

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

CÁSSIA RIBEIRO SOUZA

**RECUPERAÇÃO DA MAGNÉSIA A PARTIR DE SOLUÇÃO DE SULFATO
DE MAGNÉSIO POR PRECIPITAÇÃO E CALCINAÇÃO DA NESQUEONITA**

**BELO HORIZONTE - MG
2020**

CÁSSIA RIBEIRO SOUZA

**RECUPERAÇÃO DA MAGNÉSIA A PARTIR DE SOLUÇÃO DE SULFATO
DE MAGNÉSIO POR PRECIPITAÇÃO E CALCINAÇÃO DA NESQUEONITA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química.

Linha de Pesquisa: Engenharia de sistemas em processos

Orientadora: Viviane Santos Birchal

Coorientadora: Sônia Denise Ferreira Rocha

BELO HORIZONTE – MG
2020

FICHA CATALOGRÁFICA

S729r	<p>Souza, Cássia Ribeiro. Recuperação da magnésia a partir de solução de sulfato de magnésio por precipitação e calcinação da nesqueonita [recurso eletrônico] / Cássia Ribeiro Souza. - 2020. 1 recurso online (xi, 103f. : il., color.) : pdf.</p> <p>Orientadora: Viviane Santos Birchal. Coorientadora: Sônia Denise Ferreira Rocha.</p> <p>Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.</p> <p>Anexos: f.90-103. Bibliografia: f. 76-89.</p> <p>Exigências do sistema: Adobe Acrobat Reader.</p> <p>1. Engenharia química - Teses. 2. Sulfato de magnésio - Teses. 3. Precipitação (Química) - Teses. 4. Calcinação (Metalurgia) - Teses. 5. Carbonato de Magnésio – Teses. I. Birchal, Viviane Santos. II. Rocha, Sônia Denise Ferreira. III. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. IV. Título.</p> <p style="text-align: right;">CDU: 66.0(043)</p>
-------	---



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

FOLHA DE APROVAÇÃO

"RECUPERAÇÃO DA MAGNÉSIA A PARTIR DE SOLUÇÃO DE SULFATO DE MAGNÉSIO POR PRECIPITAÇÃO E CALCINAÇÃO DA NESQUEONITA"

Cássia Ribeiro Souza

Dissertação submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como parte dos requisitos à obtenção do título de **MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA**.

275ª DISSERTAÇÃO APROVADA EM 24 DE SETEMBRO DE 2020 POR:



Documento assinado eletronicamente por **Viviane Santos Birchal, Diretor(a)**, em 24/09/2020, às 14:44, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Sonia Denise Ferreira Rocha, Professora do Magistério Superior**, em 24/09/2020, às 15:41, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Katia Cecilia de Souza Figueiredo, Professora do Magistério Superior**, em 24/09/2020, às 16:01, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Frederico Marques Penha, Usuário Externo**, em 25/09/2020, às 07:08, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **0269249** e o código CRC **5462A5E2**.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Deus pela graça de mais uma conquista, por me guiar e proteger a cada dia.

À minha família amada, que foram minha certeza de apoio incondicional e suporte: meus pilares de sustentação, deles tive todo amor. Aos meus pais Cristóvão e Célia, que não mediram esforços para que minha formação como Engenheira Química acontecesse e que acompanharam de perto todas angústias e vitórias, e torceram por mim em cada etapa desta caminhada. Ao meu pai, sempre positivo e pronto pra tudo, dele tive todo amparo e a certeza de que ele estava ali por mim. À minha mãe, que foi conforto, que sempre teve palavras sensatas de perseverança e que mesmo de longe se fez presente todos os dias em suas ligações. Às minhas irmãs, Consuelo e Clara, agradeço por nossa linda amizade e parceria e por estarem sempre presentes de alguma forma. Ao meu sobrinho e afilhado Otávio, que trouxe alegria e amor.

Ao meu esposo, Stênio, que esteve presente em todos os momentos e, mesmo quando à distância, foi meu grande incentivador. Sempre disposto a me ajudar e que, sem dúvida, foi fundamental pra que este sonho se concretizasse. Me trouxe calma nos momentos difíceis e certeza de amor a cada dia.

À minha orientadora, Prof^a Dr^a Viviane Santos Birchal, pela amizade, contribuições e oportunidade. Que com confiança acreditou na minha capacidade e me permitiu concluir mais esta etapa.

À minha coorientadora, Prof^a Dr^a Sônia Denise Ferreira Rocha, toda minha gratidão e admiração, pelas oportunidades proporcionadas ao longo deste período que foram essenciais para meu crescimento profissional e pessoal, pela confiança, amizade, apoio e acolhimento e por me incentivar sempre a conquistar meus sonhos.

Ao Prof. Dr^o James Vaughan, pelas contribuições e disponibilidade, pela oportunidade em poder realizar este trabalho. Que mesmo de muito longe, sempre se mostrou solícito e empenhou tanto em me ajudar nas discussões, compartilhando seus conhecimentos para que a pesquisa fosse concluída com sucesso.

Aos amigos do grupo de pesquisa MinPEnv: Elbert, Frederico, Hícaro, Amália, André, Jéssica, Lucas, Filipe, pelo companheirismo e ideias

compartilhadas. Em especial à Dhayannie, pela amizade sincera e por toda disponibilidade em me ajudar quando precisei.

Aos colegas do curso de Pós-Graduação em Engenharia Química da UFMG com os quais convivi durante meu curso de mestrado, pelas contribuições, amizade.

À UFMG, ao PPGEQ e ao DEMIN, professores, técnicos e colaboradores, pelos ensinamentos, disponibilidade e suporte.

Aos amigos que torceram por mim, que contribuíram e colaboraram para mais esta conquista.

Meu respeitoso agradecimento à banca pelas contribuições e participação.

Ao Capes pelo suporte financeiro.

À minha família e esposo: por tudo e por tanto.

