KRISTINE BRUCE WANDERLEY

**Recuperação de Magnésio do Licor de Lixiviação de Minério
Limonítico por Cristalização**

São Paulo

2018

KRISTINE BRUCE WANDERLEY

**Recuperação de Magnésio do Licor de Lixiviação de Minério
Limonítico por Cristalização**

**Dissertação apresentada à
Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para
obtenção do título de Mestre em
Ciências.**

São Paulo

2018

KRISTINE BRUCE WANDERLEY

**Recuperação de Magnésio do Licor de Lixiviação de Minério
Limonítico por Cristalização**

**Dissertação apresentada à
Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para
obtenção do título de Mestre em
Ciências.**

**Área de Concentração:
Engenharia Química**

**Orientação: Prof. Dr. Jorge
Alberto Soares Tenório**

São Paulo

2018

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, _____ de _____ de _____

Assinatura do autor: _____

Assinatura do orientador: _____

Catálogo-na-publicação

Wanderley, Kristine Bruce

Recuperação de magnésio do licor de lixiviação de minério limonítico por cristalização / K. B. Wanderley -- versão corr. -- São Paulo, 2018.
110 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química.

1.Cristalização à alta temperatura 2.Monohidratado 3.Solubilidade
4.Limonita I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II.t.

Ao meu pai, Marcelo.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer em primeiro lugar o Prof. Jorge Alberto Soares Tenório. Serei eternamente grata pela oportunidade de ser sua orientada, pela confiança e os conselhos.

Aos amigos do LAREX pela ajuda.

À Juliana Mendonça Silva De Jesus pelas risadas, sinceridade e companheirismo.

A minha família pelo apoio e por sempre me incentivarem.

Ao Francisco que traz mais alegria e paz à minha vida.

Ao Instituto Tecnológico da Vale (ITV) pela bolsa de mestrado.

À Escola politécnica da USP.

“...take it slow, and it'll work itself out fine
All we need is just a little patience...”

Guns N' Roses

RESUMO

No processo de obtenção de níquel de fontes de minério limonita, a lixiviação ácida do minério resulta na dissolução de íons metálicos em uma solução aquosa. Com o uso da tecnologia apropriada, é possível recuperar esses íons metálicos em vez de descartá-los. O presente estudo tem como objetivo a recuperação de magnésio de uma solução contendo íons magnésio e sulfato utilizando-se a técnica da cristalização a alta temperatura. A aplicação da cristalização a alta temperatura para recuperar o magnésio na forma de sulfato de magnésio hidratado pode ser vantajosa uma vez que sua decomposição térmica resulta em MgO e SO_2 , produtos que podem ser reutilizados no processo de mineração da limonita. Isso reduz o volume de resíduo formado e custo de reagentes no processo. Foi projetado um sistema de cristalizador acoplado a filtração e foi verificado a influência da temperatura, tempo de residência e pH da solução na quantidade de magnésio cristalizado. A solução residual de cada batelada foi analisada por cromatografia de íons para quantificar o magnésio na solução. Os cristais formados foram analisados utilizando-se a técnica de difração de raios-X (DRX), por microscopia eletrônica de varredura (MEV-EDS) e agitação de peneiras a fim de avaliar a composição química, morfologia e granulometria dos cristais. A solubilidade do sulfato de magnésio foi determinada experimentalmente com o intuito de ampliar a compreensão da solubilidade do sal e obter valores de K_{ps} . Em 5 horas de tempo de residência o sistema foi estabilizado, indicando que não haverá mais crescimento cristalino em tempos de residência maiores que 5 horas. Em pH 5,7 a $230^{\circ}C$ e em 5 horas de tempo de residência ocorreu a maior remoção de magnésio com cerca de 81% cristalizado. Os cristais apresentaram morfologia esférica com exceção do cristal obtido a $230^{\circ}C$ em pH 2, que apresentou formato retangular. A análise por DRX mostrou a presença de um produto constituído majoritariamente por sulfato de magnésio monohidratado.

Palavras-chave: Cristalização à alta temperatura, Monohidratado, Solubilidade, Limonita.

ABSTRACT

In the process of obtaining nickel from sources of limonite ore, the acid leaching of the ore results in the dissolution of metallic ions in solution. With the use of appropriate technology, it is possible to recover these metal ions instead of discarding them. The present study aims to recover magnesium from a solution containing magnesium and sulfate ions using high temperature crystallization. The application of high temperature crystallization to recover magnesium in the form of hydrated magnesium sulfate may be advantageous since its thermal decomposition results in MgO and SO₂, products which can be reused in the limonite mining process. This reduces the volume of waste formed and the cost of reagents in the process. A crystallizer coupled to a filtration system was designed and the influence of the temperature, residence time and pH of the solution on the amount of crystallized magnesium from solution was investigated. The residual solution was analyzed by ion chromatography to quantify the magnesium in the solution. The crystals formed were analyzed by X-ray diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM-EDS) and sieve shakers in order to evaluate the chemical composition, morphology and grain size of the crystals. The solubility of magnesium sulphate was determined experimentally to increase the understanding of the solubility of the salt and obtain values of K_{ps}. In 5 hours of residence time the system was stabilized, indicating that there will be no more crystalline growth at residence times greater than 5 hours. At pH 5.7 at 230 ° C and in 5 hours of residence time 81% of Mg crystallized. The crystals presented spherical morphology except for crystals obtained at 230 °C, at pH 2, which presented a rectangular shape. XRD analysis showed the presence of a product consisting mainly of magnesium sulphate monohydrate.

Keywords: High temperature crystallization, monohydrate, solubility, limonite.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1-Depósito de minério limonítico de níquel localizado em Cuba (12).....	4
Figura 2-Perfil do minério laterítico em zonas climáticas diferentes. (Adaptado de (13)).	4
Figura 3-Etapas do processo hidrometalúrgico (HPAL) para processamento do minério laterítico de níquel. (Adaptado de (13)).	7
Figura 4-Representação do estado metaestável: energia livre (G) em função do deslocamento da reação (ϕ). (Adaptado de (38)).....	11
Figura 5-Taxa de formação da fase metaestável e estável em função da temperatura. (Adaptado de (39)).	12
Figura 6-Regiões na curva de solubilidade de uma substância típica. (Adaptado de (51)).....	15
Figura 7-Solubilidade do sulfato de magnésio por Robson, H.L. (1927). (Adaptado de (43)).....	18
Figura 8-Solubilidade do sulfato de magnésio por D'Ans (1933) (61).....	19
Figura 9- Dados da solubilidade do sulfato de magnésio compilados por Steiger <i>et al.</i> (4).....	20
Figura 10-Solubilidade do sulfato de magnésio por Podder (2001). Adaptado (62).	21
Figura 11-Diagrama de precipitação de cátions por hidróxido a 25 °C (63).....	22
Figura 12-Fluxograma do processo de regeneração de MgO e SO ₄ (Adaptado de (5)).	24
Figura 13 -Dados do TG-DSC da decomposição de MgSO ₄ .7H ₂ O em N ₂ (30).	25
Figura 14-Equilíbrio de decomposição de of 1 kmol MgSO ₄ em 0.1 kmol N ₂ (g) software chamado HSC Chemistry (Adaptado (30)).....	26
Figura 15- Esquema da estabilidade em função do crescimento de cristais (Adaptado de (78)).....	28
Figura 16-O perfil da supersaturação em um sistema batelada (79).....	29
Figura 17-Processo de formação de cristais (Adaptado de (80)).....	30
Figura 18-Curva da variação de energia livre em função do raio do núcleo (81).	31
Figura 19- Representação gráfica dos tipos de nucleação (Adaptado de (56)).	31
Figura 20- Etapas de planejamento para o desenvolvimento do sistema de cristalização acoplado a filtração.	40

Figura 21-Sistema do Reator composto por: A) Reator; B) Banho Seco; C) Base Atlas e D) nodo de temperatura.	42
Figura 22- Configuração estrutural do cristalizador.....	42
Figura 23-Vidrarias utilizadas para filtração da solução.	43
Figura 24-Recipiente de politetrafluoroetileno fabricado sob medida ao lado do recipiente do reator.	44
Figura 25-Tubo de amostragem revestido como PTFE e termopar sem revestimento. .	45
Figura 26-Reator acoplado ao sistema de filtração utilizado no presente estudo.	46
Figura 27-Diagrama de blocos das etapas procedimento experimental da cristalização.	49
Figura 28- Agitador de peneiras utilizado para obtenção da granulometria dos cristais.	54
Figura 29-Formação de incrustação na superfície do reator.....	55
Figura 30-Produto incrustado dentro do tubo de amostragem, na qual não foi possível ser coletado.....	56
Figura 31-Formação de cristais no tubo de ensaio observado na metodologia empregada no perfil 1 da solubilidade do $MgSO_4$	57
Figura 32-Curva de solubilidade obtida experimentalmente.	59
Figura 33-Curva de solubilidade do $MgSO_4$ em g/L obtido experimentalmente e encontrados na literatura (4,43,61,62).	60
Figura 34- $\ln K_{ps}$ versus $1/T$ para 230, 220, 210 e 200 °C.	64
Figura 35-Aparência dos cristais formados nos ensaios de cristalização.	66
Figura 36-Solução residual obtida após filtração a vácuo.	66
Figura 37 - Porcentagem de magnésio cristalizado em função do tempo para as temperaturas 230, 210 e 200 °C em pH 2.	69
Figura 38-Aplicação do modelo de Avrami aos resultados da cristalização para as temperaturas 230, 210 e 200 °C a pH 2.	71
Figura 39- $\ln k$ em função do inverso da temperatura em Kelvin.	73
Figura 40-Um cátion e um ânion em solução rodeado por uma atmosfera iônica, representado por uma nuvem esférica de carga positiva e negativa. (Adaptado de (97)).	76

Figura 41- Imagem obtida por MEV-EDS dos cristais formados em pH 2, tempo de residência de 5 horas a 230 °C	77
Figura 42-Imagem obtida por MEV-EDS dos cristais formados em pH 2, tempo de residência de 5 horas a 210 °C.	78
Figura 43-Imagem obtida por MEV-EDS dos cristais formados em pH 2, tempo de residência de 5 horas a 200 °C.	78
Figura 44-Imagem obtida por MEV-EDS dos cristais formados em pH 2, 230 °C e tempo de residência de 5 horas.	79
Figura 45-Imagem obtida por MEV-EDS dos cristais formados em pH 2, 230 °C e tempo de residência de 4 horas.	80
Figura 46-Imagem obtida por MEV-EDS dos cristais formados em pH 2, 230 °C e tempo de residência de 3 horas.	80
Figura 47-Imagem obtida por MEV-EDS dos cristais formados em pH 2, 230 °C e tempo de residência de 2 horas.	81
Figura 48-Imagem obtida por MEV-EDS dos cristais formados a 230 °C e tempo de residência de 5 horas em pH 4.....	82
Figura 49-Imagem obtida por MEV-EDS dos cristais formados a 230 °C e tempo de residência de 5 horas em pH 5,7.....	83
Figura 50-Imagem obtida por MEV-EDS dos cristais formados a 230 °C e tempo de residência de 5 horas em pH 6.....	83
Figura 51-Imagem obtida por MEV-EDS dos cristais formados a 230 °C e tempo de residência de 5 horas em pH 8.....	84
Figura 52-Imagem obtida por MEV-EDS dos cristais formados a 230 °C e tempo de residência de 5 horas em pH 10.....	84
Figura 53 -Espectros de difração de raios-X dos cristais em pH 2, 4, 5,7, 6, 8, e 10.	86
Figura 54 - Espectros de difração de raios-X dos cristais formados em 2, 3, 4 e 5 horas de residência a 230 °C e 5 horas a 210 e 200 °C.	87
Figura 55-Análise granulométrica dos cristais formados em 5 horas de residência em pH 2 à 230, 210 e 200 °C.	91
Figura 56- Análise granulométrica dos cristais formados a 230 °C em pH 2 a 5, 4, 3 e 2 horas de tempo de residência.	92

Figura 57-Análise granulométrica dos cristais formados a 230 °C em 5 horas de tempo de residência com variação do pH inicial da solução.	93
Figura 58-Análise termogravimétrica acoplado ao espectrômetro de massa para os cristais obtidos a 230 °C, pH 5,7 em 5 horas de residência.	95

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Produção e reservas mundiais de níquel (em toneladas de níquel). (Adaptado de (17)).....	5
Tabela 2- Composição típica do licor de lixiviação do minério limonítico de níquel (2).	8
Tabela 3-Compostos da forma $MgSO_4 \cdot nH_2O$ que foram relatadas por estudos (6,16,42,43,50,51,52,53,54,55).	13
Tabela 4-Dados de solubilidade do $MgSO_4$ obtidos por Kay <i>et al.</i> (4).....	21
Tabela 5 - Condições ópticas determinadas para análise.....	53
Tabela 6 - Condições de medição determinadas para análise.....	53
Tabela 7-Dados da solubilidade em função da temperatura.	58
Tabela 8-Parâmetros da Equação 24 para a dependência da temperatura dos parâmetros de interação de íon do $MgSO_4$ utilizados por Steiger <i>et al.</i> (4).	62
Tabela 9-Valores de a_w , $\ln \gamma_{\pm}$ e $\ln K_{ps}$ calculados	63
Tabela 10-Valores de ΔG para cada $\ln K_{ps}$ calculado utilizando-se a Equação 20.	65
Tabela 11 - Resultados da solução após filtração a vácuo para as temperaturas de 230, 210 e 200 °C.	68
Tabela 12-Valores obtidos pela equação da reta através da Equação de Avrami.	71
Tabela 13- Porcentagem de Mg^{+2} cristalização em função do pH inicial da solução.	74
Tabela 14- Valores do coeficiente de atividade, atividade e força iônica.	75
Tabela 15 - Resultados dos ensaios de difração de raios-x.....	89

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 Níquel.....	3
2.1.1 Depósitos e processamento do níquel.....	3
2.1.2 Processamento do minério de níquel	6
2.1.3 Tratamento do licor de lixiviação do minério limonítico.....	7
2.2 Sulfato de magnésio.....	10
2.2.1 O sistema $\text{MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$	10
2.2.1.1 Estabilidade.....	13
2.2.2 Solubilidade	14
2.2.2.1 Métodos para determinação da solubilidade.....	16
2.2.2.2 Curva de solubilidade do MgSO_4	17
2.2.3 Métodos utilizados para recuperação do magnésio.....	22
2.3 Cristalização.....	27
2.3.1 Supersaturação	27
2.3.2 Nucleação e crescimento	29
2.3.3 Termodinâmica	32
3. OBJETIVO	38
4. MATERIAIS E MÉTODOS	39
4.1 Planejamento e desenvolvimento do sistema de cristalização com filtração	39
4.1.1 Cristalizador.....	41
4.1.2 Sistema de filtração à vácuo.....	43
4.1.3 Ajustes ao sistema.....	44
4.1.4 Sistema montado de cristalização acoplado a filtração a vácuo.....	45
4.1.5 Modo de operação do sistema	46
4.2 Determinação experimental da curva de solubilidade do MgSO_4 em água	47
4.3 Ensaios de cristalização para recuperação do Mg^{2+} da solução sintética	48
4.3.1 Diagrama de blocos do processo	49
4.3.2 Solução sintética de trabalho.....	50
4.3.3 Influência do tempo de residência e temperatura	50

4.3.4	Influência do pH da Solução Sintética	51
4.4	Caracterização e análise dos produtos da cristalização.....	52
4.4.1	Solução residual	52
4.4.2	Cristais.....	52
4.4.2.1	Morfologia das partículas	52
4.4.2.2	Composição química do produto.....	52
4.4.2.3	Análise Termogravimétrica.....	53
4.4.2.4	Granulometria	54
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
5.1	Incrustações.....	55
5.2	Curva de Solubilidade do $MgSO_4$ em água.....	56
5.2.1	Cálculo do produto de solubilidade (Kps)	61
5.3	Ensaio de cristalização.....	65
5.3.1	Influência da temperatura e tempo de residência	67
5.3.2	Cálculo da taxa de reação e da energia de ativação	70
5.3.3	Influência do pH.....	73
5.4	Caracterização do Cristal	77
5.4.1	Morfologia.....	77
5.4.2	Difração de raios-X.....	85
5.4.3	Análise granulométrica	90
5.4.4	Análise termogravimétrica	94
6.	CONCLUSÕES.....	97
	REFERÊNCIAS.....	99
	AENXO I.....	110

1. INTRODUÇÃO

A busca por processos que recuperam e reutilizam resíduos, visando a redução de custos e impactos ambientais, é um desafio atual nas indústrias de mineração. No processo extrativo de níquel há oportunidades de recuperação e reutilização de metais proveniente do licor produzido pela lixiviação ácida do seu minério bruto. Tal extração pode ocorrer a partir de duas fontes, minério sulfetado ou laterítico.

A principal fonte de extração é referente ao minério sulfetado, no entanto seus depósitos são escassos, o que resultou na necessidade de exploração de minérios contendo menores teores de níquel como o minério laterítico.

O perfil do minério laterítico varia com a profundidade e é constituído por zonas de limonita, mais próxima à superfície, serpentina e saprolita, e apresentam variabilidade de espessura, teor de minerais e composições diferentes de magnésio, ferro, cobalto, alumínio e níquel (1).

A limonita pode ser processada pela rota hidrometalúrgica que consiste na lixiviação com ácido sulfúrico, que provoca a dissolução de metais em uma solução aquosa denominada de licor (2). A etapa seguinte consiste na recuperação seletiva do níquel, sendo os demais metais, como alumínio, cromo, manganês e magnésio, considerados como resíduo do processo, encaminhados para barragens de rejeito. Porém, a recuperação desses íons metálicos, que não são aproveitadas atualmente, é uma questão a ser considerada neste processo, pois reduz o volume de rejeito gerado.

O presente estudo concentra-se na recuperação do magnésio que usualmente é removido por precipitação utilizando-se CaO ou Ca(OH)_2 (3). O produto gerado é uma mistura de Mg(OH)_2 e $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, que não possui fins comerciais e portanto, precisa ser descartado.

Uma alternativa, seria a cristalização na forma de um sulfato, na qual fica isenta de adição de um reagente precipitante. Essa técnica consiste na aplicação de altas temperatura e pressões, para obter-se um cristal de uma solução solido-liquido. O produto gerado é um cristal hidratado.

Tendo em vista que a solubilidade do sulfato de magnésio apresenta um comportamento inverso (6), ou seja, a solubilidade do sal aumenta com o aumento da temperatura e após 70 °C tal substância se torna menos solúvel, apresentando solubilidade de 1g/L a 230 °C, é previsto que nessa temperatura haja a maior cristalização do magnésio.

A vantagem dessa técnica é que a decomposição térmica dos cristais de sulfato de magnésio hidratado resulta em $\text{MgO}_{(s)}$ e $\text{SO}_{2(g)}$, produtos que podem ser reutilizados no processo de mineração de níquel, MgO na etapa de neutralização e SO_2 , após ser convertido em H_2SO_4 , na etapa de lixiviação ácida do minério. Desta maneira, tem-se a reutilização de produtos, provenientes de resíduo, no próprio processo, reduzindo os impactos ambientais e custos de reagentes no processo.

