferentes temperaturas.

$$X = 100 * \frac{26.66 - \text{Enxofre amostra}}{26.66} \quad (5-7)$$

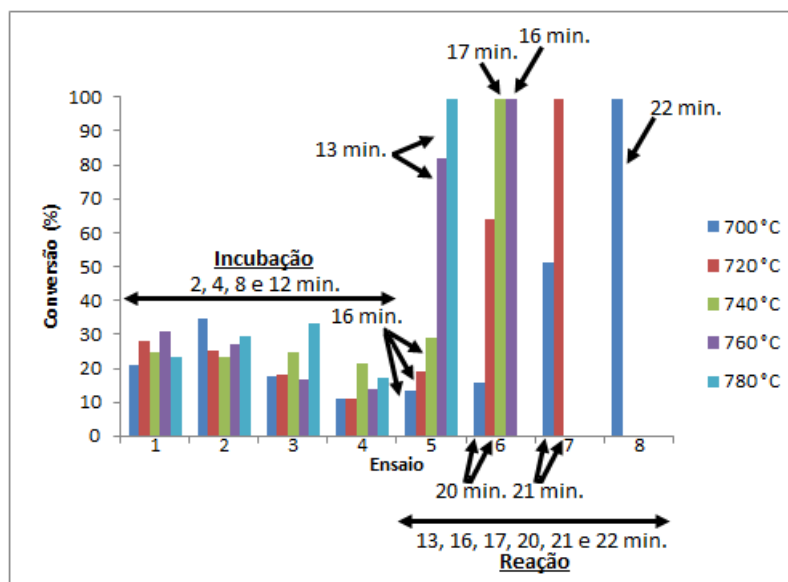


Figura 5.32: Conversão vs tempo das temperaturas selecionadas para a análise de ICP/OES.

– FTIR:

Para a análise no FTIR foram selecionadas três amostras:  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  sintético, a amostra de 12 minutos da temperatura de 750 °C e a amostra de 24 minutos da temperatura de 750 °C. A mostra de 12 minutos apresenta uma perda de massa de quase 60 % e a amostra de 24 minutos contém uma perda de massa total. O propósito é verificar a banda de enxofre diminuir ao longo do tempo. A Figura (5-33) apresenta a transmitância (%) vs o comprimento de onda ( $cm^{-1}$ ) das três amostras.

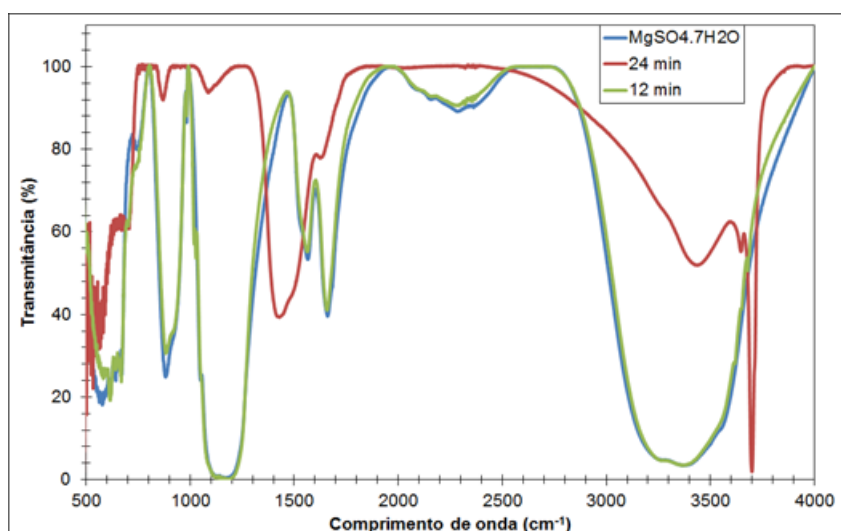


Figura 5.33: Transmittância vs comprimento de onda das três amostras.

Nota-se que a amostra de 12 minutos está praticamente sobreposta a amostras do  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , enquanto a amostra de 24 minutos, que apresenta uma perda de massa total, exibe uma diminuição em várias bandas e surgimento de outras. Como o gráfico está em transmittância só iremos observar as bandas e não os picos. Caso fosse a absorbância, seria ao contrário.

