

Decomposição redutora do  $\text{MgSO}_4$  NA  
presença de  $\text{H}_2(\text{g})$

Reductive decomposition of  $\text{MgSO}_4$  IN  
the presence OF  $\text{H}_2(\text{g})$

Brocchi, E.<sup>1</sup>  
Cardoso, J.<sup>1</sup>  
Souza, R.<sup>1</sup>  
Santos, I.<sup>2</sup>

---

1 - Departamento de Engenharia Química e de Materiais da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rua Marquês de São Vicente 225 - Gávea (Rio de Janeiro / RJ, 22451-900, Brasil.

2 - Instituto Tecnológico Vale/Vale S.A., Avenida Juscelino Kubitschek, 31 - Bauxita, Ouro Preto/MG, 35400-000, Brasil.



## RESUMO

**E**m processos de lixiviação sulfúrica de minérios, tais como as lateritas níquelíferas, magnésio é um dos contaminantes presentes em solução após separação dos metais de interesse. A sua remoção dos licores pode ser atingida por meio da sua cristalização na forma de sulfatos hidratados. Sob a perspectiva de integração mássica desse material, é possível utilizar o  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  para obtenção de  $\text{MgO}$  para uso como agente de neutralização de soluções ácidas, porém o seu uso para tal finalidade exige características físico-química específicas, tais como elevada porosidade, possuir elevada área superficial e rápida atuação como neutralizante, ou seja apresentar significativa reatividade em meio ácido. Considerando que a decomposição de  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  a  $\text{MgO}$  ocorre em temperatura elevada para que sejam incorporadas ao produto propriedades necessárias. Processos de decomposição redutora se caracterizam como uma alternativa viável para a redução da temperatura de processamento do  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  a  $\text{MgO}$  visando à obtenção de melhores propriedades quanto a reatividade do produto. Desta forma, o presente trabalho tem como objetivo investigar e compreender o comportamento de decomposição redutora de  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  na presença de hidrogênio, assim como e caracterizar e testar os produtos obtidos para aplicação como agente neutralizante. Ensaio realizado a  $773^\circ\text{C}$  ( $1046\text{ K}$ ) na presença de um fluxo de  $\text{H}_2(\text{g})$  puro indicaram uma perda de massa de cerca de 85%, indicando um elevado nível de transformação a uma temperatura bem abaixo da temperatura usual de decomposição na ausência de agente redutor.

**Palavras-chave:** sulfato de magnésio, óxido de magnésio, decomposição redutora, redução com hidrogênio.

## ABSTRACT

In sulfuric leaching of ores, such as nickel laterites, magnesium is one of the contaminants present in solution after separation of the metals of interest. Removal of the liquors can be achieved by their crystallization in the form of hydrated sulfates. From the perspective of the physical integration of this material, it is possible to use  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  to obtain  $\text{MgO}$  for use as a neutralizing agent for acid

solutions, but its use for this purpose requires specific physicochemical characteristics, such as high porosity, high surface area and fast acting as neutralizer, that is, to present significant reactivity in acidic medium. The thermal decomposition of  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  to  $\text{MgO}$  occurs at elevated temperature for the necessary properties to be incorporated into the product. Therefore, reductive decomposition processes could be seen as a viable alternative for reducing the processing temperature of  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  to  $\text{MgO}$  in order to obtain better properties in terms of product reactivity. Thus, the present work aims to investigate and understand the behavior of reducing decomposition of  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  in the presence of hydrogen, as well as to characterize and test the obtained reaction products for their application as a neutralizing agent. A test performed at  $773^\circ\text{C}$  (1046 K) in the presence of a pure  $\text{H}_2(\text{g})$  flow indicated a mass loss of about 85%, indicating a high transformation level at a temperature well below the usual decomposition temperature in the absence of reducing agent.

**Keywords:** Magnesium sulfate, magnesium oxide, thermal decomposition, reductive decomposition, hydrogen reduction.

## INTRODUÇÃO

O sulfato de magnésio heptahidratado ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) é um subproduto que pode ser obtido de licores gerados de processo de lixiviação sulfúrica de minérios. Sob a perspectiva de integração mássica desse material, é possível utilizá-lo como um precursor na formação de  $\text{MgO}$  que, por sua vez, pode ser empregado como agente neutralizador de pH de soluções ácidas em substituição ao  $\text{CaO}$ , usualmente empregado na indústria. No entanto, para que possa ser utilizado nessas condições, o produto reacional deve possuir algumas características específicas, tais como elevada área superficial e reatividade química em meio ácido). Tendo em vista que a decomposição térmica de  $\text{MgSO}_4$  ocorre em temperaturas acima de  $1000^\circ\text{C}$  (1273 K). Nestas condições, as propriedades do  $\text{MgO}$  produzido não são satisfatórias para o seu uso como agente neutralizante. Por outro lado, os processos de decomposição redutora se caracterizam como uma alternativa viável para a diminuição da temperatura de dissociação de sulfatos e carbonatos [1-4].