Portanto, o presente trabalho visa investigar as melhores condições para recuperar o magnésio, de igual concentração do licor de lixiviação do minério limonítico real, na forma de sulfato de magnésio hidratado, um produto que pode ser reutilizado no próprio processo, após sua decomposição térmica.

Um sistema de cristalizador acoplado à filtração foi projetado com a finalidade de se aplicar temperaturas entre 200 e 230 °C e pressões entre 14 e 27 atm. A influência da temperatura, tempo de residência e pH da solução na quantidade de magnésio cristalizado foi verificada por meio de ensaios experimentais e a sua caracterização foi realizada por difração de raios-X, MEV-EDS e granulometria.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Níquel

Níquel é o vigésimo quarto elemento mais comum na crosta terrestre e é um material dúctil, maleável, tenaz e levemente magnético. Conduz eletricidade e calor decentemente e possui 14 isótopos conhecidos, dos quais 5 são estáveis (7).

A utilização do níquel na sociedade humana é datada há 800 anos a.C na composição de moedas japonesas e em armamentos de 400 anos a.C. (1,8). Porém, somente em 1751 que o metal foi descoberto e recebeu o nome de níquel pelo químico e mineralogista sueco chamado Axel Fredrik Cronstedt (1). No final de 1700 o níquel chegou na Europa como um substituto de baixo custo da prata.

Em 1823, Ernest August Geitner formou uma nova liga de cobre-níquel (Cu-Ni) que se tornou muito popular na Alemanha e Grã-Bretanha em 1830.

Atualmente, o níquel está entre os metais mais utilizados no mundo e está presente no cotidiano da sociedade moderna (9). Por possuir alta resistência à oxidação e à corrosão, sua aplicabilidade varia à fabricação de aço inoxidável, superligas de níquel, produção de outras ligas metálicas e baterias níquel-cádmio (1,10).

2.1.1 Depósitos e processamento do níquel

Níquel é encontrado naturalmente em minérios sulfetados e lateríticos (7). O minério laterítico é formado a partir do intemperismo de rochas peridotito e serpentina em climas úmidos (11). A Figura 1 mostra o depósito de minério limonítico de níquel localizado em Cuba.

Figura 1-Depósito de minério limonítico de níquel localizado em Cuba (12).

Devido ao intemperismo, que é um processo natural que leva à desintegração das rochas, o perfil do minério varia com a profundidade, apresentando variabilidade de espessura, teor e minerais com composições diferentes de magnésio, ferro, cobalto e níquel na forma oxidada (1). Esses minerais são limonita, saprolita e serpentina, como pode ser visto pela Figura 2.

Figura 2-Perfil do minério laterítico em zonas climáticas diferentes. (Adaptado de (13)).

Os teores típicos de níquel variam entre 1,3-2,5 % na camada limonita e teores de óxido de ferro acima de 46% (14). A presença de ferro, especialmente em alta

concentração, dificulta a separação e recuperação dos metais de interesse encontrados no licor, como níquel, alumínio, cromo, cobalto, manganês e magnésio (7,15).

O minério sulfetado é derivado de processos hidrotérmicos ou vulcânicos e geralmente incluem cobre e cobalto. Os minérios sulfetados possuem em sua composição, além do níquel, sulfetos de cobre, cobalto e ferro, assim como alguns metais valiosos (platina, prata e ouro) e enxofre, utilizado para a produção de ácido sulfúrico (16).

A Tabela 1 mostra a quantidade de reservas mundiais de minério laterítico e sulfetado em toneladas. Como pode ser visto pela Tabela 1, o Brasil possui dez milhões de reservas de níquel e em 2016 produziu 142,000 toneladas de níquel.

Tabela 1- Produção e reservas mundiais de níquel (em toneladas de níquel).
(Adaptado de (17)).

Países	Produção de Minas	Reservas
	2016	
EUA	25.000	160.000
Austrália	206.000	19.000.000
Brasil	142.000	10.000.000
Canadá	255.000	2.900.000
China	90.000	2.500.000
Colombia	36.800	1.100.000
Cuba	56.000	5.500.000
Guatemala	58.600	1.800.000
Indonésia	168.500	4.500.000
Madagascar	48.000	1.600.000
Nova Caledonia	205.000	6.700.000
Filipinas	500.000	4.800.000
Rússia	256.000	7.600.000
África do Sul	50.000	3.700.000

Apesar de 70% da reserva mundial de níquel ser encontrada em reservas de minérios lateríticos, somente 40% do níquel utilizado mundialmente é extraído dessa fonte. Enquanto que 30% são encontrados como minério sulfetado, representando 60% de extração mundial (2,18). Isto é devido à complexidade do processamento/tratamento do minério laterítico e baixa concentração de níquel e cobalto contido nesse minério (12,19).

Todavia, a partir da diminuição de minérios sulfetados (20), tornou-se necessário explorar minérios lateríticos para atender a demanda futura de níquel (21), que, de maneira global, vêm crescendo exponencialmente desde 1950 (9).

2.1.2 Processamento do minério de níquel

A identificação da composição dos minérios é importante uma vez que os métodos de extração são específicos para cada um. O processamento pode ser feito a partir de vias hidrometalúrgicas ou pirometalúrgica e até uma combinação de ambas. Os processos mais conhecidos são o Caron, RKEF e HPAL (19,22).

O processo Caron consiste na secagem e diminuição da granulometria do minério bruto, calcinação, lixiviação com solução de carbonato de amônio e purificação e recuperação do metal na solução. Esse processo pirometalúrgico resulta na obtenção de níquel e cobalto (18,19).

O processo pirometalúrgico, também conhecido como RKEF (Rotary Kiln – Electric Furnace), é utilizado predominantemente para minérios da camada saprolita. Esse processo consiste primeiramente na secagem do minério seguido por calcinação/redução. Depois vem a etapa de fundição e por fim refino para obtenção de um produto Fe-Ni (19).

O processo hidrometalúrgico HPAL (Lixiviação Ácida de Alta Pressão) é o mais utilizado em minérios lateríticos e consiste na lixiviação ácida em tanques pressurizados para dissolver a fração metálica do minério.

As temperaturas de lixiviação variam na faixa de 245 °C a 270 °C. A separação sólido-líquido é feita no circuito de decantação em contracorrente. Há diversas maneiras de se purificar a solução contendo níquel e de se separar o níquel e o cobalto. A partir

desse ponto, etapas de precipitação são utilizadas para se obter níquel (13). As etapas desse estão mostradas na Figura 3.

Figura 3-Etapas do processo hidrometalúrgico (HPAL) para processamento do minério laterítico de níquel. (Adaptado de (13)).

2.1.3 Tratamento do licor de lixiviação do minério limonítico

A lixiviação ácida do minério limonítico resulta em uma solução aquosa com metais dissolvidos. A composição típica do licor de lixiviação gerado pela mineração do níquel limonítico está apresentada na Tabela 2.

Tabela 2- Composição típica do licor de lixiviação do minério limonítico de níquel (2).

Metal	Concentração (g/L)
Ni ²⁺	4,80
Co ²⁺	0,36
Fe ³⁺	23,00
Al ³⁺	6,00
Cr ³⁺	1,00
Mn ²⁺	0,90
Mg ²⁺	8,00

Os metais dissolvidos na fase aquosa, antes considerados como resíduo, podem ser recuperados com a aplicação de técnicas como precipitação e cristalização, troca iônica e extração por solventes (10,23–25). A remoção de cada metal é favorecida por uma técnica e por isso é possível separá-los.

Além disso, as etapas de recuperação de metais do licor não são somente utilizadas para o tratamento do licor, mas também para a recuperação de metais valiosos contidos na barragem de rejeito (26,27), uma vez que resíduos minerais, muitas vezes contêm metais valiosos.

Os estudos apresentados a seguir confirmam que é viável a recuperação dos metais provenientes da lixiviação do minério limonítico.

Karidakis *et al.* (3) citam as técnicas possíveis para remoção de metais do licor de lixiviação. Por exemplo, alumínio é removido por precipitação hidrolítica, manganês é oxidado e removido, níquel e cobalto são removidos por extração por solventes e por fim magnésio por precipitação.

Tsakiridis *et al.* (28) estudaram a remoção de alumínio de uma solução aquosa contendo sulfato de cobalto, níquel e magnésio com o uso do reagente de extração Cyanex 272. Os resultados mostraram uma extração de 99,5 % de alumínio em um único estágio a em pH 3 a 40 °C utilizando se uma solução 20% v/v Cyanex 272.

Agatzini-Leonardou *et al.* (2) em seu estudo utilizaram as técnicas de extração por solventes e precipitação para recuperação dos íons metálicos, Co, Al, Cr, Fe, Mn, Mg e Ni, do licor de lixiviação. A metodologia foi realizada por etapas, sendo que a cada etapa um ou mais íons metálicos foram removidos.

Primeiramente, foi adicionado Ca(OH)_2 ao licor a 95 °C e pH 3,5 resultando na precipitação de 99,9 %, 98, 9% e 99,1% de Fe, Al e Cr respectivamente. A solução, agora contendo apenas Mn, Mg, Ni e Co, foi encaminhada para uma etapa de extração por solvente com o uso do solvente Cyanex 272. Em pH a 40 °C e Mn, Mg e Co foram extraídos na fase orgânica carregada e o Ni permaneceu na fase aquosa empobrecida do metal denominada de refinado.

O solvente Cyanex 272 foi utilizado novamente para extrair somente Ni a 40°C em pH 10. A fase orgânica carregada contendo Mn, Mg e Co foi encaminhada para uma segunda etapa de extração utilizando-se Cyanex 302 e Mg e Co foram extraídos na fase orgânica carregada a em pH 3.

Os autores conseguiram precipitar 99,9 %, 98, 9% e 99,1% de Fe, Al e Cr respectivamente com o uso de hidróxido de cálcio a 95 °C e pH 3,5. Magnésio também foi precipitado com o uso de hidróxido de cálcio em pH 10 a 25 °C, resultando em um precipitado misto de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e Mg(OH)_2 .

O magnésio foi removido por precipitação com hidróxido de cálcio resultando em precipitado misto de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e Mg(OH)_2 e a solução final foi uma solução contendo apenas cobalto.

Zhang *et al.* (29) investigaram diferentes métodos para a recuperação de manganês do licor contendo 2 g/L Mn, 15 g/L Mg, 0,5 g/L Ca e 2 g/L Na. Os resultados mostraram que a precipitação com hidróxido não foi bem sucedida devido à sua fraca seletividade. Enquanto que a precipitação com carbonato foi mais seletiva para manganês, porém em pH acima de 8 o magnésio foi co precipitado.

A precipitação de carbonato pode ser utilizada para recuperação parcial de manganês das soluções de resíduos, mas não desejável para a remoção de manganês em níveis muito baixos devido à co precipitação substancial de cálcio e magnésio.

A precipitação oxidativa com SO_2/ar é muito promissora para a remoção e recuperação de manganês na faixa de pH 6–7 com 99.5% de Mn recuperado.

2.2 Sulfato de magnésio

O licor, resultado da lixiviação ácida do minério bruto com ácido sulfúrico, possui íons metálicos dissolvidos. O presente estudo concentra-se na recuperação do magnésio em uma solução contendo íons magnésio e sulfato.

2.2.1 O sistema $\text{MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$

O sulfato de magnésio pode formar vários hidratos, ou seja, pode conter moléculas de água em sua composição. As formas hidratadas desse composto podem ser estáveis ou metaestáveis, com hidratação de 1 até 11 moléculas de água que já foram reportadas por estudos encontrados na literatura (30–32). O sistema $\text{MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ é complexo uma vez que a temperatura influencia na transformação do sal nas diferentes formas hidratadas (33–36).

Além disso, uma vez formado o cristal, a umidade e a temperatura do ambiente também pode afetar a composição do cristal, uma vez que cristais menos hidratados podem absorver umidade do ar, se transformando em uma forma mais hidratada.

As formas hidratadas do sulfato de magnésio mais estáveis na terra são o mono, hexa e hepta e são encontrados em depósitos naturais (6,36,37).

A Figura 4 apresenta a energia livre de Gibbs em função do deslocamento da reação para o estado metaestável e estável. A diferença entre os dois mínimos de energia livre (ΔG) reflete a diferença de estabilidade entre os estados metaestável e de equilíbrio.

Figura 4-Representação do estado metaestável: energia livre (G) em função do deslocamento da reação (ϕ). (Adaptado de (38)).

Conforme observado pela Figura 4, a altura da energia livre ΔG^* refere-se a barreira de energia de ativação que uma partícula deve superar durante a transição para alcançar o estado de equilíbrio. A transição do estado metaestável em direção a um estado mais estável (estado de equilíbrio) exige, portanto, a ativação para superar a barreira (38). Nota-se também que o estado de equilíbrio apresenta um mínimo global, logo, apresenta a menor energia livre, enquanto o estado metaestável apresenta somente um mínimo local (38).

Durante a transição de fase, segundo Keller *et al.* (39), o estado limitante é determinado pela cinética. Logo, a razão do sistema apresentar uma energia mínima local é baseada na cinética, ou seja, durante a transição de fases, a forma metaestável pode existir devido a sua maior cinética de formação, mesmo sendo um estado termodinamicamente menos estável do que o estado de equilíbrio.

A explicação dada pelo autor pode ser melhor representada pela Figura 5, que ilustra a taxa de formação de fase em função da temperatura, dividida em três regiões: I – onde somente há a formação da fase estável, II- as fases estáveis e metaestáveis competem cineticamente para serem formadas, e III- dominância da fase metaestável.

Figura 5-Taxa de formação da fase metaestável e estável em função da temperatura. (Adaptado de (39)).

Conforme observado na Figura 5, a região I, onde a temperatura do limite de estabilidade do estado metaestável $(T)_{\text{meta}}$ está abaixo da temperatura do estado estável $(T)_{\text{st}}$, a transformação de fase ocorre somente para o estado estável. Todavia, ao diminuir a temperatura para $(T)_{\text{meta}}$ a taxa de formação da fase metaestável aumenta mais rapidamente com a diminuição da temperatura do que a taxa de formação para a fase estável e as curvas de ambas as taxas de cruzam em T^* (39).

Portanto, isso implica que quando uma solução é resfriada, o regime de estabilidade de um estado metaestável cristalino pode ser alcançado antes da formação da fase estável. Logo, se a solução sofrer mais resfriamento, a fase metaestável dominará a transformação de fase devido as suas maiores taxas de formação (39).

A Tabela 3 mostra os nomes das fases hidratadas estáveis e metaestáveis do sistema $\text{MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ e os estudos nas quais elas são reportadas.

Tabela 3-Compostos da forma $\text{MgSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ que foram relatadas por estudos (6,16,42,43,50,51,52,53,54,55).

Formula	Nome	Referências
MgSO_4	Anidro	(40)
$\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Kieserita	(5,23,41)
$\text{MgSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	Sanderita	(36)
$\text{MgSO}_4 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$	-	(42)
$\text{MgSO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	Trihidratado	(33)
$\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Starkeyite	(33)
$\text{MgSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Pentahidratado	(43)
$\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Hexahidratado	(44)
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Eposmita	(45)
$\text{MgSO}_4 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$	Meridianiite	(34)

2.2.1.1 Estabilidade

A estabilidade do hepta, hexa e monohidratado, que são as formas mais estáveis, é um assunto discutido na literatura, porém os resultados são dispersos. Por exemplo, os dados relatados pelo Aqueous Solutions Aps (46) informam que a forma monohidratada passa a ser estável a partir de temperatura maiores que 73 °C e que a forma hexahidratada é estável em temperaturas entre 52 a 73°C e a heptahidratada em temperatura menores que 52 °C.

Steiger *et al.* (4) relataram o equilíbrio de hidratação-desidratação envolvendo as formas estáveis e metaestáveis do sistema $\text{MgSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (6). O estudo concluiu que somente as formas com uma, seis, sete e onze moléculas de hidratação demonstram estabilidade em faixas de temperaturas específicas enquanto as formas com quatro e cinco moléculas de água são sempre metaestáveis.

Já o estudo realizado por Wang *et al.* (47) sobre a fase de transição dos hidratos de sulfato de magnésio na faixa de temperatura de 50 até 5 °C sugeriram, com os

resultados gerados, que a desidratação da epsomita, composta por 7 moléculas de água, até a forma monohidratada só é realizada a temperaturas maiores que 75 °C.

Kawamura *et al.* (48) relatam a estabilidade do sulfato de magnésio heptahidratado em ambientes úmidos a 48 °C, porém, quando em ambientes secos, a desidratação espontânea ocorre, gerando a forma hexahidratada em temperaturas ambientes, monohidratado em temperaturas a cima de 68 °C e forma anidra, sem moléculas de água, na faixa de temperatura de 200 a 300 °C.

Wu *et al.* (49) citam a estabilidade do heptahidratado entre 1 até 48 °C e o hexahidratado na faixa de temperatura 48,1–67,5 °C. O monohidratado é formado a partir de temperaturas maiores que 67,5 °C.

Robson *et al.* (43) descrevem a estabilidade da forma hexahidratada a partir de 48 °C até 68 °C, podendo ser formado a 100 °C. A forma monohidratada inicia-se sua estabilidade de 60 °C até 240 °C.

2.2.2 Solubilidade

A solubilidade de uma substância em um sistema sólido-líquido refere-se a concentração da mesma quando o sistema atinge o equilíbrio químico (50). Existe uma quantidade máxima de uma substância que pode ser dissolvida em um volume de solvente a uma dada temperatura (50). A determinação da solubilidade é muito importante para a determinação do tipo de cristalização a ser empregado (50).

A curva de solubilidade de uma substância típica está ilustrada na Figura 6.

Figura 6-Regiões na curva de solubilidade de uma substância típica. (Adaptado de (51)).

A curva pode ser descrita em três regiões distintas:

Região 1- região estável, onde a solução se encontra subsaturada. Não ocorre cristalização nessa região.

Região 2- região entre a curva de solubilidade e a curva do limite metaestável (linha b-c) e é denominada de zona metaestável, onde a solução já transpôs seu limite de solubilidade porém, os núcleos formados não são estáveis e por isso redissolvem na solução (52). Nessa região a nucleação primária não ocorre, somente a secundária com o uso de sementes (cristais de idêntica composição da solução) (53). Duas fases existem nessa região. Há crescimento a solução encontra-se supersaturada.

Região 3- região instável e de supersaturação. A nucleação primária só ocorre quando a solubilidade alcança a curva de supersaturação e entra na zona instável. Isto é quando d ou d' forem alcançados. Duas fases existem nessa região.

Com base na solubilidade, as soluções são classificadas em: insaturada, saturada e supersaturada (70).