De acordo com Silverstein, R. M. et al. (2005) a faixa de aparição da ligação de  $\text{S}=\text{O}$  referente a um sal é na faixa de  $1055$  e  $1175 \text{ cm}^{-1}$  como se pode observar no gráfico há uma grande intensidade para essa faixa nas amostras de  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  e de 12 minutos, enquanto para a amostra de 24 minutos, há uma formação muito pequena dessa banda. A ligação  $\text{S}-\text{O}$  de acordo com Sears, J. M. et al. (2017) está na faixa de  $980 \text{ cm}^{-1}$ , que também diminui com o aumento de tempo de residência. É confirmado pelo Brancato, V. et al. (2018) que analisa o  $\text{SO}_4^{2-}$ , a partir do sal  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , que a aparição desse ânion está em  $980$  e  $650-610 \text{ cm}^{-1}$ . As Tabelas (5-26), (5-27) e (5-28) apresentam, em linha dupla, à diminuição da banda correspondente a ligação de enxofre com oxigênio ao longo do tempo de residência no forno, como o esperado.

Já em pontilhado corresponde a banda da ligação  $\text{H}-\text{O}$ , de acordo com Foster, M. et al. (2002) que relata que a faixa pode ser de  $3800-2800 \text{ cm}^{-1}$ . A altura desta banda descrese durante o aumento de tempo de residência e reforça a ideia mencionada na seção 4.3.4 b.1) que a reação só se inicia a partir do tempo 12 minutos, já que há uma grande

absorção de água nos primeiros minutos. Outra faixa de comprimento de onda que está relacionado a ligação H-O é o de 1200-2500  $\text{cm}^{-1}$ , de acordo com Vasylieva, A. et al. (2018).

Tabela 5.27: Bandas referente à amostra do  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

Nome do pico	Altura	Início	Fim	X ( $\text{cm}^{-1}$ )	Y (%T)
1	-91.25	4000.00	3501.75	3503.43	8.75
2	-96.60	3379.53	3366.25	3368.03	3.40
3	-95.30	3283.51	3279.22	3282.37	4.70
4	-10.85	2714.59	1982.48	2281.11	89.15
5	-10.85	2714.59	1982.48	2281.11	89.15
6	-60.41	1982.48	1603.41	1660.12	39.59
7	-46.66	1603.41	1473.29	1563.80	53.34
8	-99.80	1175.76	1172.62	1173.82	0.20
9	-99.40	1122.85	1119.97	1121.83	0.60
10	-75.95	1054.04	989.94	1050.02	24.05
11	-75.15	979.49	801.00	882.48	24.85
12	-74.90	667.99	656.50	666.56	25.10
13	-76.05	647.34	635.35	642.66	23.95
14	-77.58	615.76	610.48	614.80	22.42
15	-81.92	578.73	576.73	577.75	18.08
16	-81.32	564.57	560.58	563.50	18.68

Tabela 5.28: Bandas referente à amostra de 12 minutos.

Nome do pico	Altura	Início	Fim	X (cm-1)	Y (%T)
1	-90.05	4000.00	3501.75	3503.43	9.95
2	-96.53	3379.53	3366.25	3368.03	3.47
3	-95.29	3283.51	3279.22	3282.37	4.71
4	-9.42	2714.59	1982.48	2281.11	90.58
5	-9.42	2714.59	1982.48	2281.11	90.58
6	-58.87	1982.48	1603.41	1660.12	41.13
7	-44.77	1603.41	1473.29	1563.80	55.23
8	-99.71	1175.76	1172.62	1173.82	0.29
9	-99.26	1122.85	1119.97	1121.83	0.74
10	-74.19	1054.04	989.94	1050.02	25.81
11	-69.26	979.49	801.00	882.48	30.74
12	-73.76	667.99	656.50	666.56	26.24
13	-73.23	647.34	635.35	642.66	26.77
14	-80.29	615.76	610.48	614.80	19.71
15	-74.29	578.73	576.73	577.75	25.71
16	-72.58	564.57	560.58	563.50	27.42

Tabela 5.29: Bandas referente à amostra de 24 minutos.