RESUMO

O carbonato de magnésio na forma de nesqueonita ($\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) tem se mostrado cada vez mais atraente como fonte de óxido de magnésio (MgO), por ser um precipitado de fácil filtração e que, após sua calcinação, pode produzir um produto de alta qualidade. Além de possuir alto potencial como sequestrante de CO_2 a nesqueonita pode, também, ser utilizada no armazenamento de resíduos nucleares e na fabricação de materiais funcionais e de proteção ambiental. Como parte do processamento do níquel, a magnésia (MgO) é utilizada como agente precipitante do MHP (*Mixed Hydroxide Precipitation*) em corrente intermediária da lixiviação do minério por ácido sulfúrico, rico em níquel e cobalto, gerando uma corrente concentrada em sulfato de magnésio. Neste contexto, o presente trabalho visa estudar a viabilidade da recuperação de magnésia por meio da precipitação e calcinação da nesqueonita utilizando uma solução sintética de sulfato de magnésio que simule as condições do efluente da indústria de processamento do níquel. Para isso, uma modelagem do sistema de precipitação foi realizada utilizando o *software* PHREEQC para concentração inicial de magnésio em solução igual 43 g.L^{-1} a 25°C e foi possível prever um consumo de Mg igual a 99,1%, sem controle adicional do pH. Experimentalmente, esse consumo foi de 95,4%, o que corresponde a uma eficiência da simulação de 96,1%. A variação do pH durante o ensaio apresentou o comportamento esperado diante da adição do Na_2CO_3 como agente precipitante. Foi possível observar um perfil para a extensão da precipitação por meio do cálculo do índice de supersaturação do sistema e a correlação com os valores de condutividade obtidos pelo seu monitoramento contínuo. Visando obter o produto final, o precipitado obtido foi submetido a calcinação. Primeiramente, foi feito um planejamento de experimentos para temperatura (450 a 650°C) e tempo (2 a 6 horas). Observou-se, após o ajuste do modelo estatístico (ANOVA), que as melhores condições obtidas para calcinação foram elevadas temperaturas e tempos baixos de operação, ou vice-versa. Posteriormente, o sólido foi novamente calcinado e as temperaturas de 450 e 550°C por 60 minutos apresentaram atividade do produto iguais a $14,7 \pm 0,6$ e $16,2 \pm 0,3$ segundos, respectivamente, similares ao valor de atividade da magnésia comercial ($14,63 \pm 0,04$ segundos). Os sólidos obtidos apresentaram majoritariamente nesqueonita (precipitação) e periclásio (calcinação), apesar de ter sido observada a presença de sulfato de sódio nos sólidos. O estudo sugere a possibilidade de utilização do PHREEQC na modelagem da precipitação do carbonato de magnésio de licores do processamento de níquel com a formação da nesqueonita, que após calcinação em temperatura variando de 450 - 550°C pode produzir uma magnésia de alta qualidade similar ao produto comercial e que incrementa a circularidade no processamento de níquel.

Palavras-chave: Recuperação da magnésia; nesqueonita; precipitação; supersaturação; calcinação.

ABSTRACT

The magnesium carbonate as nesquehonite ($\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) has shown to be increasingly attractive as a source of magnesium oxide (MgO), as it is a precipitate of easy filtration and which, after calcination, can produce a high-quality product. In addition to having high potential as CO_2 sequestrating, the nesquehonite can also be used in the storage of nuclear waste and in the manufacture of functional and environmental protection materials. As part of nickel's processing, magnesia (MgO) is used as a precipitating agent for MHP (Mixed Hydroxide Precipitation) in an intermediate stream of ore leaching by sulfuric acid, rich in nickel and cobalt, generating a concentrated stream in magnesium sulfate. In this context, the present work aims to obtain a reactive magnesia from a synthetic solution of magnesium sulfate that simulates the conditions of the effluent of the nickel processing industry by nesquehonite precipitation followed calcination. For this, the system was modeling using the software PHREEQC with initial magnesium concentration in a solution equal to 43 g.L^{-1} at 25°C and it was possible to predict an Mg consumption equal to 99.1%, without additional pH control. Experimentally, this consumption was 95.4%, which corresponds to a simulation efficiency of 96.1%. The pH variation during the test showed the expected behavior when adding Na_2CO_3 as a precipitating agent. It was possible to observe a profile for the extent of precipitation by calculating the supersaturation index of the system and the correlation with the conductivity values obtained by its continuous monitoring. In order to obtain the final product, the precipitated solid obtained was subjected to calcination. First, it was made a design of experiments for temperature (450 to 650°C) and time (2 to 6 hours). It was observed after the adjustment of the model that the best conditions were obtained for high calcination temperatures and short time operation, or vice versa. Subsequently, the solid was again calcined and the temperatures of 450 and 550°C for 60 minutes showed activity of product equal to 14.7 ± 0.6 and 16.2 ± 0.3 seconds, respectively, similar to the commercial magnesia activity value (14.63 ± 0.04 seconds). The solids obtained in this work presented largely nesquehonite (precipitation) and periclase (calcining), although it was observed the presence of sodium sulfate in the solid. The study suggests the possibility of using PHREEQC in the modeling of liquor magnesium carbonate for nickel's processing with nesquehonite formation, which after calcination at a variable temperature of 450 - 550°C can produce a high quality magnificent similar to the commercial product and the circularity increases in nickel's processing.

Keywords: Recovery of magnesia; nesquehonite; precipitation; supersaturation index; calcination.

SUMÁRIO

RESUMO.....	ii
ABSTRACT	iii
LISTA DE FIGURAS	vi
LISTA DE TABELAS	ix
LISTA DE SÍMBOLOS.....	x
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	5
2.1. OBJETIVO GERAL.....	5
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	5
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	6
3.1. NÍQUEL: INDÚSTRIA E PROCESSAMENTO.....	6
3.2. FUNDAMENTOS DA PRECIPITAÇÃO	7
3.2.1. Processo de Precipitação.....	7
3.2.2. Termodinâmica da Cristalização	9
3.2.3. Nucleação	13
3.2.4. Crescimento dos Cristais	14
3.2.5. Caracterização e Forma do Cristal	16
3.2.6. Reatores.....	17
3.3. ASPECTOS TERMODINÂMICOS.....	19
3.3.1. Sistema Carbonato-Magnésio	21
3.4. CALCINAÇÃO	34
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	37
4.1. SIMULAÇÃO DO SISTEMA DE PRECIPITAÇÃO	37
4.2. ENSAIOS DE PRECIPITAÇÃO	38
4.2.1. Preparo das Soluções.....	38