Na solução insaturada, o soluto está completamente dissolvido na solução, logo não há precipitado e no caso da adição de mais soluto o mesmo iria se dissolver (54–56).

A solução saturada contém uma quantidade de soluto máximo, ou seja, ela não é capaz de dissolver mais soluto, portanto, se mais soluto for adicionado, o mesmo não iria dissolver e permaneceria no fundo do recipiente (54–56).

A solução supersaturada contém soluto não dissolvido e, portanto, há a formação de precipitado (54–56).

2.2.2.1 Métodos para determinação da solubilidade

A metodologia para a determinação da solubilidade de compostos pode ser dividida em duas categorias: sintético e analítico (57). O método sintético consiste na preparação de uma solução de concentração conhecida e a determinação do comportamento da fase em relação a pressão e temperatura visualmente. Já o método analítico, determina a solubilidade a pressão e temperatura constante pela análise da composição da solução saturada.

Experimentalmente, esses métodos podem ser realizados de maneira isotérmica ou politérmica. O método isotérmico consiste na determinação da solubilidade a temperatura constante e o método politérmico consiste na variação da temperatura de uma solução de concentração conhecida e a visualização da dissolução ou aparecimento de cristais onde a temperatura de solubilidade é detectada visualmente (58).

A visualização da dissolução ou cristalização dos cristais pode interferir com a precisão dos resultados, todavia, é um método simples e utilizado em estudos (58,59).

2.2.2.2 Curva de solubilidade do MgSO_4

Os dados de solubilidade dos hidratos de MgSO_4 publicados na literatura são antigos e não constam a solubilidade na faixa de 30 até 230 °C (6), no que se refere a descrição da metodologia aplicada e o relato do tempo utilizado para o sistema atingir o equilíbrio. O mesmo pode ser dito sobre valores do produto de solubilidade (Kps) dos hidratos do sulfato de magnésio em temperaturas a partir de 200 °C.

Uma compilação dos dados encontrados na literatura referentes à solubilidade do sulfato de magnésio foi feita a fim de analisar os métodos e condições utilizadas e verificar a solubilidade do MgSO_4 com o aumento da temperatura.

Na maioria dos casos a solubilidade de um soluto em um solvente aumenta com a temperatura, porém alguns sais apresentam solubilidade inversa (56). Esse é o caso do sulfato de magnésio. A solubilidade desse sal aumenta até aproximadamente 70 °C e diminui com o aumento contínuo da temperatura, formando sais menos hidratados. Isso é representado por pontos de inflexões na curva de solubilidade e é muito comum em substâncias hidratadas onde o aumento da temperatura gera formas menos hidratadas.

De forma geral, com a elevação da temperatura e pressão, moléculas de água são desprendidas dos sais hidratados e com isso cristais menos hidratados são geradas, tornando-se a forma mais estável naquela condição específica (60).

As curvas de solubilidades encontradas na literatura são de autores e de épocas diferentes, logo, apesar de apresentarem de forma geral a mesma tendência de solubilidade, os valores diferem entre si (4,6,43,61,62). Vale ressaltar que as curvas apresentadas são datadas a mais de 50 anos atrás, o mais recente sendo em 2001.

A curva de solubilidade do sulfato de magnésio obtida por Robson (43) em 1927, está apresentada na Figura 7, representado pela curva A. O autor apresentou, juntamente com sua curva, a curva obtida por Étard em 1894, representada pela curva rotulada como Étard na Figura 7.

Figura 7-Solubilidade do sulfato de magnésio por Robson, H.L. (1927). (Adaptado de (43)).

A metodologia seguida por Étard para obtenção da curva de solubilidade consistiu na preparação da solução em tubos com um compartimento no meio de tal forma que o tubo ficasse dividido em duas câmaras iguais. A solução com o sal foi colocada em uma câmara. O tubo foi selado e colocado em um banho quente e agitado. O tubo foi resfriado e conforme os cristais foram sendo formados, os mesmos permanecerem de um lado do tubo e a solução de outro, uma vez que a divisão do tubo fez com que a solução passasse através do compartimento, atuando como um filtro. Isso foi realizado para as temperaturas na faixa de 130°C até 180 °C.

Vale ressaltar que o tempo de aquecimento, resfriamento e agitação não foi relatado para a metodologia de Étard.

A metodologia empregada por Robson consistiu em duas etapas: experimentos abaixo e acima de 100 °C. Para os experimentos abaixo de 100 °C a solução foi colocada em um tubo de ensaio fechado com uma rolha e agitada em um banho de óleo a temperatura constante. A solução foi então filtrada e analisada.

Para os experimentos acima de 100 °C, foi utilizado um equipamento denominado de *Bomba de Solubilidade*, constituído por um recipiente cilíndrico e uma tampa que era conectada ao aparato de filtração. Robson relata que a solução alcançou o equilíbrio após meia hora com agitação constante a 238 °C (43).

Observa-se a diferença entre as duas curvas de solubilidade de Étard e Robson na Figura 7, sendo que a de Étard apresenta valores mais altos que Robson, possivelmente devido a metodologia empregada. Todavia, a explicação dada por Robson foi que a solução de Étard não havia atingido o equilíbrio.

A Figura 8 apresenta os dados de solubilidade compilados por D'Ans (61) em 1933 para a construção da curva na faixa de 20 até 240 °C. A legenda da Figura 8 indica qual forma hidratada é formada nos pontos da curva.

Figura 8-Solubilidade do sulfato de magnésio por D'Ans (1933) (61).

Observa-se que a solubilidade da forma monohidratada decresce rapidamente de 70 até 180 °C e depois lentamente na faixa de 180 até 240 °C conforme mostrado pela Figura 8. Logo, segundo os dados apresentados por D'ans, o monohidratado apresenta menor solubilidade na faixa de 200 até 240 °C. Vale ressaltar que D'ans não realizou um trabalho experimental, apenas compilou dados de solubilidade para contruir

a curva de solubilidade. A metodologia empregada para obtenção de cada ponto da curva não foi relatada, somente os resultados foram discutidos pelo autor.

A Figura 9 mostra a curva de solubilidade dos hidratos de sulfato de magnésio. Steiger *et al.* (4) construíram as curvas de solubilidade com os valores de demais autores e não relataram a metodologia empregada.

Figura 9- Dados da solubilidade do sulfato de magnésio compilados por Steiger *et al.* (4).

Na Figura 9, as linhas sólidas representam as fases estáveis e as tracejadas as fases metaestáveis. O perfil geral da curva de solubilidade, no que se refere ao aumento da solubilidade com o aumento da temperatura seguido pelo fenômeno inverso, é semelhante a curva de D'Ans (61), apresentada na Figura 8.

Os dados da Tabela 4, foram apresentados na patente criada por Kay *et al.* (5) em 1969. Os valores da Tabela 4 indicam que a solubilidade diminui com o aumento da

temperatura. A patente não relata a metodologia utilizada para obtenção dos dados relatados.

Tabela 4-Dados de solubilidade do MgSO_4 obtidos por Kay *et al.*(5)

T (°C)	Solubilidade MgSO_4 (g/L)
150	14
207	12
215	8
230	5

A Figura 10 mostra a curva de solubilidade obtida por Podder (62) na faixa de 30 até 50 °C e é a mais recente entre as apresentadas, sendo publicada em 2001. O autor abordou a cristalização do sulfato de magnésio heptahidratado e a metodologia empregada consistiu na utilização de um criostato, que é um equipamento com sistema de congelamento, em sistema sem agitação por super resfriamento da solução. A formação de cristais foi observada visualmente e a temperatura anotada. O autor não relata o tempo de equilíbrio do sistema.

Figura 10-Solubilidade do sulfato de magnésio por Podder (2001). Adaptado (62).

2.2.3 Métodos utilizados para recuperação do magnésio

O processo mais comum para recuperação de magnésio de uma solução é por precipitação com hidróxido. A Figura 11 mostra o diagrama de precipitação de metais por meio de adição de hidróxido a 25 °C.

Dada uma solução multi elemental, a variação de pH na faixa de 1 até 14 permite a precipitação de íons metálicos diferentes, possibilitando a separação da impureza ou metal de interesse. Em pH alcalino, acima de pH 10, ocorre a precipitação do magnésio, conforme pode ser visto pela Figura 11.

Figura 11-Diagrama de precipitação de cátions por hidróxido a 25 °C (63).

Essa foi a técnica utilizada por Karidakis *et al.* (3), que partiram de uma solução mono elemental de magnésio e estudaram a sua remoção pela adição do hidróxido de cálcio. O produto formado foi uma mistura de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ e $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Os resultados indicaram uma remoção de até 99% de magnésio da solução mãe na forma de pequenos aglomerados de cristais finos de $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Agatzini-Leonardou *et al.* (2), prepararam uma solução multielementar e removeram os metais por etapas, resultando em uma solução final contendo somente magnésio. Magnésio foi removido a 25 °C em pH 10 com a adição de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e agitação constante por 2 horas. O precipitado foi uma mistura de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e

Mg(OH)₂.

Todavia, a precipitação com hidróxido resulta na formação de um produto constituído por uma mistura de dois compostos, muitas vezes sem valor no mercado.

Já Gao *et al.* (64) investigaram a precipitação de magnésio na forma de Mg(OH)₂ de uma solução de MgCl₂.6H₂O. O método utilizado foi a difusão de NH₃.H₂O na forma gasosa a 30 °C, resultando na sua deposição na solução aquosa, e na formação de Mg(OH)₂ conforme apresentado nas Equações 1 e 2 (64).

Outra técnica para remoção de magnésio é com o uso de extratantes. Mubarok *et al.* (65) realizaram um estudo para remover metais do licor de lixiviação de níquel, com interesse especial em níquel e cobalto com o uso do extratante Cyanex 272. Magnésio foi removido por co-precipitação com outros metais e, portanto, outras etapas foram necessárias para a sua separação.

O foco do estudo realizado por Tsakiridis *et al.* (66) foi a recuperação de níquel e cobalto utilizando-se o técnica de extração por solventes. Todavia, igual ao estudo de Mubarok *et al.*(65) magnésio foi co-extraído com cobalto com o uso do extratante Cyanex 272, necessitando de mais etapas para separar esses íons metálicos.

A falta de extratantes específicos para magnésio faz com que ele seja co-extraído com outros íons metálicos (23,65). Logo, essa técnica não é vantajosa, para recuperação de magnésio, pois necessita de várias etapas de tratamento para separar o magnésio dos demais íons metálicos, além do alto custo de extratantes.

Jie *et al.* (41) recuperaram o magnésio na forma de MgSO₄.H₂O pela técnica de cristalização a 180°C e tempo de residência de 4 horas. Todavia, somente 42,15% de magnésio foram recuperados nas condições estudadas.

Utilizando-se essa mesma técnica, uma patente da American Climax variou a temperatura de 180-250 °C e pressão de 13-34 atm (5) em uma autoclave para

cristalizar o sulfato de magnésio monohidratado proveniente do licor de lixiviação. O método foi denominado de cristalização não-evaporativa por não ocorrer a evaporação da solução mesmo a altas temperaturas. Apesar do método ser patenteado, não há índices da aplicação dessa metodologia industrialmente.

A patente explica que a cristalização da forma monohidratada seria uma etapa intermediária do processo, sendo a etapa final constituída da decomposição térmica dos cristais. O cristal monohidratado, por possuir menor teor de água, requer menor energia para se decompor (67).

Dessa maneira, o sulfato de magnésio irá se decompor em MgO e SO_2 , materiais que podem ser utilizados no processo de tratamento do licor, como por exemplo o MgO na etapa de neutralização para precipitação de metais e SO_2 na produção de ácido sulfúrico, conforme mostrado na Figura 12 (5,6). Esse processo também é discutido em uma outra patente publicada em 2009 por Pereira *et al.* (6).

Figura 12-Fluxograma do processo de regeneração de MgO e SO_4 (Adaptado de (5)).

Isso permite a utilização de matérias primas (MgO e H_2SO_4) no próprio processo a partir dos produtos gerados. Sendo assim, o processo fica isento da geração de produtos sem valor de mercado, além de reduzir o volume de resíduo formado. Além disso, o MgO possui um valor agregado para indústrias, podendo ser aplicado em indústrias de catalisadores, e processos envolvendo adsorção (68,69). Isso é devido a suas propriedades estruturais como alta porosidade e área de superfície (69).

A Figura 13 mostra a decomposição térmica de cristais de sulfato de magnésio heptahidratado obtido pela análise termogravimétrica (TG-DSC) do estudo de Shciema *et al.* (30). É possível observar duas perdas de massa: uma no início abaixo de 200°C , representada pela liberação de 7 moléculas de água de hidratação e a outra em 1000°C , possivelmente representando a liberação do SO_2 na forma gasosa.

Figura 13 -Dados do TG-DSC da decomposição de $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ em N_2 (30).

Portanto, os resultados obtidos pelo estudo de Scheima *et al.* (30) em relação aos produtos formados pela decomposição térmica do sulfato de magnésio hidratado corroboram com o projeto apresentado por Kay *et al.* (5) e Pereira *et al.* (6).

A Figura 14, mostra o resultado da estabilidade do sulfato de magnésio obtido por Scheima *et al.* (30) com o uso de um software chamado HSC Chemistry e confirmam que os produtos da decomposição térmica do sulfato de magnésio são SO_2 na forma gasosa e MgO na forma sólida na mesma temperatura que ocorreu a segunda perda de massa na análise TG da Figura 13.

Figura 14-Equilíbrio de decomposição de 1 kmol MgSO_4 em 0.1 kmol N_2 (g) software chamado HSC Chemistry (Adaptado (30)).

Portanto, a remoção de magnésio pelo processo da cristalização a alta temperatura pode ser vantajosa para a recuperação de magnésio do licor de lixiviação na forma de sulfato de magnésio monohidratado, uma vez que produtos que podem ser utilizados no próprio processo são gerados (4,5).

2.3 Cristalização

A cristalização é uma operação unitária utilizada em indústrias de processos químicos e é fundamental na formação de sólidos cristalinos nos setores farmacêutico, fertilizantes, eletrônico, mineral, alimentício como na produção de sal e açúcar (70,71). É um processo de separação que converte uma substância do estado gasoso, líquido ou sólido amorfo para o estado cristalino (71).

A técnica de cristalização é amplamente utilizada em processos industriais devido às suas vantagens como não necessitar da adição de reagentes para recuperação do produto; alta taxa de recuperação de uma variedade de substâncias, juntamente com a recuperação de água (72,73).

Portanto, a importância da cristalização está no fato que é um processo em que um componente pode ser recuperado de uma solução aquosa e além disso resulta em um produto final na forma cristalina e uma solução pura (74).

Variáveis como pH, temperatura, agitação e grau de supersaturação influenciam a geometria e pureza dos cristais (75). Três processos precisam ocorrer para a obtenção de cristais: supersaturação, seguido por nucleação e crescimento (76).

2.3.1 Supersaturação

A supersaturação é o fenômeno mais importante no processo de cristalização pois ela é a força motriz da cristalização (77). Portanto, a sua indução é um pré-requisito para a inicialização da formação de cristais. O grau de supersaturação pode ser expressa de acordo com a Equação 3 (73).

$$S = \frac{C}{C^*} \quad \text{Equação 3}$$

Onde,

S= supersaturação;

C= concentração da solução;

C*= concentração no equilíbrio.

Os processos para induzir a supersaturação de uma solução são resfriamento, evaporação, adição de um agente precipitante e antissolvente (4,76).

Vale ressaltar que soluções supersaturadas não estão em equilíbrio (53) e para atingir o equilíbrio as soluções supersaturadas cristalizam, aliviando a supersaturação. A Figura 15 mostra o percurso da estabilidade ao longo da formação de cristais.

Figura 15- Esquema da estabilidade em função do crescimento de cristais (Adaptado de (78)).

No estado inicial, representado como estágio 1, na Figura 15, o soluto A está supersaturado no solvente B e ambos interagem um com outro. Nesse estágio, a solução supersaturada, que não é estável, e o sistema precisa ultrapassar a barreira energética da nucleação, representado pelo estágio 2 na Figura 15.

Nesse mesmo estágio, pequenos aglomerados de cristais (clusters) são formados que podem redissolver na solução ou crescer, dependendo da sua estabilidade. No estágio 3, os clusters estáveis crescem e a estabilidade aumenta. No estágio final a estabilidade é maior do que os outros estágios.

O perfil de saturação, mostrado na Figura 16, típico de um processo de cristalização em sistema batelada, aumenta até um valor de supersaturação máxima e tempo máximo. Ao atingir esse máximo, a nucleação inicia-se e consequentemente cristais são formados. Após a formação de cristais a supersaturação decresce e permanece constante até o final da cristalização (79).

Figura 16-O perfil da supersaturação em um sistema batelada (79).

2.3.2 Nucleação e crescimento

A nucleação é estimulada pela agitação do sistema e consequentemente pela fricção e colisão entre as partículas (56).

Os primeiros vestígios de uma aglomeração de cristais podem crescer ou se dissolver novamente na solução se o raio crítico, referente ao raio superior ao valor que exige sua estabilidade, não for alcançado. Os que possuem raio crítico $> r$ se desenvolverão em núcleos de cristalização, conforme mostrado pela Figura 17, uma vez que um sistema estável foi atingido devido a diminuição da energia livre total do sistema (56).

Figura 17-Processo de formação de cristais (Adaptado de (80)).

A nucleação ocorre espontaneamente para uma variação da energia livre, ou seja, $\Delta G < 0$ (81). Logo, a energia livre de Gibbs é inicialmente positiva em relação ao tamanho do núcleo e cresce até atingir um máximo, referente a formação de um núcleo de cristal, e depois diminui até atingir um mínimo, com valor negativo da energia livre de Gibbs, representando um cristal estável (81). A variação da energia de Gibbs pode ser representada pela curva mostrada na Figura 18.

Figura 18-Curva da variação de energia livre em função do raio do núcleo (81).

A nucleação envolve o surgimento de cristais a partir de uma solução supersaturada. Essa etapa inicia o processo de cristalização. A nucleação determina o tamanho e as propriedades físicas e pureza do produto cristalino.

A nucleação pode ser caracterizada em primária ou secundária (56), conforme indicado pela Figura 19. A primária consiste em homogênea que é uma reação espontânea e a heterogênea é induzido por um corpo externo, como alguma impureza ou superfície rugosa. A nucleação secundária consiste na utilização de cristais iguais ao que deseja formar, chamado de semente, para induzir a cristalização (56).

Figura 19- Representação gráfica dos tipos de nucleação (Adaptado de (56)).

A nucleação é seguida pelo crescimento cristalino, que é um processo de difusão e integração (82), logo, é influenciado pelo transporte de massa da solução para a superfície do cristal e da incorporação do material na estrutura do cristal (83).

2.3.3 Termodinâmica

Para compreender o crescimento de cristais de uma solução, é imprescindível entender a termodinâmica da reação que ocorre. A quantidade de produto cristalizado ou solúvel depende da constante de solubilidade do composto no determinado solvente (54).