Nome do pico	Altura	Início	Fim	X (cm-1)	Y (%T)
1	-44.63	4000	3501.75	3503.43	55.37
2	-44.14	3379.53	3366.25	3368.03	55.86
3	-35.39	3283.51	3279.22	3282.37	64.61
4	0.13	2714.59	1982.48	2281.11	100.13
5	0.13	2714.59	1982.48	2281.11	100.13
6	-17.76	1982.48	1603.41	1660.12	82.24
7	-31.53	1603.41	1473.29	1563.8	68.47
8	-1.49	1175.76	1172.62	1173.82	98.51
9	-4.49	1122.85	1119.97	1121.83	95.51
10	-2	1054.04	989.94	1050.02	98
11	-4.95	979.49	801	882.48	95.05
12	-36.15	667.99	656.5	666.56	63.85
13	-38.55	647.34	635.35	642.66	61.45
14	-41.03	615.76	610.48	614.8	58.97
15	-60.52	578.73	576.73	577.75	39.48
16	-65.3	564.57	560.58	563.5	34.7

De acordo com o Foster, M. et al. (2002) a faixa de aparição da ligação entre o magnésio e o oxigênio é aproximadamente 3700  $\text{cm}^{-1}$ . É possível observar que há a aparição de uma banda de aproximadamente 3700  $\text{cm}^{-1}$  que não continha nas outras amostras, evidenciando a presença do MgO. E de acordo com Penkova, A. et al. (2014) na faixa de 1600-1300  $\text{cm}^{-1}$  foi registrada a aparição do MgO. A Tabela (5-29) apresenta, em linha grossa, as novas bandas que surgiram na análise da amostra de 24 minutos, que contém a perda de massa total, em relação as outras duas.

Tabela 5.30: Identificação da presença do MgO na amostra de 24 minutos.

Nome do pico	Altura	Início	Fim	X (cm-1)	Y (%T)
1	-98.07	4000	3660.66	3699.68	1.93
2	-44.79	3660.66	3596.84	3646.95	55.21
3	-60.68	2336.05	1231.53	1429.27	39.32
4	-6.34	1231.53	920.51	1087.66	93.66
5	-8.08	920.51	769.44	870.52	91.92
6	-39.21	705.58	697.74	700.45	60.79

### 5.2.4.3

#### Avaliação do desempenho do produto reacional.

A Tabela (5-30) apresenta o pH em um tempo inicial e de 2 minutos para verificar a reatividade dos produtos obtidos nas temperaturas de 740, 750 e 760 °C. Pode-se perceber que nos três casos é atingida a faixa de pH de 8-10, em um tempo de 2 minutos, viabilizando este produto como um bom agente neutralizador. É possível comparar com o resultado obtido anteriormente na seção 4.3.3.b., que utiliza uma temperatura de 794 °C e mais uma vez com os resultados obtidos pelo Souza, B. M. D. (2016), que utiliza uma temperatura de 900 °C. É válido comentar que este resultado supera os outros dois mencionados anteriormente.

Tabela 5.31: pH dos produtos reacionais no tempo de 2 minutos.

Testes	pH inicial	pH 2min
740 °C com alta rotação	1.97	8.89
750 °C com alta rotação	1.96	8.77
760 °C com alta rotação	1.97	8.90

### 5.2.4.4

#### Avaliação do BET.

Na sequência, foi realizado um estudo exploratório sobre a área superficial do óxido a fim de comprovar a existência de uma relação desta com a reatividade do material. Neste sentido, foram realizadas três análises pelo Método BET com materiais obtidos da seguinte forma:

- 1200 °C com conversão teórica plena por meio de decomposição na ausência de qualquer agente redutor e com reatividade insatisfatória.
- 715 °C e 775 °C com conversão teórica plena por meio de decomposição na presença de hidrogênio, visando ampliar o espectro de observação do efeito da temperatura em amostras com padrão satisfatório de reatividade.

Foi constatado que a amostra obtida a 1200 °C na ausência de agente redutor (tipicamente não reativa) apresentou área específica de  $6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  ao passo que amostras obtidas a 715 e 775 °C, na presença de hidrogênio, produziram incrementos nesta propriedade, respectivamente para 45 e  $19 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Estes resultados confirmam que o aumento da área específica está relacionado com um respectivo incremento de reatividade, uma vez que a

maior oferta de espaço disponível para o contato entre o óxido obtido e as soluções ácidas é essencial para o aumento de pH em um determinado intervalo de tempo. Desta forma, é válido supor que a partir de uma área de contato mínima os óxidos obtidos adquirem um padrão satisfatório de reatividade, independentemente das condições operacionais da reação de redução do sulfato.