4.2.2. Ensaio de Precipitação	38
4.2.3. Conversão da Precipitação	40
4.3. ENSAIOS DE CALCINAÇÃO	41
4.3.1. Calcinação do Produto da Precipitação	41
4.3.2. Condições Operacionais para a Calcinação	41
4.4. CARACTERIZAÇÃO DA SOLUÇÃO, DO SÓLIDO PRECIPITADO E DO CALCINADO	42
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	45
5.1. MODELAGEM DO SISTEMA	45
5.1.1. Simulação para análise da variação do pH	45
5.1.2. Simulação Razão Magnésio – Carbonato	47
5.2. ENSAIOS DE PRECIPITAÇÃO	49
5.2.1. Análise do pH	49
5.2.2. Avaliação do comportamento das espécies em solução	52
5.2.3. Análise da supersaturação da Nesqueonita	56
5.2.4. Caracterização do Produto da Precipitação	59
5.2.5. Estudo estatístico	64
5.2.6. Caracterização do Produto de Calcinação	70
6. CONCLUSÕES	73
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	75
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	76
ANEXOS	90

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Processo para recuperação de magnésio a partir da magnésia para precipitação de hidróxido de níquel.....	2
Figura 2 - Representação do Diagrama de Miers para um determinado composto (Modificado de Shönel & Garside, 1992).....	21
Figura 3 - Representação das fases do sistema ternário $Mg(OH)_2 - MgCO_3 - H_2O$, AT artinite, DG dipingite, HM hidromagnesita, LF lansfornita, NQ nesqueonita (Jauffret et al., 2015).....	23
Figura 4 - Diagrama de fase para o sistema $MgO-CO_2-H_2O$. (a) Formação das fases estáveis, (b) Magnesita suprimida dos cálculos, (c) Hidromagnesita e magnesita suprimidas dos cálculos e (d) Magnesita, hidromagnesita e artinita suprimidas dos cálculos (Adaptado).....	24
Figura 5 - Diagrama de fases sistema $MgO-CO_2-H_2O$ (a) Formação das fases estáveis, (b) Magnesita suprimida dos cálculos, (c) Hidromagnesita e magnesita suprimidas dos cálculos, equilíbrio entre brucita, artinita e nesqueonita e (d) Magnesita, hidromagnesita e artinita suprimidas dos cálculos (Adaptado).	25
Figura 6 - Estrutura da nesqueonita (C: átomos cinzas, O: átomos verdes, Mg: átomos roxos, H: átomos brancos) (Downs & Hall-Wallace, 2003).	26
Figura 7 - Solubilidade da Nesqueonita em água pura (Wang & Li, 2012).....	29
Figura 8 - Solubilidade da nesqueonita em NaCl (Wangg & Li, 2012).....	30
Figura 9 - Solubilidade da nesqueonita em $MgCl_2$ (Wang & Li, 2012).....	30
Figura 10 - Representação esquemática da relação entre os mecanismos do processo de precipitação (Adaptado de Nývlt et al., 2001)	8
Figura 11 - Perfil de concentração perpendicular à superfície do cristal durante o crescimento (Adaptado de Lewis et al., 2015).....	15
Figura 12 - Opções de alimentação dos reagentes para reduzir a supersaturação local (Adaptado de Lewis et al., 2015)	18
Figura 13 - Representação dos tipos de reatores contínuos (Demopoulos, 2009).	19
Figura 14 - Representação das etapas de dissociação térmica do carbonado de magnésio em óxido de magnésio.....	34

Figura 15 - Esquema representativo dos procedimentos experimentais do trabalho	37
Figura 16 - Representação do reator TEC-BIO-FLEX. (1) reator de vidro de 4,5 L (2) Rotor de agitação - impelidor com pás retas a 90°, (3) solução com agente precipitante, (4) monitor de pH e vazão, (5) bomba peristáltica (6) sensor de pH, (7) sensor de temperatura (8) sensor de condutividade (9) condutímetro (10) computador (TECNAL, 2014).....	39
Figura 17 - Comportamento da concentração do magnésio pela simulação no PHREEQC na precipitação a 25°C com controle de pH=7,5±0,29 e sem o controle de pH curva de adição de Na ₂ CO ₃ a 1,55x10 ⁻² mol/etapa – banco de dados Pitzer.	47
Figura 18 - Comportamento do pH durante a precipitação a 25°C pela simulação no PHREEQC, com controle (pH=7,5±0,29) e sem o controle. Banco de dados utilizado: Pitzer.	Erro! Indicador não definido.
Figura 19 - Comportamento (a) da concentração de magnésio, (b) da concentração de carbonato, (c) do pH e (d) índice de supersaturação pela simulação no PHREEQC na precipitação a 25°C sem o controle de pH em razões estequiométricas de 0,5:1; 1:1 e 2:1 (CO ₃ ²⁻ / Mg, respectivamente) e banco de dados Pitzer.	48
Figura 20 - pH da solução em função do tempo de ensaio de precipitação à 24,72±1,20°C e rotação de 300rpm (a) média dos ensaios e (b) ensaios de precipitação.....	50
Figura 21 - Relação entre a variação da concentração de magnésio e carbonato obtidos experimentalmente no ensaio de precipitação à 24,72±1,20°C e rotação de 300rpm e na simulação com o PHREEQC a 25°C e banco de dados Pitzer.	52
Figura 22 - Relação entre a variação da concentração de sódio, sulfato e cloreto obtidos na simulação com o PHREEQC a 25°C e banco de dados Pitzer e experimentalmente no ensaio de precipitação à 24,72±1,20°C e rotação de 300rpm.	54
Figura 23 – Relação entre o quociente de reação (Q) e a constante de equilíbrio (K _{ps}) para o (a) sulfato de sódio (K _{ps} =0,5 à 25°C - PHREEQC) e para a (b) nesqueonita (K _{ps} = 6,76x10 ⁻⁶ à 25°C - PHREEQC), durante o ensaio de precipitação à 24,72±1,20°C e rotação de 300rpm.	55

Figura 24 - Representação da média dos ensaios TP1 e TP2 para a condutividade e índice de supersaturação (IS) de precipitação à $24,72\pm 1,20^{\circ}\text{C}$ e rotação de 300rpm.	57
Figura 25 - Relação entre a supersaturação e a extensão da precipitação durante o ensaio à $24,72\pm 1,20^{\circ}\text{C}$ e rotação de 300rpm.	58
Figura 26 - Difratoograma do sólido precipitado à $24,72\pm 1,20^{\circ}\text{C}$ e rotação de 300rpm e padrões de nesqueonita e sulfato de sódio.	59
Figura 27 - Análise termogravimétrica do produto obtido da etapa de precipitação a $24,72\pm 1,20^{\circ}\text{C}$ e rotação de 300 rpm, em atmosfera inerte de N_2 ($50\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$) e razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	61
Figura 28 - Imagens por microscopia óptica dos sólidos precipitados aos (a) 60 minutos e (b) 120 minutos de ensaio a $24,72\pm 1,20^{\circ}\text{C}$ e rotação de 300rpm.	63
Figura 29 - Superfície de resposta do planejamento de experimentos para o modelo ajustado a partir dos dados obtidos dos ensaios de calcinação do sólido precipitado.	68
Figura 30 - Efeito das temperaturas de calcinação (450 , 550 e 650°C) e dos tempos de permanência (15 a 240 minutos) na atividade do sólido.	69
Figura 31 - Difratoogramas do sólido obtido na calcinação nas temperaturas de aquecimento 450°C e 650°C em tempo de permanência no forno mufla ambas por 2 horas e a 550°C por 4 horas.	71
Figura 32 - Diagrama de especificação do carbonato à 25°C . Erro! Indicador não definido.	
Figura 33 - Diagrama de solubilidade para Nesqueonita à 25°C	103