A constante do produto de solubilidade (Kps) a uma determinada temperatura é uma constante de equilíbrio entre um sólido não dissolvido e seus íons e expressa a solubilidade de um sólido (54).

Para um sal hidratado de composição $M_{vM}X_{vX}.nH_2O$ com v_M cátions, v_X ânions e com n moléculas de hidratação a reação que descreve o equilíbrio entre a fase sólida cristalina e a solução é representada pela Equação 4 (6):

A atividade dos íons é relacionada da seguinte maneira (84):

$$a_{MX} = a_M^{z+} a_X^{z-} = m_M^{z+} m_X^{z-} (\gamma_{\pm})^2 \quad \text{Equação 5}$$

Para soluções em água pura $m_M^{z+} = m_X^{z-} = m_{MX}$ (84).

O Kps de qualquer hidrato do sal é dado pela Equação 6.

$$\ln Kps_n = \ln m(M) + \ln m(X) + \ln \gamma(M) + \ln \gamma(X) + n \ln a_w \quad \text{Equação 6}$$

Onde,

$m(M)$ = molaridade do cátion;

$m(X)$ = molaridade do ânion;

$\gamma(M)$ = coeficiente de atividade do cátion;

$\gamma(X)$ = coeficiente de atividade do íon ânion;

a_w = atividade da água na solução.

A Equação 6 também pode ser escrita da seguinte maneira (6):

$$\ln K_{ps_n} = 2 \ln (m) + 2 \ln (\gamma_{\pm}) + n \ln a_w \quad \text{Equação 7}$$

Onde $\gamma_{\pm}$ representa o coeficiente de atividade médio.

Para simular de forma real o que ocorre em uma solução, é preciso considerar as interações dos íons. Um modelo apropriado é o modelo de interação de íons de Pitzer que aborda as propriedades termodinâmicas das soluções eletrolíticas com base em um conjunto de equações derivadas teoricamente e empiricamente que explicam as interações entre os íons aquosos no solvente (85).

O modelo de interação de íons de Pitzer para eletrólitos simples na forma $M_{vM}X_{vX}$ pode ser utilizado para o cálculo dos coeficientes de atividade médio dos cátions e ânions e atividade da água da seguinte maneira (68,86):

- Atividade da água, é uma medida do quanto as interações entre moléculas numa solução ou num gás não-ideal desviam da idealidade.

$$\ln a_w = - (\phi / m_w) \sum_i m_i \quad \text{Equação 8}$$

E, para uma solução binária, pode ser representada pela Equação 9 (6).

$$\ln a_w = - \phi \times m_w \times 2 \times m \quad \text{Equação 9}$$

onde,

a_w = atividade da água;

ϕ = coeficiente osmótico;

m_w = molaridade da água;

m_i = molalidade do íon i .

Para uma solução binária, o coeficiente osmótico é dado pela Equação 10 (6)(87).

$$(\phi - 1) = - |Z_M Z_X| A_\theta \left(\frac{I^{0,5}}{I + bI^{0,5}} \right) + 2m \frac{V_M V_X}{V} B_{MX}^\phi + 2m^2 \frac{(V_M V_X)^{3/2}}{V} C_{MX}^\phi \quad \text{Equação 10}$$

- Coeficientes de atividade médio (6)(87)

$$\begin{aligned} \ln \gamma_{\pm} = & - |Z_M Z_X| A_\theta \left(\frac{I^{0,5}}{I + bI^{0,5}} + \frac{2}{b} \ln(I + I + bI^{0,5}) \right) \\ & + 2m \frac{V_M V_X}{V} B_{MX}^\gamma + 2m^2 \frac{(V_M V_X)^{3/2}}{V} C_{MX}^\gamma \end{aligned} \quad \text{Equação 11}$$

Onde,

b é o parâmetro universal com valor de $1,2 \text{ Kg}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2}$;

I é a força iônica, que é uma medida da concentração total de íons da solução e é dada pela Equação 12, onde i é o íon, m é a molalidade do íon e z é a carga do íon.

$$I = 0,5 \sum m_i z_i^2 \quad \text{Equação 12}$$

V é a soma dos coeficientes estequiométricos ($V_M + V_X$);

A_θ é o parâmetro de Debye Huckel, cuja dependência na temperatura é dada pela Equação 12:

$$A_\theta = a_1 + a_2 (T-222K) + \frac{a_3}{T^2} + \frac{a_4}{T} + a_5 T^2 + \frac{a_6}{T^4} \quad \text{Equação 13}$$

Os respectivos valores dos parâmetros a presentes na Equação 13 que foram utilizados por Steiger *et al.* (4,87) para o sistema $\text{MgSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ são:

$a_1 = -0,81$, $a_2 = -0,86$, $a_3 = 1,92 \cdot 10^4$, $a_4 = 0,52 \cdot 10^{-2}$, $a_5 = -7,14 \cdot 10^{-6}$ e $a_6 = 9,33 \cdot 10^{-12} \text{ kg}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2}$.

$\mathbf{C}_{MX}^\phi$, $\mathbf{B}_{MX}^Y$ e $\mathbf{C}_{MX}^Y$ são os coeficientes virais da equação de interação de íons de Pitzer para soluções de um único sal. Esses parâmetros descrevem a interação de pares de íons com cargas opostas.

A dependência da força iônica do segundo coeficiente virial B_{MX} é definida pelas Equações 14 e 15 (87).

$$B_{MX}^\phi = \beta_{MX}^{(0)} + \beta_{MX}^{(1)} \exp(-\alpha_{MX}^{(1)} I^{1/2}) + \beta_{MX}^{(2)} \exp(-\alpha_{MX}^{(2)} I^{1/2}) \quad \text{Equação 14}$$

$$B_{MX} = \beta_{MX}^{(0)} + \beta_{MX}^{(1)} g(\alpha_{MX}^{(1)} I^{1/2}) + \beta_{MX}^{(2)} g(\alpha_{MX}^{(2)} I^{1/2}) \quad \text{Equação 15}$$

Onde a função g é definida pela Equação 16 (87).

$$g(x) = \frac{2}{x^2} [1 - (1+x) \exp(-x)] \quad \text{Equação 16}$$

Os terceiros coeficientes viriais do coeficiente de atividade e coeficiente osmótico são relacionados conforme mostrado pela Equação 17 (87).

$$C_{MX}^Y = \frac{3}{2} C_{MX}^\theta \quad \text{Equação 17}$$

Ademais, o K_{ps} pode ser relacionado com a Energia Livre de Gibbs conforme mostrado pela Equação 18 (6).

$$\Delta_{sol} G_{cr(n)} = -RT \ln K_{ps} = G_{m,s}^\circ + nG_{m,l}^\circ - G_{m,cr(n)}^\circ \quad \text{Equação 18}$$

Onde,

$\Delta_{\text{sol}}G_{\text{cr}(n)}$ = Energia de Gibbs molar de solução;

$G^{\circ}_{\text{m},\text{s}}$ = Energia de Gibbs molar do soluto;

$G^{\circ}_{\text{m},\text{l}}$ = Energia de Gibbs molar da solução;

$G^{\circ}_{\text{m},\text{cr}(n)}$ = Energia de Gibbs do cristal hidratado (com n moléculas).

Vale ressaltar que o Kps para qualquer temperatura pode ser calculado utilizando a Equação 18, todavia, é necessário conhecer os valores da energia de Gibbs molar padrão (25°C, 1 atm) (6). A energia de Gibbs padrão em função da temperatura para uma espécie i é dada pela Equação 19 (6):

$$G^{\circ}_{\text{m},i,T} = G^{\circ}_{\text{m},i,T_R} - S^{\circ}_{\text{m},i,T_R} (T - T_R) + \int_{T_R}^T C^{\circ}_{p,i} dT - T \int_{T_R}^T (C^{\circ}_{p,i}/T) dT \quad \text{Equação 19}$$

Onde,

$S^{\circ}_{\text{m},i,T_R}$ = Entropia molar padrão da espécie i ;

$C^{\circ}_{p,i}$ = capacidade calorífica da espécie i a pressão constante;

T_R = Temperatura padrão (298 K);

T = Temperatura de interesse.

Não possuindo valores padrões da energia de Gibbs, entalpia e entropia, uma alternativa para abordagem do cálculo desses parâmetros termodinâmicos de dissolução seria a utilização das Equações 20 e 21 (88).

A Equação 20 demonstra a relação entre a energia livre de Gibbs (G), entalpia (H) e entropia (S).

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \text{Equação 20}$$

A energia livre de Gibbs é relacionada ao Kps através da Equação 21.

$$\Delta G = - RT \ln(K_{ps})$$

Equação 21

Onde,

G= Energia livre de Gibbs (kJ/mol);

R= Constante universal dos gases (8,314 J/mol.K);

T= Temperatura (K).

Das Equações 20 e 21, obtém-se a Equação 22. Re-arranjando a Equação 22, tem-se a Equação 23, conhecida como a equação de van't Hoff.

$$- R \cdot T \cdot \ln(K_{ps}) = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

Equação 22

$$\ln(K_{ps}) = - (\Delta H/R) \cdot (1/T) + \Delta S/R$$

Equação 23

A Equação 23 pode ser relacionada a uma equação da reta na forma de $y=mx+b$. Logo, a figura de $\ln(K_{ps})$ em função do inverso da temperatura ($1/T$), apresentará uma reta onde será possível obter o valor da entalpia de dissolução com o valor do coeficiente angular da reta e a entropia com o coeficiente linear da reta (89). A energia livre de Gibbs pode ser calculada com a Equação 21.

3. OBJETIVO

O trabalho tem como propósito estudar a cristalização a alta temperatura de sulfato de magnésio de uma solução contendo 8 g/L de Mg^{2+} . Foram avaliadas as influências da temperatura, pH e tempo de residência na porcentagem de magnésio cristalizado da solução, e os cristais caracterizados em termos de morfologia, composição e granulometria.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia desse estudo consistiu primeiramente no desenvolvimento de um cristalizador acoplado à um sistema de filtração para possibilitar a investigação da recuperação de magnésio de uma solução contendo íons Mg^{2+} e SO_4^{2-} na forma de cristais de sulfato de magnésio hidratado. Após isso, foi determinada a curva de solubilidade do MgSO_4 em água na faixa de 30 °C até 230 °C e realizados os ensaios de cristalização seguidos por caracterização dos cristais.

4.1 Planejamento e desenvolvimento do sistema de cristalização com filtração

O método de cristalização selecionado para esse estudo foi o de aquecimento. Esse método é apropriado para a cristalização do sulfato de magnésio uma vez que o mesmo apresenta uma solubilidade de aproximadamente 1 g/L em água em temperaturas em torno de 230 °C, enquanto que a 180 °C a solubilidade é em torno de 10 g/L, conforme mostrado no item 2.2.2.2.

Portanto, o sistema foi projetado com a finalidade de se aplicar temperaturas entre 200 e 230 °C e pressões entre 14 e 27 atm. Vale ressaltar que, o alívio da pressão e resfriamento do sistema após a cristalização provocaria a redissolução dos cristais formados, logo, torna-se necessário que a etapa de filtração ocorra imediatamente após a cristalização, sem alteração das condições de operação do reator.

As etapas de planejamento e especificações para o desenvolvimento do sistema de filtração acoplado ao cristalizador estão apresentadas na Figura 20.

Figura 20- Etapas de planejamento para o desenvolvimento do sistema de cristalização acoplado a filtração.

Uma prévia pesquisa na literatura foi realizada a fim de se conhecer as condições para formação de cristais de sulfato de magnésio monohidratado, em termos de concentração, tempo de reação e temperatura (6,4,33,41,44,90). A partir dessa pesquisa, foi avaliado que era necessário que a filtração fosse realizada logo após a finalização da cristalização, com a solução ainda quente, para possibilitar a coleta dos cristais.

Logo, os critérios definidos para a escolha do cristalizador foram: capacidade de suportar temperatura de 230 °C e que pudesse atingir uma pressão de 27 atm.

Já os critérios para o sistema de filtração foram:

1. Capacidade do sistema em filtrar a solução com o reator a altas temperaturas e pressões;
2. Capacidade de coletar a solução residual facilmente;
3. Capacidade de coletar os cristais produzidos;
4. Ser de manuseio seguro e estável.

Após definidos os critérios, seguiu-se para a etapa de planejamento e elaboração do sistema em termos de estrutura e operação. O sistema montado foi testado para verificação do seu funcionamento e sofreu adaptações até ser aprovado.

4.1.1 Cristalizador

O cristalizador que melhor atendeu aos requisitos do estudo foi um reator de pressão de bancada da marca Syrris de 0,45 L modelo 4560 Mini Bench Top Reactor. A escolha desse reator se deveu a sua capacidade de atingir temperaturas de 250 °C e pressão até 300 atm. Além disso, o material utilizado na estrutura desse reator consiste de liga *Hastelloy C276*, uma liga níquel-cromo-molibdênio que possui resistência à corrosão.

O sistema do reator, mostrado na Figura 21, é composto por um recipiente cilíndrico com tampa (Figura 21-A), um banho seco (Figura 21-B) e uma base Atlas com uma chapa aquecedora (Figura 21-C). As configurações do sistema como temperatura, tempo e agitação da reação são automatizadas e controladas pela base Atlas. O termopar é conectado a base Atlas (Figura 21-D), que é utilizado para medir a temperatura da reação dentro do reator.

O reator é colocado dentro do banho seco que por sua vez se encaixa na base Atlas. A parte inferior do recipiente do reator permanece diretamente em contato com a chapa aquecedora e o banho seco impede a perda de calor para o ambiente. A tampa do reator contém uma entrada para o termopar; um tubo de amostragem para retirada de alíquota (*dip tube*) com válvula, válvula de segurança, uma válvula de despressurização e um manômetro para verificação da pressão interna do reator. Vale ressaltar que a pressurização do reator foi criada pelo próprio sistema com o aumento da temperatura, logo, não foi controlada durante os ensaios.

Figura 21-Sistema do Reator composto por: A) Reator; B) Banho Seco; C) Base Atlas e D) nodo de temperatura.

A partir dos componentes mostrados na Figura 21, o cristalizador apresenta a configuração estrutural completa conforme apresentado na Figura 22 .

Figura 22- Configuração estrutural do cristalizador.

4.1.3 Ajustes ao sistema

Durante os ensaios preliminares para avaliação do desempenho do sistema, houve a necessidade de investigar materiais de revestimento de superfície para reduzir as incrustações do produto. A superfície metálica de liga *Hastelloy* (recipiente do próprio reator) e superfície de politetrafluoroetileno (PTFE), conhecida como Teflon, foram testados.

Portanto, um recipiente de Teflon foi fabricado sob medida, mostrado na Figura 24, para ser posicionado dentro do recipiente do reator. Logo, nos ensaios, a solução foi colocada dentro do copo de teflon de modo a remover o contato com a superfície metálica do reator.

Figura 24-Recipiente de politetrafluoroetileno fabricado sob medida ao lado do recipiente do reator.

O tubo de amostragem também foi revestido com Teflon, conforme mostrado na Figura 25. O termopar não foi revestido para não interferir na medição da temperatura da reação.

Figura 25-Tubo de amostragem revestido como PTFE e termopar sem revestimento.

Outro ajuste feito ao sistema foi a elevação do reator em uma peça de acrílico para diminuir o grau de encurvamento da conexão de aço, facilitando assim a passagem da solução durante a filtração.

4.1.4 Sistema montado de cristalização acoplado a filtração a vácuo

A Figura 26 ilustra o sistema montado de filtração a vácuo acoplado ao reator. A conexão foi feita com um tubo de aço, que apresenta somente uma inflexão. Dois *traps* a vácuo (armadilha para vácuo) foram posicionados entre o sistema de filtração e a bomba a vácuo para proteger a bomba dos vapores voláteis formados.

Figura 26-Reator acoplado ao sistema de filtração utilizado no presente estudo.

4.1.5 Modo de operação do sistema

A solução sintética foi colocada dentro do recipiente do reator e a tampa foi fechada. Os parâmetros do ensaio como agitação, tempo de residência e temperatura foram programados na base Atlas, dando início ao ensaio.

Ao final da cristalização, a bomba a vácuo foi acionada, criando-se um vácuo no sistema de filtração. Sem aliviar a pressão e a temperatura do reator, a válvula do tubo de amostragem foi cuidadosamente aberta para permitir a retirada da solução do recipiente do reator através da sucção da bomba a vácuo.

Logo, uma vez aberta a válvula do tubo de amostragem e acionada a bomba a vácuo, a própria pressão interna do reator força a passagem da solução através do tubo

de amostragem para a conexão de aço e depois para o filtro. Isso foi realizado de tal maneira que toda a solução fosse removida de dentro do reator de forma instantânea, portanto, após a filtração não havia mais água dentro do reator, somente os cristais secos formados no recipiente de Teflon.

O reator foi aberto somente após seu resfriamento que durava aproximadamente 5 horas. Em seguida foi realizada a coleta dos cristais formados dentro do recipiente de Teflon.

O recipiente de Teflon, o cristalizador e sistema de filtração foram lavados entre cada ensaio.

4.2 Determinação experimental da curva de solubilidade do MgSO_4 em água

Propriedades como a solubilidade do sal em um determinado solvente auxiliam na indicação das condições de temperatura e concentração para a execução do processo de cristalização.

As curvas encontradas na literatura (4,6,43,61,62) indicam que os dados de solubilidade foram atualizados ao longo dos anos 1927 (43), 1933 (61), 1955 (6), 1969 (5), 1971 (6), sendo o último registro em 2001 realizado por Podder *et al.* (62), que somente determinou a curva de solubilidade de sulfato de magnésio de 30 a 50 °C.

Portanto, com o intuito de complementar os dados já publicados na literatura referentes a solubilidade do sulfato de magnésio e definir o produto de solubilidade, ensaios de solubilidade em água foram propostos na faixa de 30 °C a 230 °C.

Os ensaios experimentais para a determinação da solubilidade do MgSO_4 foram divididos em duas etapas, uma vez que a sua solubilidade possui dois comportamentos distintos dados pelo aumento e queda da solubilidade em função do aumento da temperatura (6,43,61).

A metodologia empregada para o perfil 1 foi baseada em métodos existentes e foi utilizada pela simplicidade da técnica e materiais necessários.

Enquanto que para o perfil 2, por não haver um método consolidado na literatura referente a determinação da solubilidade a alta temperatura, foi empregada uma metodologia adaptada do estudo realizado por Babic *et al.* (89).

Perfil 1- Aumento da solubilidade com o aumento da Temperatura.

O procedimento seguido foi baseado no método politérmico de Nývlt (91) e consistiu em adicionar uma massa conhecida de sulfato de magnésio a um tubo de ensaio contendo 5 mL de água. Vale ressaltar que o soluto permaneceu em excesso na solução. O tubo de ensaio foi selado com uma tampa de borracha e foi posicionado dentro de um bécher com água e a temperatura foi controlada pelo agitador magnético com placa aquecedora da marca Nalgon HOTLAB II.