## 6 Considerações Finais

A decomposição térmica e redutora do sulfato de magnésio heptahidratado foi avaliada nesse trabalho através de um estudo teórico termodinâmico pelos *softwares* Medusa e HSC e por ensaios experimentais. No primeiro momento, Medusa avaliou a solubilidade do sulfato com os elementos presentes no licor, depois da lixiviação ácida, e se pode verificar a alta solubilidade entre o sulfato e o magnésio, justificando a presença do magnésio após operações unitárias. O HSC avaliou a viabilidade das reações do processo e a partir disso foi verificado que a presença de um agente redutor é significativa, pois há uma diminuição de temperatura de aproximadamente 1050 °C para 700 °C.

As perdas de massa referentes os ensaios experimentais foi de 87,36 % na temperatura de 700 °C, em um tempo de 22 minutos e de 87,66 % na temperatura de 780 °C, em um tempo de 13 minutos. Além disso, foi comprovado através da literatura que quanto maior a temperatura, menor é a área superficial e por consequência menor é a reatividade do produto. Ou seja, a diminuição da temperatura é decisiva em relação não só aos custos energéticos, como na qualidade do produto formado.

No decorrer da revisão bibliográfica foram apresentados vários agentes redutores, mas nesse trabalho o H<sub>2</sub> foi o escolhido. O motivo mais importante para essa escolha foi em relação aos produtos que são gerados a partir de seu uso: SO<sub>2</sub> e vapor de H<sub>2</sub>O, sendo o dióxido de enxofre reciclado para a formação do H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e a água também podendo ser reciclada para o próprio uso no processo. O fato deles não serem agressivos para o meio ambiente é o diferencial entre os outros agentes que apresentam formação de CO<sub>2</sub>. Além disso, o H<sub>2</sub> tem um fácil acesso de compra na forma de cilindro e a utilização deste diminuiu a temperatura em mais de 200 °C ao ser comparado com o carvão vegetal.

A caracterização dos ensaios da decomposição redutora foi feita a partir do MEV/EDS que apresentam os resultados esperados em relação às amostras escolhidas. Já a caracterização da avaliação da temperatura ao longo do tempo foi feita análises no ICP/OES, FTIR e MEV/EDS. No ICP/OES a porcentagem de enxofre nas amostras apresenta a absorção

de água nos primeiros minutos e indicam que a reação só se inicia a partir dos 12 minutos. Para altas perdas de massa a porcentagem do enxofre é de, aproximadamente, 0,20 %, enquanto que para baixas perdas de massa a porcentagem do enxofre é de, aproximadamente, 20 %. Já no FTIR, foi possível obter as bandas do Mg-O na amostra que continha a perda de massa total e uma diminuição significativa das bandas que representam a ligação entre S-O. Nas amostras de  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  e de apenas 60 % da perda de massa foi observado a presença das bandas correspondentes a O-H que intensifica a teoria da absorção de água comentada na análise do ICP/OES.

Outro fator importante que foi discutido é o líquido colocado no abate dos gases. Um estudo em paralelo foi feito e tanto a utilização do peróxido ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) quanto da água deionizada são suficientes para a conversão no produto desejado em um mesmo tempo. Apesar disso, a quantidade de experimentos feitos interfere na formação dos produtos, já que tanto a água quanto o peróxido vão se transformando em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e a densidade e a viscosidade do líquido é alterada, impedindo a passagem do fluxo de  $\text{H}_2$  e por consequência o não deslocamento da reação em direção aos produtos. Para que isso seja resolvido, é necessária a troca do líquido do abate a cada novo experimento a ser realizado. A perda de massa sem a troca do abate é de 59,28 % na temperatura de 750 °C, em um tempo de 30 minutos, enquanto ao trocar o abate na mesma temperatura a perda de massa é de 86,29 %, em um tempo de 28 minutos.

Por fim, a reatividade do produto foi avaliada pelo método apresentado na revisão bibliográfica e a amostra do ensaio da decomposição redutora na temperatura de 794 °C foi escolhida. Foi observado que o pH atingiu o valor de 9,10 em menos de 2 minutos e se estabilizou em 9,33. Por isso pode ser classificado como um bom agente neutralizador. Comparando com o carbono que obteve o valor de 8,75 nos 2 minutos e 9,10 quando estabilizado para uma amostra na temperatura de 900 °C, teve um desempenho melhor. Além disso, mais três testes foram feitos com os produtos obtidos pela avaliação da temperatura ao longo do tempo com as amostras de: 740, 750 e 760 °C. Nesta análise obteve-se o pH, no tempo de 2 minutos, de 8,89, 8,77 e 8,90, respectivamente. Isto indica que o MgO nessas temperaturas também atua como um bom neutralizador de pH.