Neste contexto, o presente trabalho tem por objetivo geral ava-

liar a viabilidade teórica e experimental de decomposição redutora do  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  em uma atmosfera rica em  $\text{H}_2(\text{g})$  para obtenção de  $\text{MgO}$  com propriedades adequadas para uso como agente neutralizante. Especificamente, o estudo contempla o estudo do comportamento termodinâmico do sistema reacional de decomposição redutora, ensaios experimentais e caracterização dos materiais e produtos envolvidos para identificação das condições operacionais que permitam à obtenção de  $\text{MgO}$  para uso como agente regulador de pH em soluções ácidas.

### CONSIDERAÇÕES TERMODINÂMICAS

As Figura 1(A) e 1(B) apresentam diagramas de distribuição de espécies no equilíbrio considerando uma alimentação de 1 kmol de  $\text{MgSO}_4$  na ausência e na presença de 1 kmol de  $\text{H}_2(\text{g})$ , respectivamente. As condições para a realização dos cálculos foram estabelecidas de acordo com a estequiometria das reações de decomposição térmica e decomposição redutora, conforme mostram as equações (1) e (2), respectivamente..

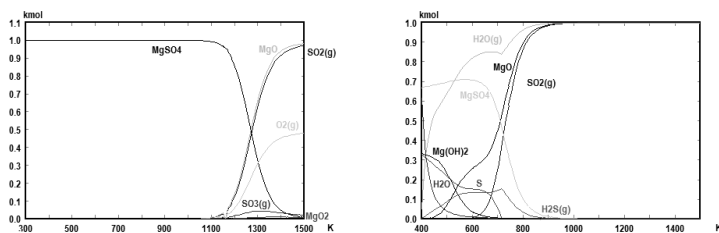
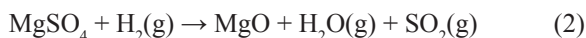
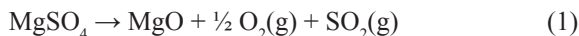


Figura 1. Distribuição de espécies no equilíbrio: (A) Decomposição térmica de 1 kmol de  $\text{MgSO}_4$ ; (B) Decomposição redutora de 1 kmol de  $\text{MgSO}_4$  e 1 kmol de  $\text{H}_2(\text{g})$

No que diz respeito à decomposição térmica (Figura 1) Pode ser observado que até cerca de  $827^\circ\text{C}$  (1100 K), o  $\text{MgSO}_4$  permanece estável. Para temperaturas superiores, verifica-se que o  $\text{MgSO}_4$  tende

a se decompor em MgO e SO<sub>2</sub>(g), sendo a composição de equilíbrio constituída por diferentes proporções de sulfato e óxido até 1227°C (1500 K). Para temperaturas superiores a esta o MgO se apresenta como o portador majoritário de magnésio. Por outro lado, para decomposições redutoras (Figura 2) é possível notar uma marcante redução da estabilidade do MgSO<sub>4</sub>, sendo a sua dissociação em óxido termodinamicamente possível em temperaturas superiores a 400K. Observa-se ainda que nesta atmosfera reacional, o MgO torna-se o único portador de Mg em temperaturas superiores a 627°C (900 K).

Tendo apreciado a tendência termodinâmica do sistema reacional, torna-se conveniente verificar na prática o comportamento do sistema para constatar o efeito da presença do agente redutor sob a temperatura na qual são conduzidas as reações de decomposição visando à identificar condições operacionais adequadas para a transformação química de interesse.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Os ensaios foram realizados em reator tubular de quartzo acomodado em um forno horizontal capacidade para operar em temperaturas de até 1100°C. O controle de temperatura no interior do forno foi realizado por dispositivo eletrônico digital onde um termopar localizado na região isotérmica do forno determinou o perfil de temperaturas do equipamento. A metodologia de operação foi realizada pelo aquecimento do forno sem a presença de fluxo gasoso no tubo de quartzo. Ao ser atingida a temperatura de trabalho, uma amostra de aproximadamente 0,5 gramas de sulfato de magnésio armazenada em uma barquete de alumina foi acomodada na região isotérmica do forno onde foi aquecida por cerca de 2 min a uma vazão volumétrica de 0,122 L.min<sup>-1</sup> de Ar(g). Após estabilização da temperatura da amostra o ensaio de decomposição redutora foi iniciado mantendo uma vazão volumétrica de 0,113 L.min<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>(g). O tempo de residência da amostra foi de 30 mins. Ao final desta etapa, foi realizado arraste do hidrogênio residual por 5 minutos a vazão volumétrica de Ar(g) de 0,160 L.min<sup>-1</sup>. A caracterização das amostras e produtos obtidos foi realizada por microscopia eletrônica de varredura acoplado a um espectrômetro por energia dispersiva. A reatividade do produto sólido obtido em meio ácido via acompanhamento da variação de pH ao longo do tempo conforme descrito por Yi et al., 2016 [5].