A solução foi aquecida até a dissolução completa dos cristais. Após isso, o tubo de ensaio foi resfriado naturalmente até a formação de cristais. Em seguida, o tubo contendo a solução e os cristais foi aquecida novamente. A temperatura, na qual ocorreu a completa dissolução dos cristais foi visualizada e registrada.

Perfil 2- Diminuição da solubilidade com o aumento da Temperatura.

Para esta etapa, uma solução saturada de sulfato de magnésio a 80 °C foi preparada e colocada dentro do reator com agitação constante de 1000 rpm. A temperatura foi programada a 230 °C. O sistema foi deixado por 5 horas, tempo suficiente para o sistema atingir o equilíbrio, determinado pelo estudo de Jie *et al.* (41).

A válvula do tubo de amostragem foi aberta e a solução filtrada a vácuo, conforme o modo de operação descrito no item 4.1.4.1 *Modo de operação do sistema*. A solução, após filtrada, foi analisada por cromatografia de íons para a concentração de Mg^{2+} .

Isso foi feito para as seguintes temperaturas: 230°C, 220°C, 210°C, 200°C, 190°C, 180°C, 170°C, 160°C, 150°C, 140°C, 130°C, 120°C, 110°C, 100°C.

Com os resultados da solubilidade do sal, foi possível determinar o produto de solubilidade (Kps) a cada temperatura, além da entalpia, entropia e energia livre de Gibbs da reação

4.3 Ensaios de cristalização para recuperação do Mg^{2+} da solução sintética

Os ensaios de cristalização foram realizados em batelada no sistema descrito no item 4.1.4 com o intuito de avaliar a influência do tempo de residência, temperatura e pH da solução sintética na cristalização do magnésio.

4.3.1 Diagrama de blocos do processo

Os parâmetros investigados foram: temperatura, tempo de residência e pH da solução inicial. Para cada ensaio realizado, foram conduzidas as seguintes operações: cristalização, filtração, secagem, análise e caracterização dos produtos. O diagrama de blocos das etapas do procedimento experimental do processo de cristalização e técnicas de caracterização dos produtos está representado na Figura 27.

Figura 27-Diagrama de blocos das etapas procedimento experimental da cristalização.

4.3.2 Solução sintética de trabalho

Nesse estudo foi preparada uma solução sintética contendo íons magnésio e sulfato. Isso permitiu a avaliação e compreensão das condições ideais para a cristalização do magnésio sem a influência dos demais íons metálicos presentes no licor de lixiviação real.

Além disso, estudos como o realizado por Karidakis *et al.* (3) e Kay *et al.* (5) partem do princípio que os demais íons metálicos presentes na solução sintético do licor são removidos primeiramente, restando apenas uma solução final contendo apenas íons magnésio e sulfato.

Portanto, uma solução sintética baseada na concentração de magnésio de 8 g/L do licor real foi preparada utilizando-se $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ de grau analítico e água deionizada.

A solução original apresentou um pH de 5,7. O pH da solução foi ajustado em pH 2,0, acidez típica do licor real, adicionando-se gotas H_2SO_4 1M com o uso de um pHmetro a temperatura ambiente.

4.3.3 Influência do tempo de residência e temperatura

A solução sintética preparada foi colocada no reator e a temperatura foi mantida constante a 230 °C e agitação igual a 1000 rpm. Os ensaios foram realizados em sistema batelada com variação do tempo de residência de 1 a 5 horas. O mesmo foi realizado para as temperaturas 210 °C e 200 °C.

A escolha das temperaturas investigadas (230 °C, 210 °C e 200 °C) se deve ao fato de que a solubilidade do sulfato de magnésio é de 1 g/L nessa faixa de temperatura, logo, uma maior quantidade do sal será removido da solução.

Ao fim de cada tempo de batelada, a válvula de amostragem foi aberta cuidadosamente e a solução foi filtrada a vácuo. Foi aguardado o esfriamento do reator para poder abri-lo e os cristais foram coletados em um vidro de relógio.

Foram avaliados os seguintes parâmetros nessa etapa:

- Temperatura (°C): 230, 210 e 200;
- Tempo (horas): 1, 2, 3, 4, 5;

Parâmetros mantidos constantes nesse etapa:

- Volume (mL): 200;
- Agitação magnética (rpm): 1000
- pH: 2.

Os dados obtidos auxiliaram na determinação da taxa de crescimento e energia de ativação da cristalização para cada temperatura estudada.

4.3.4 Influência do pH da Solução Sintética

O tempo de residência e temperatura que apresentaram maior remoção de magnésio da solução no ensaio conforme apresentado no item 4.3.3 foi utilizado e mantido constante nos ensaios a seguir.

Para investigação do efeito do pH da solução sintética na quantidade de magnésio cristalizado, o pH da solução foi ajustado para 2 e 4 com adição de gotas de H_2SO_4 1M, enquanto gotas de uma solução de 20% MgO foram utilizadas para o ajuste de pH para 6, 8 e 10. Também foi feito um ensaio sem o ajuste do pH da solução, este permanecendo com pH igual a 5,7.

O pH das soluções iniciais foi ajustado com o uso de um pHmetro. A solução foi colocada no reator e a temperatura foi mantida constante a 230°C, agitação igual a 1000 rpm, tempo de residência de 5 horas.

Parâmetro avaliado nessa etapa:

- pH: 2, 4, 5,7, 6, 8, 10.

Parâmetros mantidos constantes nessa etapa:

- Temperaturas (°C): 230;

- Tempo (horas): 5;
- Volume (mL): 200;
- Agitação magnética (rpm): 1000.

4.4 Caracterização e análise dos produtos da cristalização

4.4.1 Solução residual

As soluções residuais obtidas após cada ensaio de cristalização foram analisadas por cromatografia de íons, para determinar a concentração de magnésio.

4.4.2 Cristais

4.4.2.1 Morfologia das partículas

A morfologia do produto foi analisada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dissipativa (EDS) da marca Phenom Pro X ELO.

4.4.2.2 Composição química do produto

A técnica de difração de raios-X (DRX) foi utilizada para identificar os materiais presentes no produto, objetivando a identificação de fases cristalinas presentes. O equipamento utilizado foi o Rigaku/Miniflex 2000.

As condições ópticas determinadas no DRX para realização da análise estão mostradas na Tabela 5. As condições de medição determinadas estão apresentadas na Tabela 6. O modo de varredura *Step* foi escolhido uma vez que esse modo apresenta maior precisão e na análise dos dados permite a realização do método de Rietveld, um método de refinamento de estrutura, utilizado para quantificar e caracterizar as fases presentes.

Tabela 5 - Condições ópticas determinadas para análise.

Método	Monocromatizador
Soller inc (graus)	5.0
HIS (mm)	10.00
SS (graus)	1.250
RS (mm)	0.3 mm
DS (graus)	1.250
Spoller rec (graus)	5

Tabela 6 - Condições de medição determinadas para análise.

Modo de escaneamento	Ângulo inicial (grau)	Ângulo final (grau)	Step (grau)	Tempo de duração (s)
<i>Step</i>	15	60	0,02	5

4.4.2.3 Análise Termogravimétrica

Os cristais do ensaio no qual foi cristalizado maior quantidade de magnésio foram submetidos a análise termogravimétrica acoplado a espectrometria de massa a fim de verificar a perda de massa e os gases liberados durante a análise.

A balança termogravimétrica utilizada foi da marca Netzsch modelo STA 449 F1 Júpiter. A amostra foi aquecida da temperatura ambiente até 1200 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min sob atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50ml/min.

A espectrometria de massa foi realizada no equipamento Netzsch, modelo QMS 403C Aëolos. Este equipamento trabalha acoplado a termo balança e indica os gases liberados durante a análise de termogravimetria.

4.4.2.4 Granulometria

A distribuição de tamanho de partículas do produto cristalino foi obtida com o uso de um agitador de peneiras da marca *a Bronzinox*, mostrado na Figura 28, com aberturas de 4000, 2000, 1000, 500, 250, 125, 75, 38 μm e com o fundo.

Figura 28- Agitador de peneiras utilizado para obtenção da granulometria dos cristais.

Primeiramente, foi feita a pesagem da amostra e de cada peneira individualmente em uma balança analítica. As peneiras foram posicionadas verticalmente de tal maneira que a de maior abertura encontrava-se no topo. A amostra foi colocada nas peneiras e iniciou-se a agitação por 15 minutos. Ao final, as peneiras com o material retido foram pesadas novamente.

Com os valores obtidos, calculou-se a percentagem acumulada de material em cada peneira para determinação do diâmetro médio das partículas obtidas com a variação da temperatura, tempo de residência e pH.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Incrustações

Nos ensaios realizados no corpo metálico do reator, houve incrustação total do produto no termopar, tubo de amostragem e paredes do recipiente do reator.

Enquanto que os ensaios realizados com o recipiente de Teflon não houve incrustação do produto no recipiente ou no tubo de amostragem revestido com Teflon. Portanto, estes foram facilmente coletados.

Todavia, houve incrustação do produto no termopar e na região do tubo de amostragem que não foi revestido, conforme mostrado na Figura 29. A parte revestida com Teflon ficou isenta de incrustação, confirmando a eficácia desse material em não aderir o produto.

Figura 29-Formação de incrustação na superfície do reator.

Os cristais incrustados foram raspados com uma espátula e coletados em um vidro relógio. Vale ressaltar que houve perda de massa do produto ao fazer essa transferência, além da perda de produto na conexão de aço, na qual a coleta foi inviável. A Figura 30 mostra a formação de uma camada grossa de produto incrustado dentro do tubo de amostragem.

Figura 30-Produto incrustado dentro do tubo de amostragem, na qual não foi possível ser coletado.

5.2 Curva de Solubilidade do MgSO_4 em água

A Figura 31 mostra a formação de cristais na metodologia empregada no perfil 1 da solubilidade do MgSO_4 .

Nota-se a formação de cristais na forma de agulha, formato típico de cristais de sulfato de magnésio heptahidratado, segundo Podder *et al.* (62).

Figura 31-Formação de cristais no tubo de ensaio observado na metodologia empregada no perfil 1 da solubilidade do MgSO_4 .

A Tabela 7 apresenta os valores da solubilidade obtidos pelo ensaio de solubilidade descrito no item 4.2.

Tabela 7-Dados da solubilidade em função da temperatura.

T (°C)	Solubilidade MgSO₄ (g/L)
32	615,4
37	629,6
39	642,9
45	655,2
47	666,7
49	677,4
56	687,5
60	697,0
65	705,9
70	696,8
80	677,4
90	655,2
100	629,6
110	580,8
120	535,7
130	501,1
140	455,1
150	400,7
160	322,9
170	196,5
180	145,2
190	57,1
200	13,8
210	6,7
220	4,5
230	3,7

Com os dados da solubilidade apresentados na Tabela 7, construiu-se a Figura 32, que mostra a curva de solubilidade do sulfato de magnésio em g/L obtida experimentalmente nesse estudo.

Figura 32-Curva de solubilidade obtida experimentalmente.

De maneira geral, o perfil apresentado pela curva de solubilidade obtida experimentalmente segue o mesmo dos apresentados no item 2.2.2.2, na qual a solubilidade aumenta até atingir aproximadamente 70 $^{\circ}\text{C}$ e depois o oposto ocorre e o aumento da temperatura diminui a solubilidade do sal, até atingir um mínimo de solubilidade de 5 g/L em torno de 220 $^{\circ}\text{C}$.

Com a finalidade de comparar os valores obtidos experimentalmente com a curva de solubilidade obtida pelas diferentes referências na literatura (5,6,43,61,62), obteve-se a Figura 33.

Figura 33-Curva de solubilidade do MgSO_4 em g/L obtido experimentalmente e encontrados na literatura (4,43,61,62).

Os dados obtidos por Podder *et al.* (62), são referentes a temperaturas entre 30-50 °C e mostraram semelhança aos dados obtidos experimentalmente no presente estudo, uma vez que foi utilizada a mesma metodologia. Os dados dos autores D'Ans (61) e Robson *et al.* (43) nessa faixa de temperatura indicam uma solubilidade menor, em torno de 500 g/L, enquanto que no presente estudo apresentou solubilidade em torno de 650 g/L. Isso pode ser devido às diferentes metodologias empregadas para cada estudo, conforme apresentadas no item 2.2.2.2. A curva do perfil 2, referente à diminuição da solubilidade com o aumento da temperatura, foi semelhante a curva dos demais autores.

As curvas obtidas no presente estudo e em 2001 são semelhantes pois, fez-se o uso de recursos mais avançados, no que se refere a equipamentos analíticos e técnicas que não eram disponíveis 80 anos atrás.

5.2.1 Cálculo do produto de solubilidade (Kps)

Para entender a termodinâmica do processo de cristalização/dissolução do sulfato de magnésio na faixa de temperatura estudada é preciso calcular a energia livre de Gibbs, entalpia e entropia da reação.

Deste modo, é preciso avaliar o produto de solubilidade a cada temperatura, uma vez que a influência da temperatura na solubilidade pode ser avaliada calculando-se o a entalpia da reação (79).

A reação de equilíbrio do sistema estudado é:

A Equação 7 foi utilizada para a obtenção do $\ln K_{\text{ps}}$. A Equação 11 foi utilizada para calcular o $\ln \gamma(\pm)$ e a Equação 9 para calcular $\ln a_{\text{w}}$.

As equações e os valores dos parâmetros utilizados para o cálculo do Kps foram baseados no trabalho de Steiger *et al.* (4). Os autores utilizaram a Equação 24 para parametrizar o modelo de interação de íons de Pitzer para o cálculo de coeficientes de atividade e atividades de água.

$$\begin{aligned} P(T) = & q_1 + q_2(1/T - 1/T_R) T_0 + q_3 \ln(T/T_R) \\ & + q_4(T - T_R)/T_0 + q_5(T^2 - T_R^2)/T_0^2 \\ & + q_6 \ln(T - T_0 - 225) \end{aligned} \quad \text{Equação 24}$$

Onde $T_0 = 1 \text{ K}$ e T_R é a temperatura de referência = 298,15 K.

Os parâmetros da Equação 24 descrevem a dependência da temperatura dos parâmetros de interação de íon para o MgSO_4 utilizados por Steiger *et al.* (4,87) e estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 8-Parâmetros da Equação 24 para a dependência da temperatura dos parâmetros de interação de íon do MgSO_4 utilizados por Steiger *et al.* (4,87).

P(T)		$\text{MgSO}_4 \text{ (aq)}$
$\beta^{(0)}$	q_1	1,84E-01
	q_2	4,85E+01
	q_3	0
	q_4	4,28E-03
	q_5	-4,90E-06
	q_6	0
$\beta^{(1)}$	q_1	3,10E+00
	q_2	-5,37E+04
	q_3	-3,85E+02
	q_4	8,57E-01
	q_5	-2,67E-04
	q_6	0
$\beta^{(2)}$	q_1	-5,20E+01
	q_2	1,78E+06
	q_3	1,25E+04
	q_4	-2,22E+01
	q_5	0
	q_6	0
C	q_1	8,90E-03
	q_2	-1,89E+02
	q_3	-1,21E+00
	q_4	1,82E-03
	q_5	0
	q_6	0
α_1		1,3
α_2		15

Os valores utilizados para a dependência da temperatura dos Kps do $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ são: $q_1 = -7,45 \times 10^{-2}$, $q_2 = -2,12 \times 10^4$, $q_3 = -1,17 \times 10^2$, $q_4 = 9,49 \times 10^{-2}$, $q_5 = 0$, $q_6 = 0$ e foram utilizados por Steiger *et al.* (4) também.

Para o cálculo do $\ln K_{ps}$ foram utilizadas as equações e parâmetros apresentados referentes ao MgSO_4 , que foram baseados no estudo de Steiger *et al.*, (4,87). Nesse mesmo estudo, os autores criaram e disponibilizaram uma macro desenvolvido no EXCEL (ANEXO I), que foi editada e utilizada no presente estudo para o cálculo dos valores de a_w , $\ln \gamma_{\pm}$, e $\ln K_{ps}$ para as temperaturas 503,15; 493,15; 483,15 e 473,15 K, cujos valores estão mostrados na Tabela 9.

Tabela 9-Valores de a_w , $\ln \gamma_{\pm}$ e $\ln K_{ps}$ calculados

T(°K)	m	a_w	$\ln \gamma_{\pm}$	$\ln K_{ps}$	Kps
503,15	0,03	0,99	-3,10	-12,78	$2,81 \times 10^{-6}$
493,15	0,04	0,99	-3,12	-12,24	$4,82 \times 10^{-6}$
483,15	0,06	0,99	-3,22	-11,69	$8,39 \times 10^{-6}$
473,15	0,12	0,99	-3,53	-11,12	$1,48 \times 10^{-5}$

Os valores de Kps mostrados na Tabela 9 indicam que o menor Kps foi referente a temperatura 230 °C e com a diminuição da temperatura o Kps aumenta. Isso se deve ao fato de que quanto maior o produto de solubilidade, maior a solubilidade do composto. Portanto, espera-se que a 230 °C há maior cristalização do $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, pois seu Kps é menor do que as demais temperaturas.

A variação da entalpia de dissolução pode ser determinada pela dependência linear de $\ln K_{ps}$ em função do inverso da temperatura (89) para as temperaturas 230, 210 e 200 °C utilizando-se a equação de Van't Hoff, Equação 23.

A Figura 34 mostra os valores obtidos para $\ln K_{ps}$ em função da temperatura recíproca para as temperaturas 230, 220, 210 e 200 °C.

Figura 34- $\ln K_{ps}$ versus $1/T$ para 230, 220, 210 e 200 °C.

De acordo com a Equação 23:

$$-\frac{\Delta H}{R} = 13164,63 \text{ e } \frac{\Delta S}{R} = -38,94$$

Logo, $\Delta H = -109,45 \text{ kJ/mol}$ e $\Delta S = -323,75 \text{ J/K.mol}$.

Os resultados mostram um valor negativo da entalpia de dissolução, indicando um processo exotérmico. Valores negativos de ΔH e ΔS indicam que a reação de dissolução do $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ em Mg^{2+} e SO_4^{2-} é espontânea somente em temperaturas baixas (54). A ocorrência da dissolução ou cristalização depende da concentração do composto em solução.

O sinal do valor de ΔG é o suficiente para informar se o processo de dissolução do $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ é espontâneo ou não a dada temperatura.

Para o cálculo do ΔG , a Equação 21 foi utilizada e os valores estão apresentados na Tabela 10.

Tabela 10-Valores de ΔG para cada $\ln K_{ps}$ calculado utilizando-se a Equação 20.

T (K)	$\ln K_{ps}$	ΔG (kJ/mol)
503,15	-12,78	53,46
493,15	-12,24	50,18
483,15	-11,69	46,96
473,15	-11,12	43,74

Os valores positivos da variação da energia livre de Gibbs indicam que a dissolução dos íons ocorre de forma não espontânea nas temperaturas estudadas. Portanto, na faixa de temperatura estudada não ocorre a dissolução dos íons e sim a cristalização do $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (54).