## 7

### Sugestões para Trabalhos Futuros

Tendo em vista no que foi discutido durante esse estudo, algumas sugestões são feitas para um próximo trabalho:

- Avaliar pressão parcial do  $H_2$  e sua influência sobre o comportamento do sistema reacional. Identificar a menor pressão parcial do gás reativo que permite a transformação de forma apropriada.
- Avaliar o comportamento do sulfato de magnésio monohidratado e anidro. Tal iniciativa permitirá avaliar se a perda de massa projetada é de fato decorrente do fenômeno de fluxo ascendente.
- Avaliar o tamanho da granulometria do cristal sobre o comportamento reacional do sistema.
- Quantificação dos teores dos possíveis constituintes gasosos na saída do forno tubular. (ex:  $H_2(g)$ ,  $SO_2(g)$ ,  $SO_3(g)$ ,  $H_2S(g)$ ) e tentar ajustar o comportamento cinético a partir deste sistema.
- Realizar ensaios de decomposição redutora utilizando um sulfato de magnésio cristalizado a partir de licores de lixiviação de lateritas de níquel.
- Analisar os produtos através do DR-X, tanto sob a perspectiva de espécies químicas presentes (avaliação da composição) quanto tamanho de cristalito (efeito sobre porosidade e área superficial).

## Referências Bibliográficas

AGATZINI-LEONARDOU, S.; TSAKIRIDIS, P.E.; OUSTADAKIS, P.; KARIDAKIS, T.; KATSIAPI, A.; Hydrometallurgical process for the separation and recovery of nickel from sulphate heap leach liquor of nickeliferous laterite ores. *Minerals Engineering*, Volume 22, 2009, Pages 1181-1192.

BAKANE, M.A.; JOSHI, C. P; MOHARIL, S. V. MUTHAL, P. L; DHOPTÉ, S. M. Luminescence studies of decomposition of ceric sulfate. *The Journal Biological and Chemical Luminescence* 2011,26:553-556.

BRANCATO, V.; CALABRESE, L.; PALOMBA, V.; FRAZZICA, A. FULLANA-PUIG, M.; SOLÉ, A.; CABEZA, L. F.; MgSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O filled macro cellular foams: An innovative composite sorbent for thermo-chemical energy storage applications for solar buildings. *Solar Energy*, Volume 173, 2018, Pages 1278-1286.

BROCCHI, E.A.; DOI, L.P.; DE SOUZA, R.F.M.; NAVARRO, R.C.S.; Estudo de viabilidade da redução carbotérmica do sulfato de magnésio. XXV Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa e VIII Meeting of the Southern Hemisphere on Mineral Technology, Goiânia – GO.

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente, 2016. Resolução 357 de 17 de março de 2005. DOU nº 053, de 18/03/2005, pp. 58-63.

COSSIO, R.; ALBANICO, C.; ZANELLA, A.; FRATERRIGO-GAROFALO, S.; AVATANEO, C.; COMPAGNONI, R.; TURCI, F.; Innovative unattended SEM-EDS analysis for asbestos fiber quantification. *Talanta*, Volume 190, 2018, Pages 158-166.

DALVI, A., BACON, G., OSBORNE, R.. The past and the future of nickel laterites. In: PDAC 2004 International convention, 2004, Toronto. Toronto: Prospectors and Developers Association of Canada, 2004

DING, K.; WANG, S.; LI, S.; YUE, S.; Thermochemical reduction of magnesium sulfate by natural gas: Insights from an experimental study. *Geochemical Journal*, Volume 45, Pages 97-108, 2011.

DONG, H.; UNLUER, C.; YANG, E.H.; AL-TABBAA, A.; Synthesis of reactive MgO from reject brine via the addition of NH<sub>4</sub>OH. *Hydrometallurgy* 169 (2017) 165-172.

DONG, H.; YANG, E.H.; UNLUER, C.; JIN, F.; AL-TABBAA, A.; Investigation of the properties of MgO recovered from reject brine obtained from desalination plants. *Journal of Cleaner Production* 196 (2018) 100-108.