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição da solução concentrada de sulfato de magnésio real do processamento do níquel (adaptado de Harvey et al., 2011).	2
Tabela 2 - Carbonatos de magnésio em um sistema Mg-CO ₂ -H ₂ O	22
Tabela 3 - Estudos sobre precipitação de nesqueonita	31
Tabela 4 - Composição inicial da solução sintética concentrada de sulfato de magnésio (Adaptado Harvey et al., 2011)	38
Tabela 5 - Condições de temperatura e tempo de permanência do sólido em forno mufla para os pontos central, cúbicos e axiais do projeto de experimentos (2 ²) para a calcinação do produto de precipitação.	41
Tabela 6 - Parâmetros e métodos utilizados para a caracterização da etapa de precipitação	42
Tabela 7 - Parâmetros da solução sintética concentrada de sulfato de magnésio gerados pela simulação no PHREEQC e obtidos experimentalmente.	45
Tabela 8 – Distribuição inicial das espécies na solução sintética pelo PHREEQC.	46
Tabela 9 - Relação entre o índice de supersaturação para a nesqueonita simulado pelo PHREEQC e o calculado a partir dos dados coletados experimentalmente durante o ensaio de precipitação à 24,72±1,20°C e rotação de 300rpm.	56
Tabela 10 - Etapas de decomposição térmica do carbonato de magnésio obtido na precipitação.	62
Tabela 11 - Etapas de decomposição térmica do sólido obtido na precipitação e perda de massa teórica para as fases de sulfato de sódio.	62
Tabela 12 - Resultados dos ensaios de calcinação do produto da precipitação a partir do planejamento de experimentos (2 ²).	65
Tabela 13 - Análise de variância para a calcinação do sólido precipitado	66
Tabela 14 - Análise de variância ajustada para a calcinação do sólido precipitado	67

LISTA DE SÍMBOLOS

a : atividade do soluto

a_w : atividade da água

c : concentração molar do soluto

C_A, C_B : concentração das espécies A e B, respectivamente

c_b : concentração em massa

c_{eq} : concentração molar no equilíbrio

c_i : concentração cristal-interface

CSTR: Reator de Tanque Agitado Contínuo

DCCR: Delineamento Composto Central Rotacional

DRX: Difração de raios-x

EEA: Espectroscopia de Absorção Atômica

IS: Índice de Supersaturação

K_{sp} : constante do produto de solubilidade

K_1, K_2, K_3 : constantes das espécies associadas ao magnésio

K_4, K_5 : constantes de dissolução do H_2CO_3 e HCO_3^- , respectivamente

m : molalidade

M : molaridade

m_i : massa inicial

m_f : massa final

MSCPR: Cristalizador de Remoção de Produtos Classificados de Suspensão Mista

MSMPR: Cristalizador de Remoção de Produtos Mistos de Suspensão Mista

MHP: *Mixed Hydroxide Precipitation* (Precipitado Misto de Hidróxido)

Q : quociente de reação

R : constante dos gases ideais

rpm: rotação por minuto

S : razão da supersaturação

T : temperatura ($^{\circ}C$ ou K)

TG/DTG: Análise Termogravimétrica

USGS: *United States Geological Survey* (Serviço Geológico dos Estados Unidos)

x : coeficiente estequiométrico da espécie A

y : coeficiente estequiométrico da espécie B

z : valência dos íons

γ : coeficiente de atividade das espécies

δ : espessura do filme estagnado

ΔG : energia livre de Gibbs

ΔG° : energia livre padrão de Gibbs

$\Delta\mu$: Supersaturação

μ_{liq} : potencial químico da solução

$\mu_{\text{liq,eq}}$: potencial químico da solução em equilíbrio

1. INTRODUÇÃO

O carbonato de magnésio pode se apresentar sobre a forma de nesqueonita ($\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), importante mineral portador de magnésio, e que tem despertado cada vez mais interesse por ser um precipitado de fácil filtração e que, após sua calcinação, pode produzir um óxido de magnésio (MgO) de alta pureza (Wang & Li, 2012; Shan et al., 2013; Dong et al., 2018, 2009; Cheng et al., 2019, 2009). Além disso, a nesqueonita armazena o CO_2 , ou seja, atua na mineralização do carbono. Esta estratégia pode ser utilizada como forma de reduzir a poluição atmosférica e também como meio para a produção de produtos que podem ser utilizados na indústria farmacêutica, de cimentos e na engenharia de uma forma geral (Wang & Li, 2012; Hao & Al-Tabbaa, 2014; Morgan et al., 2015; Ding et al., 2016; Glasser et al., 2016; Hwang et al., 2018; Harrison et al., 2019). A nesqueonita também pode ser utilizada no armazenamento de resíduos nucleares (Xiong & Lord, 2008; Chaka et al., 2016) bem como para aplicação na fabricação de materiais funcionais e de proteção ambiental (Wu et al., 2011).

No sistema carbonato-magnésio, além da sua forma anidra, a magnesita, várias são as formas hidratadas como a barringtonita ($\text{MgCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), nesqueonita ($\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), a lansfrodita ($\text{MgCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), a artinita ($\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), a hidromagnesita ($\text{MgCO}_3 \cdot 4\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) e a dipingita ($\text{Mg}_5 \cdot (\text{CO}_3)_4 \cdot (\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$). Em condições naturais, a nesqueonita e os demais minerais carbonáticos podem ser formados pelo intemperismo de silicatos e hidróxidos, por um processo conhecido como mineralização de carbono (Harrison et al., 2019). A nesqueonita também pode ser obtida a partir da recuperação de cloreto de magnésio de salmouras naturais como foi feito por Dong e colaboradores (2008). Já Ding e colaboradores (2016) utilizaram talco primitivo, cuja composição química é SiO_2 , MgO , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , TiO_2 , para a síntese de nesqueonita, uma das formas mais utilizadas para a sua produção por precipitação a partir de soluções contendo magnésio juntamente fontes de carbonato.