5.3 Ensaios de cristalização

Os produtos da cristalização a alta temperatura obtidos no presente estudo foram cristais na forma de um pó seco fino e branco, mostrado na Figura 35 e uma solução residual incolor ácida, mostrada na Figura 36. A solução foi analisada por cromatografia de íons para verificar a concentração residual de magnésio e os cristais por MEV-EDS, DRX, Agitador de Peneiras e Análise Termogravimétrica.

Vale ressaltar que os cristais somente ficaram retidos no recipiente de Teflon e não no filtro do sistema de filtração.

Figura 35-Aparência dos cristais formados nos ensaios de cristalização.

Figura 36-Solução residual obtida após filtração a vácuo.

5.3.1 Influência da temperatura e tempo de residência

Com base da concentração inicial e final de magnésio na solução obtidas pela análise de cromatografia de íons, foi possível calcular a porcentagem de magnésio cristalizado na solução utilizando a Equação 25.

$$\% \text{ Mg Cristalizado} = \frac{\text{Concentração inicial Mg} - \text{Concentração Final Mg}}{\text{Concentração inicial Mg}} * 100 \quad \text{Equação 25}$$

A Tabela 11 mostra os valores de magnésio na solução residual obtidos pela análise por cromatografia de íons e a porcentagem cristalizada calculada com a aplicação da Equação 25.

Tabela 11 - Resultados da solução após filtração a vácuo para as temperaturas de 230, 210 e 200 °C.

Temperatura (°C)	t (h)	% Mg cristalizado
230	0	0,00
	1	13,36
	2	30,76
	3	39,24
	4	41,01
	5	41,63
210	0	0,00
	1	7,52
	2	25,03
	3	28,90
	4	32,73
	5	33,38
200	0	0,00
	1	1,60
	2	11,72
	3	23,25
	4	24,55
	5	27,35

Com os valores apresentados na Tabela 11, obteve-se a Figura 37, que representa a porcentagem de magnésio cristalizado em função do tempo para as temperaturas 230, 210 e 200 °C em pH 2.

Figura 37 - Porcentagem de magnésio cristalizado em função do tempo para as temperaturas 230, 210 e 200 °C em pH 2.

É possível observar três regiões distintas na Figura 37: (a) região inicial onde a cristalização é iniciada, (b) período de crescimento, após aproximadamente 1 hora e (c) região estável, a partir de 4 horas, onde possivelmente não haverá maior porcentagem de crescimento cristalino, representado pelo patamar na Figura 37.

Na Figura 37, o patamar formado nas curvas das 3 temperaturas indica que não haverá mais produto cristalizado ao longo do tempo. Isso é comprovado nos difratogramas de DRX mostrados no item 5.4.2. Portanto, a quantidade máxima possível de produto cristalizado em pH 2 a 230, 210 e 200 °C é 3,6 g/L, 3,1 g/L e 2,5 g/L respectivamente.

Logo, em pH 2, somente 40% de magnésio pode ser cristalizado a 230 °C.

5.3.2 Cálculo da taxa de reação e da energia de ativação

A taxa de crescimento cristalino corresponde à formação de cristais em função do tempo da reação. O modelo de Avrami-Erofeev é um modelo que leva em consideração a taxa de nucleação e crescimento cristalino (77).

É possível considerar que o perfil das curvas de cristalização apresentadas na Figura 37 seguem o modelo de Avrami-Erofeev (92,93), representado pela Equação 26.

$$X = 1 - e^{-kt^n} \quad \text{Equação 26}$$

A Equação 26 pode ser escrita na forma logarítmica, representada pela Equação 27:

$$-\ln(1-X) = kt^n \quad \text{Equação 27}$$

Onde,

X= Fração cristalizada;

K = Taxa de velocidade constante;

n= Expoente de Avrami.

O expoente de Avrami corresponde à soma de duas constantes que representam os mecanismos de cristalização em termos de etapas no processo de cristalização e dimensionalidade do processo de crescimento (92).

Os valores da taxa de velocidade e expoente de Avrami para cada temperatura estudada são obtidos pelo logaritmo da Equação 27, resultando na Equação 28.

$$\ln[-\ln(1-X)] = \ln(k) + n\ln(t) \quad \text{Equação 28}$$

A curva de $\ln[-\ln(1-X)]$ em função de $\ln(t)$ deve resultar em uma reta na qual o coeficiente angular da reta é o valor de n e o coeficiente linear o valor de k .

A Figura 38 mostra as retas obtidas para cada temperatura aplicando-se a Equação 28 aos dados obtidos no item 4.3.1.

Figura 38-Aplicação do modelo de Avrami aos resultados da cristalização para as temperaturas 230, 210 e 200 °C a pH 2.

A Tabela 12 mostra os valores de n , k e R^2 obtidos pela equação da reta ilustrada na Figura 38 para cada temperatura.

Tabela 12-Valores obtidos pela equação da reta através da Equação de Avrami.

T (°C)	n	k (1/h)	R ²
230	0,51	0,30	0,97
210	1,08	0,08	0,95
200	1,96	0,02	0,94

Os valores do coeficiente de determinação (R^2) iguais 0,97, 0,95 e 0,94 para as temperaturas de 230, 210 e 200 °C, respectivamente, indicam que os dados do estudo seguem o modelo de Avrami.

Valores de n iguais a 1 e 2 e 3 estão associados ao crescimento 1-dimensional, 2-dimensional e 3-dimensional respectivamente (93,94). O expoente de Avrami igual a

1 para as temperaturas 230 e 210 °C sugerem que o crescimento dos cristais é unidimensional, ou seja, o crescimento é realizado ao longo de uma direção. Enquanto que para a temperatura de 200 °C o crescimento seria 2-dimensional, sugerindo um crescimento no formato de disco. Essas formas foram observados nas imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura apresentadas no item 5.4.1.

A maior taxa de velocidade foi referente ao ensaio a 230 °C com um valor de 0,30 h⁻¹ e a menor taxa de 0,02 h⁻¹ para o ensaio realizado a 200 °C. Isso se deve ao fato de que na maior temperatura ocorreu a maior supersaturação. De acordo com a Equação 3, a supersaturação é dada pela razão da concentração da solução e a concentração no equilíbrio, portanto para as temperaturas 230, 210 e 200 °C a supersaturação é igual a 1,64, 1,29 e 1,17 respectivamente.

Energia de ativação (Ea)

Svante August Arrhenius no final do ano 1800 sugeriu que a constante k varia com a temperatura do sistema de acordo com a Equação 29 (95). Essa equação, conhecida com a *Equação de Arrhenius* relaciona a constante de velocidade da reação com a temperatura.

$$k = A * e^{-Ea/RT} \quad \text{Equação 29}$$

Onde,

k= taxa constante de velocidade (t⁻¹);

A= constante pré-exponencial (m⁻¹);

Ea= energia de ativação (kJ/mol);

R= Constante dos gases (J/mol.K);

T= temperatura (K).

A linearização da Equação 29 resulta na Equação 30 e apresenta a forma de uma reta $y = mx + b$.

$$\ln k = \ln A - \frac{Ea}{R} * \frac{1}{T} \quad \text{Equação 30}$$

A Figura 39 mostra $\ln k$ (valores presentes na Tabela 12) em função da temperatura recíproca ($1/T$). Traçando a equação da reta pelos pontos, a energia de ativação e a constante pré-exponencial para o crescimento cristalino podem ser determinadas.

Figura 39- $\ln k$ em função do inverso da temperatura em Kelvin.

De acordo com a Equação 30:

$$-\frac{E_a}{R} = -20789 \quad \text{e} \quad \ln A = 40,2$$

Portanto, para $R = 8,314 \text{ J/mol.K}$, a energia de ativação é 172 kJ/mol (41 kcal/mol). Energia de ativação maior que 10 kcal/mol caracteriza uma reação quimicamente controlada (96).

5.3.3 Influência do pH

As reações que governam a dissolução de sulfato de magnésio em água são:

A Reação 1 representa a dissolução do sal em água e as Reações 2 e 3 representam a produção de HSO_4^- . O sulfato liberado na Reação 1 reage com a água e com o H^+ resultando na formação do íon hidrogenossulfato, responsável por acidificar a solução após a cristalização. Por isso, independente do pH inicial da solução, as soluções residuais apresentaram acidez, como pode ser visto pela Tabela 13.

A Tabela 13 também apresenta a porcentagem de magnésio que foi cristalizado em função do pH inicial da solução. Vale ressaltar que nesse ensaio o tempo de residência e temperatura foram mantidos constantes a 5 horas e 230 °C, respectivamente. Gotas de H_2SO_4 1M foram adicionadas à solução para acidificar a solução e uma solução de 20% MgO foi utilizada para alcalinizar a solução.

Tabela 13- Porcentagem de Mg^{+2} cristalização em função do pH inicial da solução.

pH solução-mãe ajustado	pH solução residual após cristalização	% Mg Cristalizado
2	1,91	41,63
4	2,96	35,39
5,7	3,41	80,55
6	3,50	70,93
8	3,83	28,02
10	3,91	3,92

Como pode ser visto pela Tabela 13, a solução após a filtração de todos os ensaios apresentou acidez e foi incolor. Isso é devido a formação do íon hidrogenossulfato, conforme indicado nas Reações 1, 2 e 3.

A maior remoção de magnésio da solução foi referente ao ensaio em pH 5,7, com 80% de magnésio cristalizado e em pH 6 com 70,93%. Em pH 2 cerca de 40% de magnésio foi cristalizado.

De maneira geral, em pH abaixo de 4 e acima de 6 não favoreceram a remoção do magnésio da solução. Isso pode ser explicado com a força iônica da solução, que influencia a solubilidade de sais (97). A força iônica mede a concentração de íons na solução, logo, quanto mais íons presentes na solução, maior a força iônica.

Utilizando-se o modelo de Pitzer, foi possível obter a atividade do sal em pH distintos e por meio da Equação 12, apresentada no item 2.3.3 foi possível obter a força iônica. A Tabela 14 apresenta os valores do coeficiente médio de atividade, atividade e força iônica do sal em pH distintos.

Tabela 14- Valores do coeficiente de atividade, atividade e força iônica.

pH	Coef. de atividade média ($\gamma_{\pm}$)	Atividade (a)	Força iônica (mol/L)
2	0,012	5,23E-06	0,38
4	0,011	5,37E-06	0,42
5,7	0,028	3,33E-06	0,13
6	0,021	4,04E-06	0,19
8	0,010	5,75E-06	0,47
10	0,008	6,28E-06	0,63

Observa-se pela Tabela 14 que a força iônica apresenta um menor valor em pH 5,7 e 6, onde ocorreu a maior cristalização do sal. Enquanto que em pH abaixo de 4 e maior que 6 apresentaram maiores valores de força iônica e apresentaram menor cristalização. Isso sugere que, com a adição de H_2SO_4 e MgO para ajustar o pH, mais desses reagentes foram adicionados, aumentando a concentração de íons presentes na solução e consequentemente aumentando a força iônica da solução.

Considerando um íon em particular de Mg^{2+} e SO_4^{2-} na solução, quando H_2SO_4 é adicionado, o íon Mg^{2+} fica rodeado por excesso de íons SO_4^{2-} na solução e também por íons Mg^{2+} . Porém, haverá mais ânions do que cátions ao redor de um cátion, uma vez

que cargas opostas se atraem. Segundo Harris (97), essa interação cria uma região de carga negativa ao redor de um cátion, sendo o oposto ocorrendo para ânions, denominada de *atmosfera iônica*, conforme mostrado na Figura 40.

Figura 40-Um cátion e um ânion em solução rodeado por uma atmosfera iônica, representado por uma nuvem esférica de carga positiva e negativa. (Adaptado de (97)).

A atmosfera iônica é responsável por reduzir a atração entre os íons, uma vez que o cátion com a atmosfera negativa possui uma carga positiva menor que o cátion sem a atmosfera, o mesmo valendo para o ânion. Portanto, a atração entre o cátion e ânion com a atmosfera é menor do que o cátion e ânion sem a atmosfera. Se os íons são menos atraídos uns aos outros, há uma menor tendência de eles se juntarem. Isso significa que a solubilidade do sal aumenta, ou seja, sua precipitação é reduzida.

Portanto, quanto maior a força iônica maior será a carga na atmosfera iônica, e conseqüentemente menor será a interação entre os íons de carga oposta. Se os íons não interagem eles permanecem em solução e não cristalizam.

5.4 Caracterização do Cristal

5.4.1 Morfologia

A fim de verificar a influência da temperatura, tempo de residência e pH na morfologia dos cristais formados, os mesmos foram analisados por Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS).

Vale ressaltar que a análise realizada em MEV teve como finalidade a observação da morfologia do material cristalizado, enquanto o EDS foi aplicado apenas com objetivo de identificar qualitativamente os elementos presentes.

As Figuras 41 a 43 apresentam as imagens obtidas por MEV-EDS para os cristais formados nas temperaturas 230 °C, 210 °C e 200 °C em pH 2 e 5 horas de tempo de residência.

Figura 41- Imagem obtida por MEV-EDS dos cristais formados em pH 2, tempo de residência de 5 horas a 230 °C

Figura 42-Imagem obtida por MEV-EDS dos cristais formados em pH 2, tempo de residência de 5 horas a 210 °C.

Figura 43-Imagem obtida por MEV-EDS dos cristais formados em pH 2, tempo de residência de 5 horas a 200 °C.

É possível notar pelas Figuras 41 a 43 a formação de cristais de tamanho aproximado de 100 μm de formatos distintos. A 230 $^{\circ}\text{C}$ (Figura 41) pode-se dizer que os cristais formados possuem morfologia alongada, a 210 $^{\circ}\text{C}$ (Figura 42) e a 200 $^{\circ}\text{C}$ (Figura 43) formato esférico.

A análise EDS presente na Figura 41 a 43 mostrou três picos referentes a Mg, O e S. Isso indica que de fato o material formado é constituído por sulfato de magnésio. Vale ressaltar que o espectro EDS não permite diferenciar se efetivamente há diferença de composição entre os cristais, no que se refere a sua hidratação.

As Figuras 44 a 47 apresentam as imagens obtidas por MEV-EDS para os cristais formados em tempos de residência de 2, 3, 4 e 5 horas em pH 2 a 230 $^{\circ}\text{C}$.

Figura 44-Imagem obtida por MEV-EDS dos cristais formados em pH 2, 230 $^{\circ}\text{C}$ e tempo de residência de 5 horas.

Figura 45-Imagem obtida por MEV-EDS dos cristais formados em pH 2, 230 °C e tempo de residência de 4 horas.

Figura 46-Imagem obtida por MEV-EDS dos cristais formados em pH 2, 230 °C e tempo de residência de 3 horas.

Figura 47-Imagem obtida por MEV-EDS dos cristais formados em pH 2, 230 °C e tempo de residência de 2 horas.

A Figura 47, referente aos cristais formados em 2 horas de tempo de residência, mostra os cristais em seus estágios iniciais da cristalização, correspondendo ao período de nucleação, conforme apresentadas na Figura 37. Nota-se a formação de aglomerados de cristais. Isso pode ser devido ao crescimento incompleto dos cristais com 2 horas de residência.

Com 3 horas de tempo de residência, a imagem apresentada pela Figura 46 mostra alguns aglomerados e pequenos cristais finos irregulares fragmentados. Também é possível verificar a formação de cristais de formato alongados (circulados na Figura 46), conforme foi visto em tempos de residência de 4 e 5 horas..

Na Figura 45, referente a 4 horas de tempo de residência, é possível notar a presença de cristais de dois formatos distintos: alongado retangular e esférico.

Em 4 e 5 horas de tempo de residência, o formato retangular torna-se mais evidente, e cristais de formato esférico estão presentes em menor quantidade e há maior presença de cristais de tamanho de 100 μm .

O formato de retangular alongado foi detectado em 3 horas de tempo de residência e foi se tornando mais evidente com o aumento do tempo, sendo em 5 horas somente esse formato é observado. Isso sugere que esse formato é estável.

Com o aumento do tempo de residência, há a formação de cristais alongados e essa forma é a única que permanece em 5 horas de residência. Isso pode ser devido a dissolução das formas esféricas que são instáveis.

A análise EDS nas Figuras 44 a 47 mostram 3 picos para todos os tempos de residência, referentes a Oxigênio, Enxofre e Magnésio.

As Figuras 48 a 52 apresentam as imagens obtidas por MEV-EDS para os cristais formados em pH alcalino e ácido a 230 $^{\circ}\text{C}$ e 5 horas de tempo de residência.

Figura 48-Imagem obtida por MEV-EDS dos cristais formados a 230 $^{\circ}\text{C}$ e tempo de residência de 5 horas em pH 4.

Figura 49-Imagem obtida por MEV-EDS dos cristais formados a 230 °C e tempo de residência de 5 horas em pH 5,7.

Figura 50-Imagem obtida por MEV-EDS dos cristais formados a 230 °C e tempo de residência de 5 horas em pH 6.

Figura 51-Imagem obtida por MEV-EDS dos cristais formados a 230 °C e tempo de residência de 5 horas em pH 8.

Figura 52-Imagem obtida por MEV-EDS dos cristais formados a 230 °C e tempo de residência de 5 horas em pH 10.

Os cristais formados em pH distintos, mostrados nas Figuras 48 a 52, apresentaram uma morfologia esférica, com exceção do pH 2, que apresentou morfologia retangular. Essas formas foram previstas no modelo de Avrami. Todavia, todas as amostras apresentaram formato irregular, indicando um crescimento não homogêneo.

De acordo com Hawthorne *et al* (98), a estrutura cristalina da sulfato de magnésio monohidratado formado naturalmente em depósitos minerais é denominada monoclinico, que é um formato retangular e foi observada em pH 2.

Segundo Kay *et al* (4) a morfologia do sulfato de magnésio monohidratado obtido por meio da cristalização a alta temperatura é esférica de tamanho entre 20 e 150 μm .

5.4.2 Difração de raios-X

Para identificação das fases que compõe o produto cristalino, os cristais foram analisados por difração de raios-X (DRX).

As 53 e 54 ilustram os espectros de difração de raios-X para os cristais formados com a variação do pH e variação do tempo de residência e temperatura da solução sintética, respectivamente.

Figura 53 -Espectros de difração de raios-X dos cristais em pH 2, 4, 5,7, 6, 8, e 10.

Figura 54 - Espectros de difração de raios-X dos cristais formados em 2, 3, 4 e 5 horas de residência a 230 °C e 5 horas a 210 e 200 °C.

Como pode ser visto pelas Figuras 53 e 54, os picos característicos do sulfato de magnésio monohidratado estão presentes em todos os espectros obtidos com a variação da temperatura, tempo de residência e pH. Todavia, as amostras com a variação do tempo de residência e a amostra de pH 10 apresentaram picos referentes a forma hexahidratada e monohidratada.