DONG, LI; KYUNG-HO, P. ZHAN, WU, XUE-YI, GUO. Response surface design for nickel recovery from laterite by sulfation-roasting-leaching process. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 20(2010) s92-s96.

ENGINEERING TOOLBOX, (2001). Gases - Dynamic Viscosity. Disponível em: [www.engineeringtoolbox.com/gases-absolute-dynamic-viscosity-d1888.html](http://www.engineeringtoolbox.com/gases-absolute-dynamic-viscosity-d1888.html). Acesso em: 10/09/2018.

FETCENKO, M.; KOCH, J.; ZELINSKY, M.; Advances in battery Technologies for electric vehicles. Woodhead Publishing Series in Energy, Number: 80, Cambridge, UK. Pages 103-126, 2015.

FOSTER, M.; FURSE, M.; PASSNO, D.; An FTIR study of water thin films on magnesium oxide. *Surface Science* 502-503 (2002) 102-108.

FRAGOSO, C. L. R.; Caracterização de apatitas por análise de infravermelho. Dissertação (Curso Química) – Fundação Técnico-Educacional Souza Marques, Rio de Janeiro, 2013.

FREITAS, E.V.D.S.; NASCIMENTO, C. W. A. D; SILVA, A.J; DUDA, G.P.; Indução da fitoextração do chumbo por ácido cítrico em solo contaminado por baterias automotivas. *Ver. Bras. Ciênc. Solo*. Volume 33, 2009.

GHASRI-KHOUZANI, M.; MERATIAN, M.; PANJEPOUR, M. Effect of mechanical activation on structure and thermal decomposition of aluminum sulfate. *Journal of Alloys and Compounds* 472 (2009) 535-539.

GINÉ, M. F.; Espectrometria de Emissão Atômica Plasma Acoplado Indutivamente ICP-AES. Piracicaba: CENA, 1998, 148P.

HABASHI, F.; Handbook of Extractive Metallurgy. Wiley-VCH, Weinheim, DE, Volume 2, 1997, Pages 266-278.

HEIDERSCHEIDT, E.; LEIVISKA, T.; Evaluating the influence of pH adjustment on chemical purification efficiency and the suitability of industrial by-products as alkaline agents. *Journal Environmental Management* 213(2018)180-188.

HOTEIT, A.; BOUQUET, E.; SCHONNENBECK, C.; GILOT, P.; Sulfate decomposition from circulating fluidized bed combustors bottom ash. *Chemical Engineering Science* 62 (2007) 6827-6835.

HUANG, J.; LIANG, G.; LU, G.; ZHANG, J.; Conservation of acidic papers using a dispersion of oleic acid-modified MgO nanoparticles in a non-polar solvent. *Journal of Cultural Heritage* 34 (2018) 61-68.

ICP/OES. Disponível em: <https://www.ru.nl/science/gi/facilities-activities/elemental-analysis/icp-oes>. Acesso: 29/22/2018.

KANG-LE, D.; SHU-YUA, L.; CHANG-TAO, Y.; NING-NING, Z.; Simulation experiments on thermochemical sulfate reduction using natural gas. *J Fuel Chem and Technol*, 2007, 35(4), 401-406.

KANG-LE, D.; SHU-YUA, L.; CHANG-TAO, Y.; NING-NING, Z.; A Simulation on the formation of organic sulfur compounds in petroleum from thermochemical sulfate reduction. *J Fuel Chem Technol*, 2008, 36(1), 48-54.

Kar, B.B.; SWAMY, Y.V.; Technical note some aspects of nickel extraction from chromitiferous overburden by sulphatization roasting. *Minerals Engineering*, Volume 13, No. 14-15, Pages. 1635-1640, 2000.

KNITTEL, D.R.; LAU, K.H.; HILDENBRAND, D.L.; Effusion Studies of the Catalyzed Decomposition of Magnesium Sulfate. *J. Phys. Chem.* 1980, 84, 1890-1894.

LI, J. BERNNEY, K.; WATLING, H.R.; ROBINSON, D.J.; Thermal pre-treatment of refractory limonite ores to enhance the extraction of nickel and cobalt under heap leaching conditions. *Minerals Engineering* 41 (2013) 71-78.

LU, H.; CHEN, T.; LIU, J.; PENG, P.; LU, Z.; MA, Q.; Yields of H<sub>2</sub>S and gaseous hydrocarbons in gold tube experiments simulating thermochemical sulfate reduction reactions between MgSO<sub>4</sub> and petroleum fractions. *Organic Geochemistry* 41 (2010) 1189–1197.