A nesqueonita pode ser utilizada para a produção da magnésia (MgO), através da calcinação. Como parte do processamento do níquel em várias usinas localizadas na Austrália, o óxido de magnésio é usado como agente precipitante para hidróxido de níquel e cobalto criando um produto intermediário de hidróxido rico em níquel-cobalto (cerca de 42% Ni e 3% Co) denominado MHP (*Mixed Hydroxide Precipitate*). O uso do MgO como agente precipitante, por apresentar uma solubilidade mais baixa,

permite uma formação eficiente do MHP da solução inicial (White, 1999). Após o minério de níquel ser lixiviado com ácido sulfúrico e ter impurezas como ferro e alumínio solubilizadas, o MHP é precipitado utilizando o óxido de magnésio, contudo, quantidades residuais de magnésio permanecem no MHP como impureza, o que torna necessário uma purificação adicional através de uma etapa de cristalização. Entretanto, a maior parte do magnésio utilizado no processo sai como solução concentrada em sulfato de magnésio, cuja composição é apresentada pela Tabela 1, efluente este que além de ser um passivo ambiental é armazenado em tanques (Harvey et al., 2011). Um diagrama simplificado do processo é apresentado na Figura 1.

Tabela 1 - Composição da solução concentrada de sulfato de magnésio real do processamento do níquel (adaptado de Harvey et al., 2011).

	SO ₄ ²⁻	Mg ²⁺	Na ⁺	Cl ⁻	Ca ²⁺	Br ⁻	K ⁺	Ni ²⁺	Co ²⁺	Mn ²⁺
(g/L)	165	40	18	32	0,68	0,13	0,64	<0,01	<0,01	<0,5
(mol/L)	1,72	1,65	0,78	0,903	0,017	0,002	0,016	-	-	-

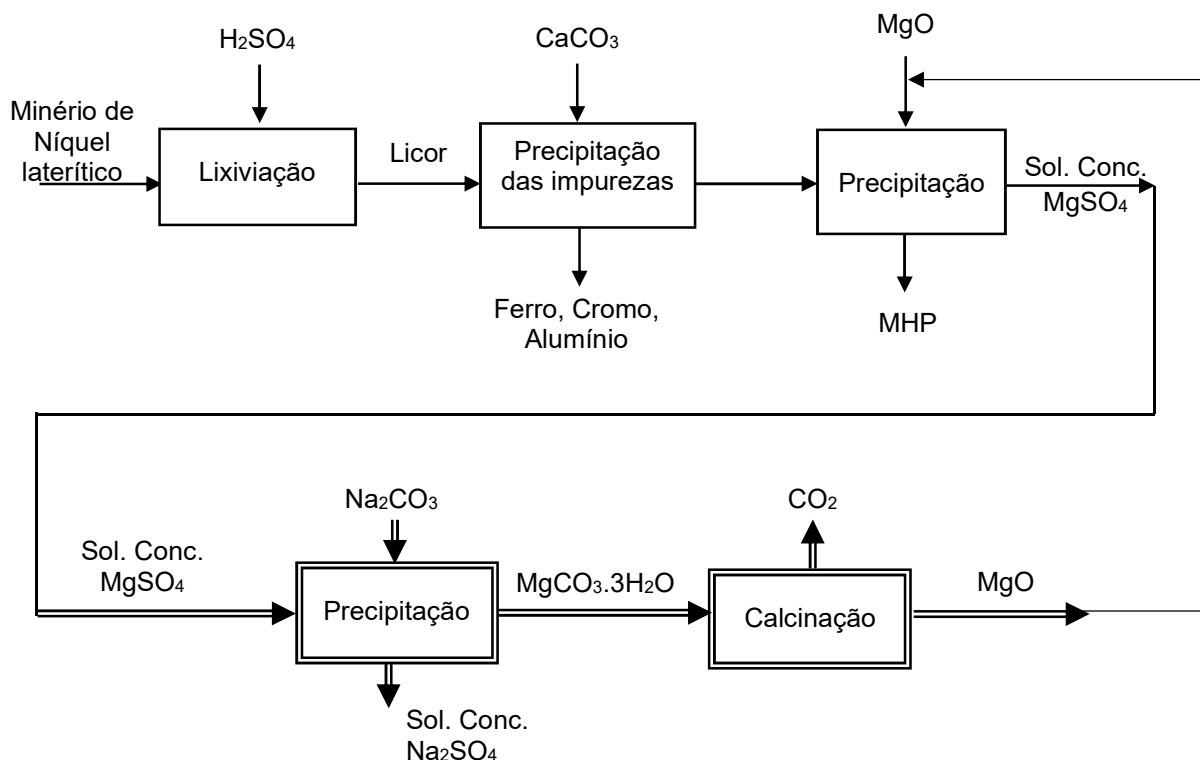


Figura 1 - Processo para recuperação de magnésio a partir da magnésia para precipitação de hidróxido de níquel.

Seguindo o diagrama apresentado na Figura 1, tem-se como a primeira etapa para a recuperação do óxido de magnésio a precipitação da nesqueonita, que acontecerá após a precipitação do MHP. O método utilizado é de extrema importância, uma vez que parâmetros como pureza, cristalinidade, solubilidade, morfologia, distribuição de tamanhos e área superficial específica das partículas podem variar (Lagno et al., 2012). Vale ressaltar que, se partículas irregulares forem produzidas, uma filtração ineficiente poderá ocorrer e com isso pode-se gerar um calcinado de baixa reatividade.

No presente trabalho, o equilíbrio do sistema Carbonato de Magnésio-Água foi modelado, para se ter um conhecimento prévio sobre seu comportamento, em uma faixa de condições pré-estabelecidas para o processo, baseado no exposto pela Tabela 1, com dados termodinâmicos e modelos específicos para soluções eletrolíticas utilizando o *software* PHREEQC, disponibilizado pelo Serviço Geológico dos Estados Unidos (USGS, 2017). Já no estágio de calcinação, propriedades como morfologia das partículas de carbonato, temperatura e o tempo são variáveis importantes e essenciais, que influenciam a extensão da reação e a área superficial das partículas de óxido de magnésio a ser formadas (Birchal et al., 2000).