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### (a) Ensaios de Processamento Químico

Tomando como premissa que a perda de massa teórica de desidratação de  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  corresponde a 51,17% e, enquanto que a de  $\text{MgO}$  é de 83,65%. Pode ser observado na Tabela 1 que abaixo de 550°C (823 K), a amostra tende a perder essencialmente  $\text{H}_2\text{O}$  e que em temperaturas superiores ocorre algum nível de conversão de  $\text{MgSO}_4$  a  $\text{MgO}$  quando o processamento é realizado a 751°C (1024 K). No entanto, fica evidente, em termos de balanço de massa, que para temperaturas superiores a 773°C (1046 K) que a amostra está sendo processada de acordo com a seletividade esperada. Os valores superiores de perda de massa, com relação à esperada, podem estar associados à presença de umidade adsorvida na amostra assim como variações de hidratação do sal processado. A Figura 2 apresenta um detalhamento do comportamento do sistema reacional em termos de conversão.

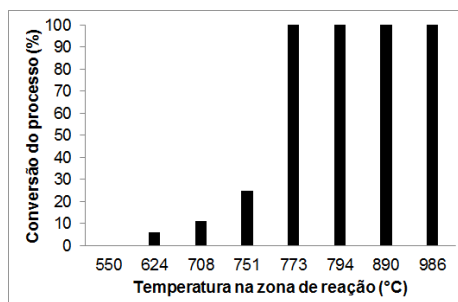
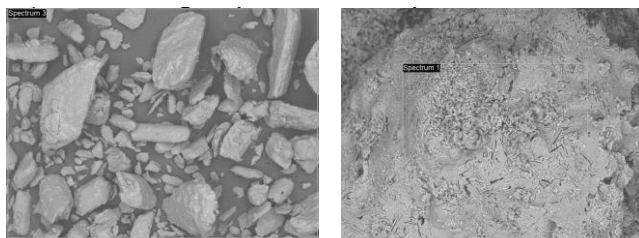


Figura 2. Conversão teórica do processo de decomposição redutora

### (b) Caracterização físico-química da amostra e produtos

Microscopia de MEV e análise qualitativa obtida por EDS da amostra de  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  antes (A) e depois (B) de ser submetida à decomposição redutora em atmosfera de  $\text{H}_2(\text{g})$  é apresentada na Figura 3 e Tabela 1. Observa-se claramente que a amostra é constituída por cristais de tamanho variado, sem a presença de trincas ou defeitos aparentes, com certa rugosidade e sem características de forma específica. No que diz respeito aos aspectos de composição química, verifica-se que esta é constituída majoritariamente por oxigênio, conforme expectativa de um sulfato heptahidratado, magnésio e enxofre. O con-

teúdo de carbono detectado é proveniente da fita adesiva utilizada para acomodar ao material no porta-amostra do equipamento. A Figura 3B e Tabela 1B, por outro lado, apresentam as características da amostra de após submetida ao ensaio de decomposição redutora em atmosfera de  $H_2(g)$  na temperatura de  $751^\circ C$  (1024 K). Nesta condição, o balanço de massa sugere que a amostra perdeu, em essência, o conteúdo de hidratação da molécula original. Verifica-se que após esta etapa de processamento químico, ocorreu uma variação das características morfológicas da amostra. Nota-se claramente o surgimento de trincas e defeitos de superfície em todas as partículas analisadas. Tal fenômeno, no entanto, pode ser explicado pelo desprendimento de moléculas gasosas ao longo do processo gerando caminhos para sua liberação das regiões mais internas. Além disso, é possível notar que nesta condição, houve a manutenção do enxofre contido na molécula o que, por sua vez, sugere que o processo, nesta condição, possui baixos níveis de conversão do  $MgSO_4$  em  $MgO$ . A Figura 4 e Tabela 2, por sua vez, apresentam as características da amostra depois de submetida ao ensaio de decomposição redutora em atmosfera de  $H_2(g)$  a  $773^\circ C$  (1046 K). Nesta condição, o balanço de massa sugere que a amostra foi plenamente transformada em  $MgO$ .