A forma hexahidratada, presente nos ensaio com a variação do tempo de residência, pode ter sido formada durante o aumento da temperatura dentro reator até atingir 230 °C. Logo, a solução encontrava-se na faixa de estabilidade do hepta e hexa hidratado, ocorrendo sua formação, mas em 5 horas de residência essas formas mais

hidratadas não estão presentes uma vez que não são estáveis a 230 °C, e, portanto, dissolvem na solução.

Em pH10 foi adicionado maiores quantidades de MgO em comparação com as demais soluções alcalinas preparadas logo, há uma maior quantidade de íons OH^- na solução, alterando o equilíbrio e consequentemente a composição do cristal após 5 horas de tempo de residência.

Em pH 2, é possível notar a baixa intensidade dos picos, sugerindo a formação de um material amorfo, conforme foi visto nas imagens obtidas por MEV na Figura 47.

Foi realizado o refinamento de Rietveld, método de refinamento de estrutura utilizado para quantificar e caracterizar as fases presentes, nos resultados obtidos por difração de raios-X, e estão apresentados na Tabela 15.

Tabela 15 - Resultados dos ensaios de difração de raios-x.

Temperatura (°C)	Tempo (h)	pH	Picos Identificados	Refinamento de Rietveld	
				MgSO ₄ .H ₂ O	MgSO ₄ .6H ₂ O
230	2	2	MgSO ₄ .H ₂ O, MgSO ₄ .6H ₂ O	86	14
	3		MgSO ₄ .H ₂ O, MgSO ₄ .6H ₂ O	91	9
	4		MgSO ₄ .H ₂ O, MgSO ₄ .6H ₂ O	95	5
	5		MgSO ₄ .H ₂ O	100	-
	5	4	MgSO ₄ .H ₂ O	100	-
		5,7	MgSO ₄ .H ₂ O	100	-
		6	MgSO ₄ .H ₂ O	100	-
		8	MgSO ₄ .H ₂ O	100	-
		10	MgSO ₄ .H ₂ O, MgSO ₄ .6H ₂ O	84	16
210	5	2	MgSO ₄ .H ₂ O	100	-
200	5	2	MgSO ₄ .H ₂ O	100	-

De forma geral, a análise quantitativa dos cristais, realizado com o refinamento de Rietveld, mostra que os cristais são constituídos principalmente por MgSO₄.H₂O.

Os picos apresentados nos ensaios em pH 2 com variação do tempo de residência mostrou produtos formados por MgSO₄.H₂O e MgSO₄.6H₂O, exceto no tempo de 5 horas, cujos picos são referentes a forma monohidratada. Foi verificado a presença de 14%, 9% e 5% da forma hexahidratada em 2, 3 e 4 horas de residência,

respectivamente. Isso indica que com o aumento do tempo de residência, a forma hexahidratada desaparece, sugerindo que em 5 horas de tempo de residência o equilíbrio foi atingido e o produto formado é constituído por somente o monohidratado.

Para as amostras obtidas em pH 2 a 210 e 200 °C os picos mostrados na Figura 54 são referentes a somente sulfato de magnésio monohidratado e o refinamento de Rietveld, mostrado na Tabela 15 comprovou a presença de 100% de $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Para os ensaios com o tempo de residência fixo a 5 horas e com variação do pH, o refinamento de Rietveld indicou a presença de 100% de sulfato de magnésio monohidratado na amostra para os ensaios realizados em pH 2, 4, 5,7, 6 e 8 em 5 horas de tempo de residência. Enquanto que em pH 10 em 5 horas de tempo de residência, foi formado um produto constituído de 16% de sulfato de magnésio hexahidratado.

5.4.3 Análise granulométrica

As Figuras 55 a 57 apresentam o resultado da análise granulométrica realizado no agitador de peneiras dos cristais formados a partir da variação da temperatura, tempo de residência e pH da solução inicial.

Figura 55-Análise granulométrica dos cristais formados em 5 horas de residência em pH 2 à 230, 210 e 200 °C.

O $D_{(50)}$ corresponde ao tamanho médio das partículas. É possível observar pela Figura 55 que o $D_{(50)}$ que o tamanho médio das partículas das amostras obtidas na temperaturas 230°C, 210°C e 200°C foi 0,056 mm, 0,078 mm e 0,045 mm, respectivamente. Isso indica que, de forma geral, os cristais formados a 210°C possuíam maior tamanho comparado com os cristais formados a 230 e 200°C. Isso pode ser observado na morfologia dos cristais obtidos por MEV apresentados nas Figuras 41 a 43.

Figura 56- Análise granulométrica dos cristais formados a 230 °C em pH 2 a 5, 4, 3 e 2 horas de tempo de residência.

É possível observar pela Figura 56 que o $D_{(50)}$ das amostras em 2, 3, 4 e 5 horas de tempo de residência é 0,5, 0,038, 0,055, 0,056 mm respectivamente. Com exceção da amostra obtida à 2 horas, a granulometria aumentou com o aumento do tempo de residência. Isso sugere que conforme o aumento do tempo de residência há maior crescimento cristalino e, portanto, os cristais aumentam de tamanho.

Isso pode ser observado na morfologia dos cristais obtidos por MEV apresentados nas Figuras 44 a 47, com o aumento do tempo de residência há a formação de cristais maiores, com exceção de 2 horas, que é observado uma aglomeração de cristais, sugerindo a formação de um material amorfo.

Figura 57-Análise granulométrica dos cristais formados a 230 °C em 5 horas de tempo de residência com variação do pH inicial da solução.

A Figura 57 apresenta a granulometria das amostras nas quais o pH foi variado, e é possível observar que o $D_{(50)}$ das amostras em pH 2, 4, 5,7, 6, 8 e 10 foi de 0,056, 0,09, 0,063, 0,065, 0,050, 0,078 mm, respectivamente. De maneira geral, o $D_{(50)}$ foi maior para soluções ácidas do que em meio alcalino, sendo que em pH 6 e 5,7 foi semelhante.

5.4.4 Análise termogravimétrica

Segundo Hildenbrand *et al.* (99), a decomposição térmica do sulfato de magnésio hidratado consiste primeiramente na desidratação do mesmo que ocorre em torno de 100 °C onde MgSO_4 é formado (Reação 1). Em aproximadamente 1100 °C, inicia-se a decomposição do MgSO_4 e SO_3 na forma gasosa é desprendido do sal anidro, resultando em sua liberação, e MgO na forma sólida (Reação 2).

A 1100 °C SO_3 não é estável, logo é formado SO_2 e O_2 , como pode ser visto pela Reação 3.

A Figura 58 mostra as curvas obtidas pela análise termogravimétrica acoplada ao espectrômetro de massa para os cristais obtidos a 230 °C, pH 5,7 em 5 horas de tempo de residência. A maior porcentagem de cristalização foi obtida nessas condições. As curvas referentes a perda de massa e liberação dos gases: vapor, SO_2 estão destacadas na Figura 58.

Como pode ser visto na Figura 58, em relação a curva referente obtida pelo TGA (curva preta) há uma perda de massa em torno de 100°C, possivelmente indicando remoção de água do sal hidratado resultando na formação da forma anidra. Entre 100°C e aproximadamente 900 °C não há alteração na massa, permanecendo constante e, logo após 1000 °C, a massa diminui bruscamente devido à decomposição de 70% do sal, conforme mostrado pela Figura 58. Isso sugere que restaram 30% da massa total do sal, referente a $\text{MgO}(\text{s})$.

Figura 58-Análise termogravimétrica acoplado ao espectrômetro de massa para os cristais obtidos a 230 °C, pH 5,7 em 5 horas de residência.

Observando a Figura 58, torna-se claro que a decomposição térmica do sal é completa a 1100 °C e à medida que a temperatura continua a aumentar até 1200 °C, a massa permanece constante novamente, indicando que a decomposição foi de fato completada a 1110 °C. O tempo total de decomposição foi de 2 horas.

Portanto, as duas perdas de massa são devidas a desidratação e decomposição e cada uma ocorre em apenas um único passo a uma certa temperatura. Observa-se que a diminuição em massa da decomposição é muito mais acentuada do que a desidratação, pois o sal inicial contém apenas uma água de hidratação. Estes resultados são semelhantes aos encontrados por Scheidema *et al.* (30).

O analisador termogravimétrico foi acoplado a um espectrômetro de massa para investigar a relação de perda em massa de sulfato de magnésio monohidratado com sua decomposição em SO_2 e MgO .

Como pode ser visto na Figura 58, a curva que representa SO_2 mostra a evolução desse gás com o aumento de temperatura. A curva tem seu pico mais alto em torno de 1100 °C correspondendo à liberação de SO_2 , a mesma temperatura de decomposição de MgSO_4 como pode ser visto pela curva TG.

À medida que a temperatura aumenta, a corrente de íons de SO_2 diminui imediatamente indicando que todo o SO_2 foi liberado quando a decomposição de MgSO_4 foi finalizada.

Para a curva que representa a água, apenas uma pequena diminuição pode ser observada. Isso pode ser devido ao fato de que o produto continha apenas uma molécula de hidratação, portanto, um sinal de menor pico foi observado.

6. CONCLUSÕES

A partir dos resultados apresentados pode-se concluir que:

- A tecnologia da cristalização a alta temperatura permite a remoção de magnésio da solução na forma de um sulfato hidratado.
- Nos ensaios de cristalização, foi possível verificar que o sistema foi estabilizado em 5 horas de tempo de residência, indicando que não haverá mais crescimento cristalino em tempos de residência maiores que 5 horas. A maior cristalização do magnésio (80%) foi referente a 230 °C, 5 horas de tempo de residência em pH 5,7.
- A partir dos resultados obtidos por MEV-EDS, foi possível verificar que a morfologia dos cristais obtidos a 230 °C apresentou formato retangular e a 210 e 200 °C formato esférico. Com o aumento do tempo de residência o formato retangular das amostras torna-se mais evidente. Os cristais formados em pH distintos apresentaram uma morfologia esférica, com exceção do pH 2, que apresentou morfologia retangular.
- Os difratogramas obtidos pela análise por DRX indicaram que foi obtido um produto constituído majoritariamente por sulfato de magnésio monohidratado.
- Com a variação da temperatura há variação da distribuição dos cristais, sendo que a 210 °C apresentaram maior granulometria do que a 230 e 200 °C. Com o aumento do tempo de residência a granulometria das amostras aumentou e, para meio ácido foi maior do que para meio alcalino.
- O resultado obtido pelo analisador termogravimétrico acoplado a um espectrômetro de massa confirmou que o cristal formado em pH 5,7 a 230 °C no tempo de residência de 5 horas era o monohidratado, uma vez que a perda de massa na

etapa de desidratação foi de cerca de 10% da amostra. Os produtos da decomposição são SO_2 e MgO .

- Foi possível construir a curva de solubilidade do sulfato de magnésio na faixa de 30 até 230 °C e com a aplicação do modelo de interação de Pitzer foi obtido valores de K_{ps} a alta temperatura.

REFERÊNCIAS

- 1 Mudd, G.M. Global trends and environmental issues in nickel mining: Sulfides versus laterites. **Ore Geology Reviews**, v. 38, n. 1–2, p. 9–26, 2010.
- 2 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**, v. 22, n. 14, p. 1181–1192, 2009.
- 3 Karidakis, T.; Agatzini-Leonardou, S.; Neou-Syngouna, P. Removal of magnesium from nickel laterite leach liquors by chemical precipitation using calcium hydroxide and the potential use of the precipitate as a filler material. **Hydrometallurgy**, v. 76, n. 1–2, p. 105–114, 2005.
- 4 Steiger, M.; Linnow, K.; Ehrhardt, D.; Rohde, M. Decomposition reactions of magnesium sulfate hydrates and phase equilibria in the $\text{MgSO}_4\text{--H}_2\text{O}$ and $\text{Na}^+\text{--Mg}^{2+}\text{--Cl}^-\text{--SO}_4^{2-}\text{--H}_2\text{O}$ systems with implications for Mars. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 75, n. 12, p. 3600–3626, 2011.
5. **American Metal Climax Inc.** Kay, H. Treatment of nickelliferous oxidic materials for the recovery of nickel values. US 3,466,144. 9 setembro 1969.
6. **Vale S.A.** Pereira, C.A.; Guimaraes, H.F.; Tude, L.A.J.; Freitas, R.L.; Berni, V.T. Magnesium Recycling and Sulphur Recovery in the Leaching of Lateritic Nickel Ores. US 8,470,272 B2, 25 junho 2013.
- 7 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**, v. 167, p. 27–34, 2017.
- 8 Socorro, C.S. **Departamento Nacional de Produção Mineral**, n. 62, p. 258-273, 2009.

- 9 Nakajima, K.; Nansai, K.; Matsubae, K.; Tomita, M.; Takayanai, W.; Nagasaka, T. Global land-use change hidden behind nickel consumption. **Science of the Total Environment**, v. 586, p. 730–737, 2017.
- 10 Coman, V.; Robotin, B.; Ilea, P. Nickel recovery/removal from industrial wastes: A review. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 73, p. 229–238, 2013.
- 11 Zhai, Y.C.; Mu, W.N.; Liu, Y.; Xu, Q. A green process for recovering nickel from nickeliferous laterite ores. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 20, n.1, p. s65–s70, 2010.
- 12 Butt, C.R.M.; Cluzel, D. Nickel laterite ore deposits: Weathered serpentinites. **Elements**, v. 9, n. 2, p. 123–128, 2013.
- 13 Crundwell, F.K.; Moats, M.S.; Ramachandran, V.; Robinson, T.; Davenport, W. G. **Extractive Metallurgy of Nickel, Cobalt and Platinum Group Metals**, Elsevier Ltd., 2011. Capítulo 1.
- 14 Pickles, C.A. Drying kinetics of nickeliferous limonitic laterite ores. **Minerals Engineering**, v. 16, n. 12, p. 1327–1338, 2003.
- 15 Huang, H.; Xiao, D.; Pang, R.; Han, C.; Ding, L. Simultaneous removal of nutrients from simulated swine wastewater by adsorption of modified zeolite combined with struvite crystallization. **Chemical Engineering Journal**, v. 256, p. 431–438, 2014.
- 16 Gao, J.; Zhang, M.; Guo, M. Innovative methodology for comprehensive utilization of saprolite laterite ore: Recovery of metal-doped nickel ferrite and magnesium hydroxide. **Hydrometallurgy**, v. 158, p. 27–34, 2015.
- 17 USGS Minerals Information. **Mineral Commodity Summaries 2017**. Disponível em <<https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/2017/mcs2017.pdf>>. Acesso em: 05 fev. 2017.
- 18 Dalvi, A.D.; Bacon, W.G.; Osborne, R.C. The Past and the Future of Nickel Laterites. **PDAC 2004 International Convention**, p. 1–27, 2004.

- 19 Gupta, C.K. **Chemical Metallurgy Principles and Practice**, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003. p. 373, 462-477, 487, 4911-495.
- 20 Friedrich, B., Stopic, S.; Anastasijevic, N. Kinetics of High Pressure Leaching of Nickel Lateritic Ores. **Pressure Hydrometallurgy - 34th Annual Hydrometallurgy Meeting**, Alberta, Canada: 2004, p. 247–258.
- 21 Elshkaki, A.; Reck, B.K.; Graedel, T.E. Anthropogenic nickel supply, demand, and associated energy and water use. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 125, p. 300–307, 2017.
- 22 Gao, J.M.; Yan, Z.K.; Liu, J.; Zhang, M.; Guo, M. A novel hydrometallurgical approach to recover valuable metals from laterite ore. **Hydrometallurgy**, v. 150, p. 161–166, 2014.
- 23 Kursunoglu, S.; Ichlas, Z.T.; Kaya, M. Solvent extraction process for the recovery of nickel and cobalt from Caldag laterite leach solution: The first bench scale study. **Hydrometallurgy**, v. 169, p. 135–141, 2017.
- 24 Xu, Y.; Xie, Y.; Liu, J.; Yan, L.; Yank, R. Enrichment of valuable metals from the sulfuric acid leach liquors of nickeliferous oxide ores. **Hydrometallurgy**, v. 95, n. 1, p. 28–32, 2009.
- 25 Mendes, F.D.; Martins, A.H. Selective nickel and cobalt uptake from pressure sulfuric acid leach solutions using column resin sorption. **International Journal of Mineral Processing**, v. 77, n. 1, p. 53–63, 2005.
- 26 Falagán, C.; Grail, B.M.; Johnson, D.B. New approaches for extracting and recovering metals from mine tailings. **Minerals Engineering**, v. 106, p. 71–78, 2017.
- 27 Lèbre, É.; Corder, G.D.; Golev, A. Sustainable practices in the management of mining waste: A focus on the mineral resource. **Minerals Engineering**, v. 107, p. 34–42, 2016.

- 28 Tsakiridis, P.E.; Agatzini-Leonardou, S. Solvent extraction of aluminium in the presence of cobalt, nickel and magnesium from sulphate solutions by Cyanex 272. **Hydrometallurgy**, v. 80, n. 1, p. 90–97, 2005.
- 29 Zhang, W.; Cheng, C.Y.; Pranolo, Y. Investigation of methods for removal and recovery of manganese in hydrometallurgical processes. **Hydrometallurgy**, v. 101, n. 1–2, p. 58–63, 2010.
- 30 Scheidema, M.N.; Taskinen, P. Decomposition thermodynamics of magnesium sulfate. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 50, n. 16, p. 9550–9556, 2011.
- 31 Peterson, R.C. Cranswickite $\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, a new mineral from Calingasta, Argentina. **American Mineralogist**, v. 96, n. 5–6, p. 869–877, 2011.
- 32 Chou, I.M.; Seal, R.R. Magnesium and calcium sulfate stabilities and the water budget of Mars. **Journal of Geophysical Research**, v. 112, n. 11, p. 1–10, 2007.
- 33 Grevel, K.-D.; Majzlan, J.; Benisek, A.; Dachs, E.; Steiger, M.; Fortes, A.D.; Marler, B. Experimentally Determined Standard Thermodynamic Properties of Synthetic $\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Starkeyite) and $\text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: A Revised Internally Consistent Thermodynamic Data Set for Magnesium Sulfate Hydrates. **Astrobiology**, v. 12, n. 11, p. 1042–1054, 2012.
- 34 Genceli, F.E.; Lutz, M.; Spek, A.L.; Witkamp, G.J. Crystallization and characterization of a new magnesium sulfate hydrate $\text{MgSO}_4 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$. **Crystal Growth and Design**, v. 7, n. 12, p. 2460–2466, 2007.
- 35 Pillay, V.; Gärtner, R.S.; Himawan, C.; Seckler, M.M.; Lewis, A.E.; Witkamp, G.J. $\text{MgSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ system at eutectic conditions and thermodynamic solubility products of $\text{MgSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ and $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}(\text{s})$. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 50, n. 2, p. 551–555, 2005.
- 36 Chipera, S.J.; Vaniman, D.T. Experimental stability of magnesium sulfate hydrates that may be present on Mars. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 71, n. 1, p. 241–250, 2007.