Neste contexto, o presente trabalho tem como objetivo principal precipitar o magnésio sob forma de carbonato, a partir de uma solução sintética que simule as condições da solução residual de sulfato de magnésio da indústria de processamento do níquel e, em seguida, calcinar o produto da precipitação a fim de se obter um óxido de magnésio de alta pureza, para que possa ser usado como agente precipitante do hidróxido de níquel. Para tanto, condições operacionais das etapas de precipitação e calcinação como composição da solução, pH, agitação, níveis de supersaturação, tempo de reação e temperatura foram investigados para a obtenção de um produto final de alta qualidade.

Ressalta-se que este estudo foi feito em cooperação com a Universidade de Queensland, na Austrália. O projeto para melhorar a produção de níquel envolveu duas etapas de inovação: a recuperação do óxido de magnésio para ser reutilizado no processo como agente precipitante, apresentada neste trabalho, e a melhoria da separação do magnésio durante a cristalização do sulfato de níquel, material de estudo dos demais pesquisadores envolvidos no projeto.

Desse modo, pretende-se contribuir para a melhoria do processamento de níquel, através de práticas de economia circular, utilizando um reagente de baixo custo e projetado especificamente para aplicações neste setor.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

O objetivo geral é estudar o processo de precipitação e calcinação do carbonato de magnésio hidratado (nesqueonita) a partir de uma solução concentrada de sulfato de magnésio. Propõe-se a recuperação de um óxido de magnésio suficientemente ativo para que possa ser reutilizado como agente precipitante na indústria de processamento de níquel. E, através de práticas de economia circular, contribuir para a melhoria do processamento de níquel utilizando um reagente de baixo custo e projetado especificamente para aplicações neste setor.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- i. Simular a precipitação do carbonato de magnésio com o *software* PHREEQC visando a precipitação da nesqueonita a partir de soluções sintéticas de sulfato de magnésio similares às obtidas no processamento de níquel e comparar o resultado experimental com o simulado;
- ii. Realizar a calcinação do produto obtido da precipitação em condições operacionais determinadas através de planejamento experimental, para determinar condições adequadas para obter um produto de reatividade similar ao comercial;
- iii. Caracterizar o carbonato de magnésio hidratado precipitado da calcinação (óxido de magnésio) quanto às fases minerais presentes e avaliar a reatividade do MgO.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1. NÍQUEL: INDÚSTRIA E PROCESSAMENTO

O níquel é um metal branco prateado com propriedades químicas que o torna estável, além de possuir boa ductilidade e maleabilidade (Lin, 2017). Apresenta ponto de ebulição de 1453°C, o que lhe confere uma boa resistência mecânica, à corrosão e à oxidação, se tornando imprescindível na indústria, devido às suas diversas aplicações (ANM, 2017). Juntamente com o ferro, sílica, oxigênio e magnésio, o níquel é um dos elementos mais abundantes e comuns da Terra (Duarte & Pasqual, 2010). Os principais países produtores de níquel são Filipinas, Nova Caledônia, Austrália, Indonésia, Brasil, Canadá, China (USGS, 2020).

Os minérios de níquel podem ser encontrados associados a sulfetos ou óxidos. Os minérios sulfetados possuem em sua composição sulfetos de cobre, cobalto, ferro e alguns metais valiosos como platina, prata e ouro, além do níquel. Já os minérios oxidados, também conhecidos como minérios lateríticos, são formados pelo intenso intemperismo de rochas ultramáficas constituindo a principal fonte de níquel, e suas reservas superam à do minério associado a sulfetos (Butt & Cluzel, 2013, Santos, 2017; ANM, 2017). Dois são os tipos desse minério: (i) o limonítico que possui elevados teores de ferro, alumínio e sílica e baixos teores de magnésio; e (ii) saprolítico que possui baixos teores de ferro e alumínio e altos teores de magnésio e sílica.

As reservas terrestres identificadas até fevereiro de 2018 pela USGS (Serviço Geológico dos Estados Unidos), contam com pelo menos 130 milhões de toneladas de níquel, sendo 60% em lateritas e 40% em depósitos de sulfetos, além dos depósitos em crostas de manganês e em nódulos no fundo do oceano que também são encontrados.

Na indústria, o níquel possui aproximadamente 70% da sua utilização em siderurgias destinadas à fabricação de aço-inoxidável e os 30% restantes estão divididos em ligas não-ferrosas, galvanoplastia, ligas de aço, fundição, revestimento anticorrosivo, pigmentos cerâmicos, baterias, materiais porosos e catalisadores (ANM, 2017).

Após sua extração, seja o minério sulfetado ou laterítico, etapas de concentração são essenciais. Para o minério de níquel sulfetado a concentração pode ser feita através de técnicas convencionais como flotação (Gadelha et al., 2015). Já

para o tratamento do minério laterítico, métodos convencionais não apresentam bons resultados, uma vez que o níquel se encontra disseminado na matriz mineral associado aos óxidos de ferro e silicatos o que faz necessário o uso de métodos específicos. Técnicas como lixiviação ácida a alta temperatura e pressão, Processo Caron, ou técnicas a altas temperaturas (Mubarok et al, 2013; Vaughan et al., 2013; Oustadakis et al., 2006; Wang et al., 2011) são empregadas.

O processamento do minério de níquel pode ser realizado por processos hidrometalúrgicos ou pirometalúrgicos, dependendo apenas do teor e composição química do minério (Carvalho et al., 2015). A produção de níquel metálico tem sido cada vez mais realizada pela rota hidrometalúrgica, visto que processos pirometalúrgicos têm uma alta geração de resíduos tóxicos, alto custo operacional e energético e não são adequados para concentrar minérios lateríticos (Santos, 2014).

3.2. FUNDAMENTOS DA PRECIPITAÇÃO

3.2.1. Processo de Precipitação

Uma das definições para precipitação é fato de que o produto é formado através de uma reação química, também chamada de cristalização reativa. Uma série de fatores decorrem dessa definição, dando à precipitação várias características. Uma delas é a baixa solubilidade dos sólidos formados, que permite que supersaturações elevadas sejam obtidas e isso garante que as taxas de nucleação primária sejam muito altas. Outro fator importante é que em altas taxas de nucleação um grande número de núcleos é produzido, o que limita o tamanho médio dos cristais (Söhnel & Garside, 1992).