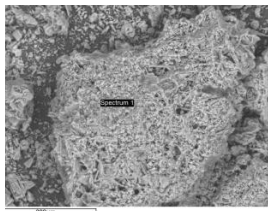
**Figura 3.** Amostra de  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  obtida por MEV e regiões selecionadas para análise de EDS da amostra antes (A) e depois (B) da decomposição redutora com  $H_2(g)$  a  $751^\circ C$ .

**Tabela 1.** Análise qualitativa obtida por EDS referente a região selecionada na Figura 4 da amostra antes (A) e depois (B) da decomposição redutora com  $H_2(g)$

<b>A</b>		
<b>Elemento</b>	<b>Peso (%)</b>	<b>Atômico (%)</b>
Carbono	24,046	31,250
Oxigênio	63,011	61,4765
Magnésio	06,2793	04,026
Enxofre	06,672	03,248

<b>B</b>		
<b>Elemento</b>	<b>Peso (%)</b>	<b>Atômico (%)</b>



**Figura 4.** Amostra processada a 773°C (1046 K) e região de análise EDS

**Tabela 2.** Análise EDS da região destacada na Figura 7

<b>Elemento</b>	<b>Peso (%)</b>	<b>Atômico (%)</b>
Carbono	06,155	09,645
Oxigênio	43,994	51,759
Magnésio	49,851	38,5966

Do ponto de vista morfológico, verifica-se que a densidade de defeitos superficiais, trincas e porosidade foram substancialmente aumentadas na nova condição operacional. Tal fato é consistente com a expectativa de um maior desprendimento de gás, considerando agora a saída de  $SO_2(g)/SO_3(g)$  do interior das partículas. No que diz respeito à composição química, nota-se que o enxofre foi removido da amostra o que, por sua vez, é consistente com o balanço de massa proposto na etapa de processamento químico. Observa-se, por fim, que a amostra é constituída, essencialmente, por magnésio e oxigênio.

Por fim, foi realizado um ensaio pontual de reatividade em meio



ácido. Verificou-se que após 2 min de contato entre o produto reacional e a solução de ácido cítrico o pH encontrado foi de 9,1. Após certo tempo, verificou-se que esta grandeza se estabilizou no valor de 9,3. Tais valores, segundo a metodologia empregada, permitem a classificação do produto obtido dentro da faixa adequada para aplicação como agente neutralizador de pH. É válido comentar que o resultado encontrado foi significativamente superior ao obtido para uma amostra oriunda de uma decomposição não-redutora, processada em atmosfera inerte e acima de 1000°C. Nessa condição, o maior pH obtido foi da ordem de 2,5.

### **CONSIDERAÇÕES FINAIS**

Sob a perspectiva do relato apresentado, acredita-se que a rota de decomposição redutora empregando  $H_2(g)$  como agente redutor tenha se mostrado como uma alternativa eficiente para processamento químico do  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ . Os resultados de variação mássica e reatividade, assim como a caracterização via MEV/EDS, indicam que o produto obtido deve ser constituído essencialmente por MgO com área superficial adequada à proposta de uso como agente neutralizador de pH. Os ensaios experimentais sugerem que a conversão  $MgSO_4$  a MgO deve se processar entre 751°C (1024 K) e 773°C (1046 K).

### **AGRADECIMENTOS**

Os autores agradecem ao Instituto Tecnológico Vale/Vale S.A. e a Dr<sup>a</sup> Patrícia Radino Rouse pelo apoio técnico.

### **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

1. MOUGIN, P.; LAMOUREUX-VAR, V.; BARITEAU, A.; HUC, A.Y.; Thermodynamic of thermochemical sulphate reduction. *Journal of Petroleum Science and Engineering* 58(2007)413-427.
2. KANG-LE, D.; SHU-YUA, L.; CHANG-TAO, Y.; NING-NING, Z.; Simulation experiments on thermochemical sulfate reduction using natural gas. *J Fuel Chem and Technol*, 2007, 35(4), 401-406.
3. KANG-LE, D.; SHU-YUA, L.; CHANG-TAO, Y.; NING-NING, Z.; A Simulation on the formation of organic sulfur compounds in petroleum from thermochemical sulfate redu-

- tion. *J Fuel Chem Technol*, 2008, 36(1), 48-54.
4. SCHEIDEMA, M. N.; TASKINEN, P.; Decomposition thermodynamics of magnesium sulfate. *Ind Eng Chem Res* 50:9550–6, 2011a.
  5. YI, Y.; GUC, L.; LIU S.; JIND F. Magnesia reactivity on activating efficacy for ground granulated blastfurnace slag for soft clay stabilisation. *Applied Clay Science* 126, 57–62, 2016.