- 37 Chipera, S.; Vaniman, D.T.; Carey, J.W. Dehydration and metastable states of Mg-sulfate hydrates that may be present on Mars. **Lunar and Planetary Science XXXVII**, v.1, p. 1457–1458, 2006.
- 38 Cheng, S.Z.D. Concepts of Metastable States. **Phase Transitions in Polymers**, 2008, p. 61–76.
- 39 Keller, A.; Cheng, S.Z.D. The role of metastability in polymer phase transitions. **Polymer**, v. 39, n. 19, p. 4461–4487, 1998.
- 40 Emons, H.H.; Ziegenbalg, G.; Naumann, R.; Paulik, F. Thermal decomposition of the magnesium sulphate hydrates under quasi-isothermal and quasi-isobaric conditions. **Journal of Thermal Analysis**, v. 36, n. 4, p.1265–1279, 1990
- 41 Li, J.; Fan, Z.G.; Liu, Y. L.; Liu, S.L.; Jiang, T.; Xi, Z.P. Preparation of boric acid from low-grade ascharite and recovery of magnesium sulfate. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 20, n. 6, p. 1161–1165, 2010.
- 42 Ma, H.; Bish, D.L.; Wang, H.W.; Chipera, S.J. Structure determination of the 2.5 hydrate MgSO_4 phase by simulated annealing. **American Mineralogist**, v. 94, n. 7, p. 1071–1074, 2009.
- 43 Robson, H.L. The system $\text{MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ from 68 to 240°C . **Journal of the American Chemical Society**, v. 49, p. 2772–2783, 1927.
- 44 Steiger, M.; Linnow, K.; Jüling, H.; Gülker, G.; Jarad, A.E.; Brüggerhoff, S.; Kirchner, D. Hydration of $\text{MgSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ and Generation of Stress in Porous Materials. **Crystal Growth and Design**, v. 8, n. 1, p. 336–343, 2008.
- 45 Himawan, C.; Kramer, H.J.M.; Witkamp, G.J. Study on the recovery of purified $\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ crystals from industrial solution by eutectic freezing. **Separation and Purification Technology**, v. 50, n. 2, p. 240–248, 2006.
- 46 Aqueous Salt Solutions. **The magnesium sulphate - water binary system**. Disponível em <http://www.phasediagram.dk/binary/magnesium_sulfate.htm>. Acesso em: 22 de maio 2016.

- 47 Wang, A.; Freeman, J.J.; Jolliff, B.L. Phase transition pathways of the hydrates of magnesium sulfate in the temperature range 50°C to 5°C: Implication for sulfates on mars. **Journal of Geophysical Research**, v. 114, n. 4, p. 1–28, 2009.
- 48 Kawamura, Y. Magnesium Sulfate: Chemical and Technical Assessment. **68th JECFA**, v. 4, n. 5, p. 4–8, 2007.
- 49 Wu, H.H.; Ma, L.B.; Lu, S.Y.; Wu, D.; Zhang, Y.A.; Zhang, Q. The Production and Application Summary of Magnesium Sulfate Monohydrate. **Applied Mechanics and Materials**, v. 687–691, p. 4343–4346, 2014.
- 50 Jones, A.G. **Crystallization Process Systems**. Butterworth-Heinemann, 2002. p. 58–79.
- 51 Couper, J.R.; Penney W.R.; Fair, J.R.; Walas, S.M. **Chemical process equipment: selection and design**. Butterworth-Heinemann, 1990. p. 256-297
- 52 Costa, I.S. **Experimentos didáticos de cristalização**. Terrae Didatica. v.10, n.2, p. 91–104, 2014.
- 53 Ulrich, J.; Strege, C. Some aspects of the importance of metastable zone width and nucleation in industrial crystallizers. **Journal of Crystal Growth**, v. 237, p. 2130–2135, 2002.
- 54 Brown, W.H.B. and L.S. **Chemistry for Engineering Students**. Brooks Cole, 2010. p.205-214
- 55 Schwartz, A.M.; Myerson, A.S. **Handbook of Industrial Crystallization**. Elsevier, 2002. p. 1-31.
- 56 Mullin, J.W. **Crystallization**. Butterworth-Heinemann, 2001. p. 86–134, 181-215.
- 57 Oliveira, H.N.M. **Determinação de dados de equilíbrio para sistemas aquosos com eletrólitos**.1999. 167 p. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), Natal, 1999.

- 58 Mesones, J.; Altamash, T.; Pérez, E.; Salavera, D.; Coronas, A. New device for measuring the solubility of inorganic salts in liquid ammonia. **Fluid Phase Equilibria**, v. 355, p. 46–51, 2013.
- 59 Silva, A.T.C.R. **Estudo da Cristalização da Frutose em Diferentes Meios**. 2010. 121 p. Dissertação (Mestrado)- Universidade Federal de São Carlos, São Paulo, 2010.
- 60 Chou, I.M.; Seal, R.R.; Wang, A. The stability of sulfate and hydrated sulfate minerals near ambient conditions and their significance in environmental and planetary sciences. **Journal of Asian Earth Sciences**, v. 62, p. 734–758, 2013.
- 61 D'Ans, J. Aqueous salt systems of phase theoretical interest. **American Chemical Society (ACS)**, p. 491–493, 1933.
- 62 Podder, J.; Kalkura, N. Crystallization and characterization of orthorhombic $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. **Crystal Research and Technology**, v. 36, p. 1357–1364, 2001.
- 63 Jackson, E. **Hydrometallurgical Extraction and Reclamation**. Ellis Horwood Limited Publishers-Chichester, 1986. p.321-359.
- 64 Gao, Y.; Wang, H.; Su, Y.; Shen, Q.; Wang, D. Influence of magnesium source on the crystallization behaviors of magnesium hydroxide. **Journal of Crystal Growth**, v. 310, n. 16, p. 3771–3778, 2008.
- 65 Mubarok, M.Z.; Hanif, L.I. Cobalt and Nickel Separation in Nitric Acid Solution by Solvent Extraction Using Cyanex 272 and Versatic 10. **Procedia Chemistry**, v. 19, p. 743–750, 2016.
- 66 Tsakiridis, P.E.; Agatzini-Leonardou, S. Process for the recovery of cobalt and nickel in the presence of magnesium from sulphate solutions by Cyanex 272 and Cyanex 302. **Minerals Engineering**, v. 17, n. 7–8, p. 913–923, 2004.
- 67 Jones, M.W.; Papangelakis, V.G.; Steyl, J.D.T. Kieserite solubility in the aqueous $\text{FeCl}_3 + \text{MgCl}_2 + \text{HCl}$ System between (338 and 378) K. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 54, n. 7, p. 1986–1990, 2009.

- 68 Hajbi, F.; Hammi, H.; Solimando, R.; M'nif, A. Thermodynamic study of magnesium sulfate crystallization: application of Pitzer model and quinary diagrams. **Desalination and Water Treatment**, v. 3994, n. June, p. 1–12, 2015.
- 69 Pilarska, A.A.; Klapiszewski, L.; Jesionowski, T. Recent development in the synthesis, modification and application of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ and MgO : A review. **Powder Technology**, v. 319, p. 373–407, 2017.
- 70 Caliane B. B. Costa; Giuliatti, M. **Introdução à cristalização princípios e aplicações**. Edufscar, São Paulo, 2012.
- 71 Chabanon, E.; Mangin, D.; Charcosset, C. Membranes and crystallization processes: State of the art and prospects. **Journal of Membrane Science**, v. 509, p. 57–67, 2016.
- 72 Lu, H.; Wang, J.; Wang, T.; Wang, N.; Bao, Y.; Hao, H. Crystallization techniques in wastewater treatment: An overview of applications. **Chemosphere**, v. 173, p. 474–484, 2017.
- 73 Giuliatti, M.; Seckler, M.M.; Derenzo, S.; Ré, M.I.; Cekinski, E. Industrial crystallization and precipitation from solutions: State of the technique. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 18, n. 4, p. 423–440, 2001.
- 74 Bauer, L.G. **Contact nucleation of $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ in a continuous MSMR crystallizer**. 1972. 157 p. Tese (Doutorado) – Iowa State University, Iowa, 1972.
- 75 Al-Jibbouri, S.; Strege, C.; Ulrich, J. Crystallization kinetics of epsomite influenced by pH-value and impurities. **Journal of Crystal Growth**, v. 236, n. 1–3, p. 400–406, 2002.
- 76 Lewis, A.E.; Seckler, M.; Kramer, H.; Rosmalen, G. **Industrial Crystallization: Fundamentals and Applications**. Cambridge University Press, 2015. p. 56-57, 88-89.
- 77 Irisawa, T. **Crystal Growth Technology**. William Andrew, 2003, p. 25–54, p. 299–333.

- 78 Huaiyu, Y. **Crystallization of Parabens: Thermodynamics, Nucleation and Processing**. 2013. 67 p. Tese (Doutorado) - KTH Royal Institute of Technology, Suécia, 2013.
- 79 Wey, J.S.; Karpinski, P.H. **Handbook of Industrial Crystallization**. Elsevier, 2002. Capítulo 10, Capítulo 12.
- 80 Yuan, Q.; Lu, Z.; Zhang, P.; Luo, X.; Ren, X.; Golden, T.D. Study of the synthesis and crystallization kinetics of magnesium hydroxide. **Materials Chemistry and Physics**, v. 162, p. 734–742, 2015.
- 81 Freitag, C.P.M. **Estudo do Processo de Cristalização e das Propriedades de Poliuretanos Termoplásticos com Agentes Nucleantes**. 2009. 91 p. Dissertação (Mestrado)-Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.
- 82 Jones, A.G. **Crystallization Process Systems**. Butterworth-Heinemann, 2002. p. 123-156.
- 83 Bhuiyan, I.H. **Investigation into Struvite Solubility, Growth and Dissolution Kinetics in the Context of Phosphorus Recovery from Wastewater**. 2007. 212 p. Tese (Doutorado) - University of British Columbia, Vancouver, 2007.
- 84 Rosenqvist, T. **Principles of Extractive Metallurgy**. McGraw-Hill, 1983, v.1., p. 398–423.
- 85 Safari, H.; Shokrollahi, A.; Jamialahmadi, M.; Ghazanfari, M.H.; Bahadori, A.; Zندهboudi, S.; Prediction of the aqueous solubility of BaSO₄ using pitzer ion interaction model and LSSVM algorithm. **Fluid Phase Equilibria**, v. 374, p. 48–62, 2014.
- 86 Pitzer, K.S. **Thermodynamics**. New York: McGraw-Hill Ryerson, 1995.
- 87 Steiger, M.; Linnow, K.; Ehrhardt, D.; Rohde, M. **Electronic Annex EA-1**. p. 1–5, 2011.

- 88 Issa, Y.M.; Mohamed, S.H.; Elfeky, S.A.H. Solubilities and solubility products of clomipramine hydrochloride ion-associates with tetraphenylborate and silicotungstate. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 10, n. 3, p. 336–343, 2017.
- 89 Babić-Ivancić, V.; Jendrić, M.; Sostarić, N.; Opacak-Bernardi, T.; Zorić, S.T.; Sikirić, M.D. Influence of pH, temperature and common ion on magnesium hydrogenurate octahydrate solubility. **Collegium antropologicum**, v. 34, n.1, p. 259–266, 2010.
- 90 Linnow, K.; Niermann, M.; Bonatz, D.; Posern, K.; Steiger, M. Experimental studies of the mechanism and kinetics of hydration reactions. **Energy Procedia**, v. 48, p. 394–404, 2014.
- 91 Nývlt, J.; Hostomský, J.; Giulietti, M. **Cristalização**. EdUFSCar, São Paulo, 2001.
- 92 Shalmani, F.M.; Halladj, R.; Askari, S. An investigation of the crystallization kinetics of zeotype SAPO-34 crystals synthesized by hydrothermal and sonochemical methods. **Ultrasonics sonochemistry**, v. 29, p. 354–62, 2016.
- 93 House, J.E. **Principles of Chemical Kinetics**. Burlington, USA: Elsevier, 2007. p. 118-132.
- 94 Shaaban, E.R.; Elshaikh, H.A.; Soraya, M.M. Crystallization rate and Avrami index of different composition of $\text{Se}_{80}\text{-xTe}_{20}\text{Sbx}$. **International Journal of New Horizons in Physics**, v. 1, n. 1, p. 9–16, 2014.
- 95 Hill G. Jr., C. **An Introduction to Chemical Engineering Kinetics & Reactor Design**. John Wiley & Sons, Inc, 1977.
- 96 Abdel-Aal, E.. Kinetics of sulfuric acid leaching of low-grade zinc silicate ore. **Hydrometallurgy**, v. 55, n. 3, p. 247–254, 2000.
- 97 Harris, D.C. **Qualitative chemical analysis**. New York: W.H. Freeman and Company, 2007.
- 98 Hawthorne, F.C.; Groat, L.A.; Raudsepp, M.; Ercit, T.S. Kieserite, $\text{Mg}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})$, a titanite-group mineral. **Neues Jahrbuch für Mineralogie**, 1987.

- 99 Lau, K.H.; Hildenbrand, D.L.; Cubicciotti, D. **Thermal Decomposition of some Metal Sulfates**. Stanford Research Institute. 1976. p. 48-54.

AENXO I – Macro disponibilizada por *Steiger et al.* (4, 87), que foi editada e utilizada no presente estudo

Option Explicit

Option Base 1

Dim T As Double

Dim m As Double

Dim Q As Variant

Dim p As Variant

Const MW As Double = 18.01528

Const R As Double = 8.3144

Const num As Integer = 1

Const nux As Integer = 1

Const nu As Integer = 2

Const zm As Integer = 2

Const zx As Integer = -2

Const absz As Integer = 4

Const Ifakt As Integer = 4

Const MM As Double = 120.3686

Const Alpha1 As Double = 1.3

Const Alpha2 As Double = 15

Const Tr As Double = 298.15

Private Function I(m As Double) As Double

I = Ifakt * m

End Function

Private Function xfunc1(m As Double) As Double

xfunc1 = Alpha1 * I(m) ^ 0.5

End Function

Private Function gfunc1(m As Double) As Double

gfunc1 = 2 / xfunc1(m) ^ 2 * (1 - (1 + xfunc1(m)) * Exp(-xfunc1(m)))

End Function

Private Function xfunc2(m As Double) As Double

xfunc2 = Alpha2 * I(m) ^ 0.5

End Function

Private Function gfunc2(m As Double) As Double

```

    gfunc2 = 2 / xfunc2(m) ^ 2 * (1 - (1 + xfunc2(m)) * Exp(-xfunc2(m)))
End Function

```

```

Private Function aphi(T As Double) As Double
    aphi = -0.8176532151 - 0.8685275541 / (T - 222) + 19250.991343 / T ^ 2 _
        + 0.005251284381 * T - 0.000007149396961 * T ^ 2 + 9.338558897E-12 * T ^ 4
End Function

```

```

Private Function Beta0(T As Double) As Double

    Q = Array(0.184909735047028, 48.5441930544257, _
        0, 4.28556369715194E-03, -4.90251547323353E-06, 0)

    Beta0 = Q(1) + Q(2) * (1 / T - 1 / Tr) + Q(3) * Log(T / Tr) + _
        Q(4) * (T - Tr) + Q(5) * (T ^ 2 - Tr ^ 2) + Q(6) * Log(T - 225)
End Function

```

```

Private Function beta1(T As Double) As Double
    Q = Array(3.10408288822894, -53703.5319446293, -385.640766596471, _
        0.857952589410893, -2.67354498858056E-04, 0)
    beta1 = Q(1) + Q(2) * (1 / T - 1 / Tr) + Q(3) * Log(T / Tr) + _
        Q(4) * (T - Tr) + Q(5) * (T ^ 2 - Tr ^ 2) + Q(6) * Log(T - 225)
End Function

```

```

Private Function beta2(T As Double) As Double
    Q = Array(-52.0048259028449, 1788379.81545615, _
        12533.4031342347, -22.2010841344354, 0, 0)
    beta2 = Q(1) + Q(2) * (1 / T - 1 / Tr) + Q(3) * Log(T / Tr) + _
        Q(4) * (T - Tr) + Q(5) * (T ^ 2 - Tr ^ 2) + Q(6) * Log(T - 225)
End Function

```

```

Private Function cphi(T As Double) As Double
    Q = Array(3.56337884022156E-02, -759.895113040191, -4.8486773058269,
        7.28499781104247E-03, 0, 0)
    cphi = Q(1) + Q(2) * (1 / T - 1 / Tr) + Q(3) * Log(T / Tr) + _
        Q(4) * (T - Tr) + Q(5) * (T ^ 2 - Tr ^ 2) + Q(6) * Log(T - 225)
End Function

```

```

Function phi(T As Double, m As Double) As Double

    Dim fphi As Double
    fphi = -aphi(T) * I(m) ^ 0.5 / (1 + 1.2 * I(m) ^ 0.5)

    Dim Bphi As Double
    Bphi = Beta0(T) + beta1(T) * Exp(-xfunc1(m)) + beta2(T) * Exp(-xfunc2(m))

    phi = 1 + absz * fphi + 2 * num * nux / nu * m * Bphi + _
        2 * (num * nux) ^ 1.5 / nu * m ^ 2 * cphi(T)
End Function

```

```
Function aw(T As Double, m As Double) As Double
```

```
    aw = Exp(-phi(T, m) * MW / 1000 * nu * m)
```

```
End Function
```

```
Function lngamma(T As Double, m As Double) As Double
```

```
    Dim fgamma As Double
```

```
    fgamma = -aphi(T) * l(m) ^ 0.5 / (1 + 1.2 * l(m) ^ 0.5) + _  
        2 / 1.2 * Log(1 + 1.2 * l(m) ^ 0.5))
```

```
    Dim Bgamma As Double
```

```
    Bgamma = 2 * Beta0(T) + 2 * beta1(T) / xfunc1(m) ^ 2 * _  
        (1 - (1 + xfunc1(m) - 0.5 * xfunc1(m) ^ 2) * Exp(-xfunc1(m))) _  
        + 2 * beta2(T) / xfunc2(m) ^ 2 * _  
        (1 - (1 + xfunc2(m) - 0.5 * xfunc2(m) ^ 2) * Exp(-xfunc2(m)))
```

```
    lngamma = absz * fgamma + 2 * num * nux / nu * m * Bgamma + _  
        1.5 * 2 * (num * nux) ^ 1.5 / nu * m ^ 2 * cphi(T)
```

```
End Function
```

```
Function lnK_1(T As Double) As Double
```

```
    p = Array(-7.45002634863508E-02, -21158.3572214709, -116.736385737802,  
0.094949182748438, 0)
```

```
    lnK_1 = p(1) + p(2) * (1 / T - 1 / Tr) + p(3) * Log(T / Tr) + p(4) * (T - Tr) + p(5) * (T ^ 2 - Tr ^  
2)
```

```
End Function
```