No processo de precipitação, com intuito de formar um produto pouco solúvel (solubilidade na faixa de 0,001 a 1 kg/m³), dois reagentes solúveis são misturados. Visando uma alta recuperação, as soluções com concentrações elevadas, ou seja, com supersaturações muito altas e com uma maior conversão da espécie formada em partículas sólidas é, em sua maioria, um processo muito rápido. Entretanto, altos níveis de supersaturação podem levar à formação de produtos de baixa qualidade (pequenos cristais primários e aglomerados) e de outras fases indesejadas, como polimorfos ou fases amorfas (Lewis et al., 2015).

Desse modo, a precipitação é dominada pelos seguintes mecanismos: (i) nucleação primária, que desempenha papel dominante no processo de precipitação; (ii) aglomeração, que é a formação de pequenas partículas, favorecida pela baixa taxa de crescimento; (iii) crescimento, responsável pela formação das pontes cristalinas que formam os aglomerados e (iv) envelhecimento, que acontece com a recristalização das partículas menores em partículas maiores. Como mostra a Figura 2, a supersaturação afeta diretamente as taxas de nucleação, crescimento, aglomeração e o tamanho médio dos cristais (Lewis et al., 2015).

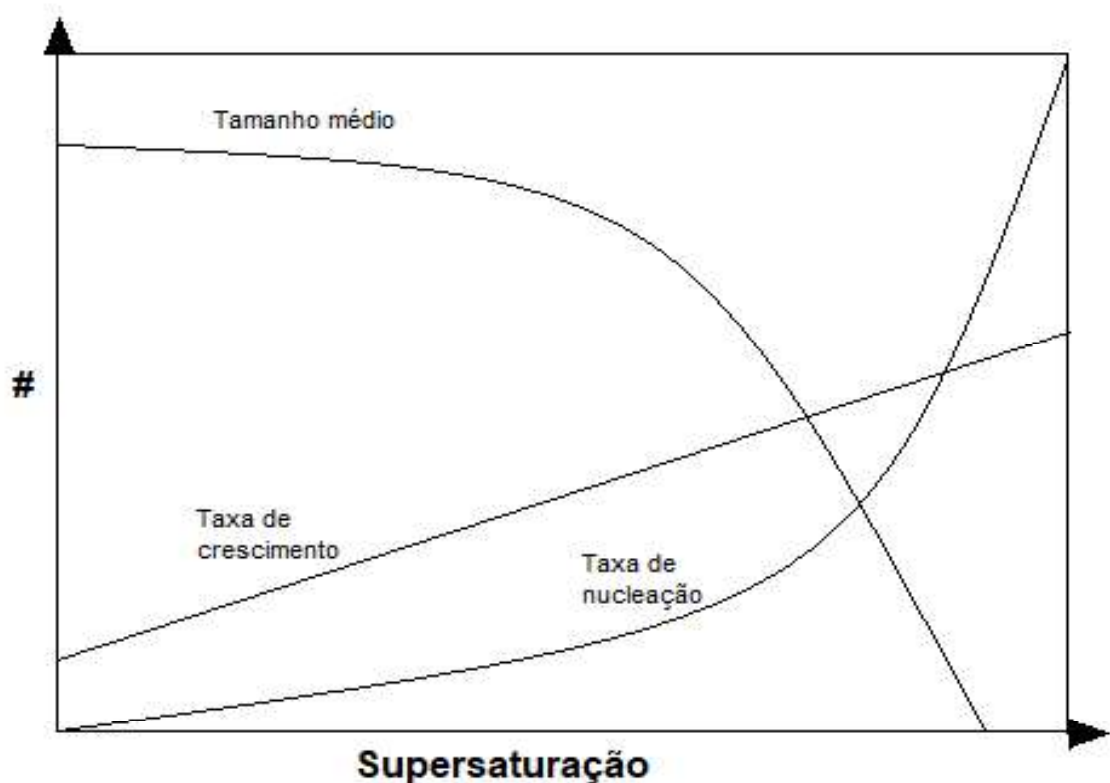


Figura 2 - Representação esquemática da relação entre os mecanismos do processo de precipitação (Adaptado de Nývlt et al., 2001)

Para altos níveis de supersaturação a taxa de crescimento aumenta linearmente e a taxa de nucleação cresce rapidamente, isto leva, conseqüentemente, a geração de cristais significativamente menores (Nývlt et al., 2001, Lewis et al., 2015). Sendo assim, para a obtenção de cristais de tamanhos maiores, a supersaturação deve ser controlada.

3.2.2. Termodinâmica da Cristalização

A partir do diagrama de solubilidade da espécie é possível determinar o estado termodinâmico da solução, considerando uma solução homogênea que não esteja necessariamente em estado de equilíbrio. Assim, se o estado termodinâmico da solução estiver situado abaixo da linha de solubilidade, a solução é dita ser sub saturada, se estiver na linha de saturação, diz-se que a solução está saturada e se estiver acima da linha de solubilidade, a solução é dita supersaturada, estado em que o processo relacionado à cristalização acontece (Lewis et al., 2015).

Outro fator importante no processo de precipitação é o grau de supersaturação, que determina a taxa e os mecanismos de cristalização. Sendo assim, a análise das grandezas termodinâmicas do sistema, como composição química, a concentração do soluto e a energia de Gibbs de formação da fase precipitada são determinantes para confiabilidade dos resultados da modelagem da precipitação (Paliwal & Jung, 2019). Vale ressaltar que, apesar da análise termodinâmica indicar a viabilidade do processo, reações paralelas podem ocorrer simultaneamente e levar à formação de fases adicionais (Demopoulos, 2009).

Em um sistema fora do seu estado de equilíbrio e que a solução esteja supersaturada, o potencial químico da solução μ_{liq} é maior que o valor correspondente do equilíbrio $\mu_{liq,eq}$. A supersaturação que representa a força motriz da termodinâmica da cristalização é dada pela diferença entre os potenciais químicos da solução saturada e supersaturada. Para sistemas em que o soluto for uma única espécie, a força motriz ($\Delta\mu$) é dada pela Equação 1 (Lewis et al., 2015).

$$\Delta\mu = RT \ln \frac{a}{a_{eq}} = RT \ln \frac{\gamma c}{\gamma_{eq} c_{eq}} = RT \ln S_a \quad (1)$$

$$S_a = \frac{\gamma c}{\gamma_{eq} c_{eq}} \quad (2)$$

Onde γ é o coeficiente de atividade, a é a atividade do soluto (M), c é a concentração molar do soluto (kg soluto/kg ou m³ de solvente), c_{eq} é a concentração

molar no equilíbrio, R é a constante dos gases, T a temperatura e S_a é a razão de supersaturação baseada na atividade.