LU, H.; GREENWOOD, P.; CHEN, T.; LIU, J.; PENG, P.; The separate production of H<sub>2</sub>S from the thermal reaction of hydrocarbons with magnesium sulfate and sulfur: Implications for thermal sulfate reduction. *Applied Geochemistry* 27 (2012) 96-105.

MARSH, E.; ANDERSON, E.; GRAY, F., Nickel-Cobalt Laterites—A Deposit Model Chapter H of Mineral Deposit Models for Resource Assessment, Mineral deposit models for resource assessment (Scientific Investigations Report 2010-5070) 38 p, 2013.

Microscopia Eletrônica de Varredura: Aplicações e Preparações de Amostras. Disponível em: <http://www.pucrs.br/edipucrs/online/microscopia.pdf>. Acesso em: 13/07/2018.

MORCALI, M. H.; KHAJAVI, L. T.; DREISINGER, D. B. Extraction of nickel and cobalt from nickeliferous limonitic laterite ore using borax containing slags. *International Journal of Mineral Processing* 167 (2017) 27-34.

MOUGIN, P.; LAMOUREUX-VAR, V.; BARITEAU, A.; HUC, A.Y. Thermodynamic of thermochemical sulphate reduction. *Journal of Petroleum Science and Engineering* 58 (2007) 413-427.

MUD, G.M.; Global trends and environmental issues in nickel mining:

sulfides versus laterites. *Ore Geology Reviews*, Volume 38, 2010, Pages 9-26.

NAGAI, T.; TAMURA, S.; IMANAKA, N.; Thermal decomposition behavior of the rare-earth ammonium sulfate  $R_2(SO_4)_3 \cdot (NH_4)_2SO_4$ . *Journal of Solid State Chemistry* 183(2010)1504-1509.

Nickel. Disponível em: <https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/nickel/mcs-2018-nicke.pdf>. Acesso em: 13/07/2018.

Níquel. Disponível em: <http://www.dnrm.gov.br/dnrm/publicacoes/serie-estatisticas-e-economia-mineral/outras-publicacoes-1/4-5-niquel>. Acesso em: 13/07/2018.

Níquel. Disponível em: <http://www.vale.com/brasil/PT/business/mining/nickel/Paginas/default.aspx>. Acesso em: 13/07/2018.

Peróxido de Hidrogênio Solução Aquosa, com concentração entre 50% e 60%. Disponível em: <http://peroxidos.com.br/pt/binaries/MSDS-HydrogenPeroxide50a60-PT-202818.pdf>. Acesso em: 16/11/2018.

PENKOVA, A.; BOBADILLA, L. F.; ROMERO-SARRIA, F. CENTENO, M. A.; ODRIOZOLA, J. A.; Pyridine adsorption on NiSn/MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: An FTIR spectroscopic study of surface acidity. *Surface Science*, Volume 317, 2014, Pages 241-251.

PIRZADEH, P; RAVAL, S.; MARRIOTT, R.A. On the fate of hydraulic fracturing fluid additives: Thermochemical sulfate reduction reaction of sodium dodecyl sulfate. *Organic Geochemistry* 83-84(2015)94-100.

PLEWA, J.; STEINDOR, J.; Kinetics of reduction of magnesium sulfate by carbon oxide. *Journal of Thermal Analysis*, Volume 32 (1987) 1809-1820.

POSTON, J.A.JR.; SIRIWARDARE, R.V; FISHER, E.P; MILTZ, A.L. Thermal decomposition of rare Earth sulfates of cerium (III), cerium (IV), lanthanum (III) and samarium (III). *Surface Science* 214 (2003) 83-102.

REDDY, J.K.; NATARAJAN, S.; Energy sources and multi-input DC-DC converters used in hybrid electric vehicle applications - A review. *International Journal of Hydrogen Energy*. Volume 43, 2018, Pages 17387-17408.

ROINE, A. Outokumpu HSC-Chemistry for Windows, 06120-ORC-T, Versão 6.0, Outokumpu Research Oy, Information Service, Pori, Finlândia, 2006.

SANTOS, A. M.; PAIVA, A. E. M.; SALOMÃO, R.; PANDOLFELLI, V.C.; Modificando a hidratação do MgO por meio da ação de sais solúveis. 56° Congresso Brasileiro de Cerâmica.

SCHEIDEMA, M.; The reaction mechanism and operating window for the decomposition of hydrated magnesium sulfate under reducing condi-

ons. Doctoral Dissertations – Department Material Science and Engineering. Aalto University School of Chemical Technology, Helsinki, Finland 2015.

SCHEIDEMA, M. N.; TASKINEN, P.; Decomposition Thermodynamics of Magnesium Sulfate. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2011, 50, 9550-9556.

SEARS, J.M.; BOYLE, T. J.; Structural properties of scandium inorganic salts. *Coordination Chemistry Reviews*, Volume 340, 2017, Pages 154-171.

SEYEDRAZI, S. S. H.; TAHERI-NASSAJ, E.; Effects of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> additive percentage on MgO ceramic by Co-Precipitation and SPS methods. *Materials Chemistry and Physics* 219 (2018) 96-108.

SILVERSTEIN, R.M.; WEBSTER, F.X.; KIEMLE, D.J.; Spectrometric Identification of organic compounds. 7ed. College of Environmental Science e Forestry. State University of New York, 72-108 p, 2005.

SIMONS, C. S. The Production of Nickel: Extractive Metallurgy – Past, Present and Future, Extractive Metallurgy of Nickel and Cobalt: Proceedings of a Symposium, The Metallurgical Society, C.P. Tyroler and C. A. Landolt Ed., 117th TMS Annual Meeting, Phoenix, Arizona, 1988 Pages 91-134.

SOUZA, R.; NAVARRO, R.; GRILLO, A.V., BROCCHI, E.; Potassium alum thermal decomposition study under non-reductive and reductive conditions. *Journal of Materials Research and Technology*, 2018.

SOUZA, B. M. D.; Obtenção do MgO a partir da decomposição do MgSO<sub>4</sub> na presença de carbono. Tese (Mestrado em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ-2016.

TAYLOR, A.; Review of Nickel-Cobalt Laterite Processes, Nickel-Cobalt-6, Technical Sessions Proceedings, Alta Metallurgical Services, Perth, W. Australia, 2000.

TOMAZONI, F.N.; Controle na distribuição das lateritas e saprolitos de alto teor no depósito de níquel laterítico do jacaré, distrito de carajas, Brasil. Tese (Mestrado em Geociências) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul, RS-2011.

Utilidades do MgO. Disponível em: <https://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/19423/194233.PDF>. Acesso em: 13/07/2018.

VASYLIEVA, A.; DOROSHENKO, I.; VASKIVISKYI, YE.; CHERNOLEVSKA, YE.; POGORELOV, V.; FTIR study of condensed water structure. *Journal of Molecular Structure*, Volume 1167, Pages 232-238.

WANDERLEY, K.B.; Recuperação de Magnésio do Licor de Lixiviação do Minério Limonítico por Cristalização, Tese (Mestrado em Engenharia



Química) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, SP-2018.

X-ray Powder Diffraction (XRD). Disponível em: <https://serc.carleton.edu/researcheducation/geochemsheets/techniques/XRD.html>. Acesso: 25/11/18.

YAN, Z., WANG, Z.; LIU, H.; TU, Y.; YANG, W.; ZENG, H.; QIU, J.; Decomposition and solid reactions of calcium sulfate doped with SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 113 (2015) 491-498.

YI, Y.; GUC, L.; LIU S.; JIND F. Magnesia reactivity on activating efficacy for ground granulated blast furnace slag for soft clay stabilisation. *Clay Science* 126, 57–62, 2016.

YOSHIDA, A.; KABURAGI, Y.; HISHIYAMA, Y.; Characterization. Chapter 5: Scanning Electron Microscopy, Springer Nature, New York, USA, 2016, Pages 71-93.

ZENG, X.; XU, M.; LI, J.; Examining the sustainability of China's nickel supply: 1950-2050. *Resources, Conservation and Recycling*. Volume 139, 2018, Pages 188-193.

ZHANG, X.; SONG, X.; SUN, Z.; LI, P.; YU, J.; Density Functional Theory Study on the Mechanism of Calcium Sulfate Reductive Decomposition by Carbon Monoxide. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2012, 51, 6563-6570.

ZHANG, X. ZHANG, X.; SONG, X.; SUN, Z.; LI, P.; YU, J.; Density Functional Theory Study on the Mechanism of Calcium Sulfate Reductive Decomposition by Methane. *Fuel* 110