Em baixas supersaturações, quando o estado termodinâmico da solução supersaturada não está longe do equilíbrio, ou seja, para compostos de baixa a moderada solubilidade, a Equação 1 pode ser simplificada e gerar a Equação 3 (condição de soluções ideais).

$$\Delta\mu = RT \ln \frac{C}{C_{eq}} = RT \ln S_c \quad (3)$$

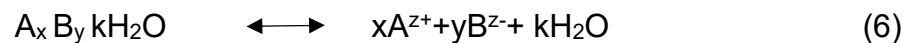
$$S_c = \frac{C}{C_{eq}} \quad (4)$$

A razão da supersaturação é dada por:

$$\frac{C - C_{eq}}{C_{eq}} = S_c - 1 \quad (5)$$

Onde S_c é a razão de supersaturação baseada na concentração, C é a concentração molar do soluto (kg soluto/kg ou m^3 de solvente), C_{eq} é a concentração molar no equilíbrio, R é a constante dos gases e T a temperatura.

Entretanto, para espécies iônicas, como há a dissociação dos cátions e ânions (Equação 6), a presença de íons na solução dá origem a vários efeitos como o da força iônica, a formação de alguns complexos, alterações na cinética e na taxa de precipitação (Bollinger et al., 1992). Desta forma, a constante de equilíbrio de solubilidade, que é obtida pela relação entre o equilíbrio das atividades dos cátions e ânions (Equação 7) pode ser calculada (Söhnel & Garside, 1992), e fornece a solubilidade, que depende de mais de uma espécie em solução



$$K_{sp} = (a_{Aeq})^x \cdot (a_{Beq})^y (a_w)^k \quad (7)$$

Onde z representa a valência dos íons, K_{sp} é a constante de equilíbrio de solubilidade e a_{eq} e a_w são a atividade no equilíbrio das espécies e da água, respectivamente. A atividade da água em uma solução contendo apenas substâncias de solubilidade moderada no equilíbrio é igual a 1.

Sendo assim, em situações de reações químicas e envolvendo especiação, a supersaturação deve ser calculada em função da concentração das espécies, como mostra a Equação 8.

$$S = \left(\frac{(C_A \gamma_A)^x (C_B \gamma_B)^y}{K_{eq}} \right)^{\frac{1}{x+y}} \quad (8)$$

Para $x = y = 1$ e $\gamma_A = \gamma_B = 1$ a Equação 8 se reduz a:

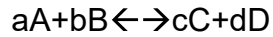
$$S = \frac{C}{C_{eq}} = \sqrt{\frac{C_A C_B}{K_{sp}}} \quad (9)$$

Onde S é supersaturação, C_A é a concentração da espécie A , C_B é a concentração da espécie B , x e y são os coeficientes estequiométricos das espécies A e B , respectivamente, K_{sp} a constante de equilíbrio de solubilidade e γ_A e γ_B são os coeficientes de atividade das espécies A e B , que pode ser calculado a partir das equações dos modelos de Debye-Hückel, Pitzer e outros.

São reportadas na literatura outras formas em que a supersaturação pode ser obtida, como mostra a Equação 10, em que além da constante de equilíbrio (K_{sp}) o produto de atividade iônica (Q_1) é considerado (Case et al., 2011).

$$S = \log \frac{Q_1}{K_{sp}} \quad (10)$$

De uma forma geral, para que a reação de precipitação aconteça espontaneamente, a energia livre de Gibbs deve ser minimizada, como segue (Osseo-Asare, 2006):



$$\Delta G = \Delta G^o + RT \ln Q < 0 \quad (11)$$

$$Q = \frac{\{C\}^c \{D\}^d}{\{A\}^a \{B\}^b} \quad (12)$$

Para o equilíbrio, em que $\Delta G = 0$, as equações (11) e (12) se tornam:

$$\Delta G^o = -RT \ln K_{sp} \quad (13)$$

$$K_{sp} = \frac{(a_C)_{eq}^c (a_D)_{eq}^d}{(a_A)_{eq}^a (a_B)_{eq}^b} \quad (14)$$

Onde ΔG e ΔG^o são a energia livre de Gibbs e energia livre padrão de Gibbs, respectivamente, Q é o quociente de reação em termos de concentração, K_{sp} é a constante de equilíbrio de solubilidade e a_{eq} representa o equilíbrio da atividade.

Para uma espécie que se dissocia completamente, como a Equação (6), o coeficiente de atividade é dependente da força iônica, definida pela Equação 15.

$$I = \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2 \quad (15)$$

Onde m é a molalidade e z a carga do íon da espécie i .

3.2.3. Nucleação

Para que a formação dos cristais seja possível, é necessário que a solução esteja supersaturada. Sendo assim, a mudança de uma fase A para uma fase B só começa a partir do momento em que pelo menos um núcleo da fase B seja formado na fase A, e então, a fase B aumenta seu volume e permite a completa transição de fase, que acontece muitas das vezes depois que o processo se torna termodinamicamente possível (Söhnel & Garside, 1992).

A nucleação pode acontecer por dois mecanismos distintos, sendo eles a (i) nucleação primária e (ii) a nucleação secundária. A nucleação primária está dividida em homogênea e heterogênea e é caracterizada pela formação dos cristais sem a presença de outros cristais. Se a solução for pura a formação dos núcleos acontece por nucleação homogênea, enquanto que na presença de substâncias sólidas estranhas no meio a formação dos cristais acontece por nucleação heterogênea. A nucleação homogênea acontece com a formação da nova fase sólida resultante de flutuações na concentração causada pelo agrupamento de solutos na solução, de forma espontânea. Já na nucleação heterogênea, a formação da nova fase é induzida pela presença de pequenas partículas presentes na solução em que a nucleação se iniciará (Söhnel & Garside, 1992; Lewis et al., 2015, Nývlt et al., 2001).

Por outro lado, na nucleação secundária é necessário a presença de um ou mais cristais do próprio material que está sendo cristalizado, em valores de supersaturação moderados a baixos. Existem diferentes tipos de nucleação secundária, sendo elas: (i) a semeadura inicial, quando são introduzidos em uma solução os cristais de semente seca; (ii) crescimento dendrítico, que há uma supersaturação das bordas e cantos dos cristais em relação ao meio das faces, ocasionando uma instabilidade durante o crescimento dos cristais; (iii) a nucleação de contato ou atrito, resultante das colisões entre os cristais e pás do rotor, dos cristais e as paredes dos vasos e, também, de colisões entre os cristais; e (iv) a criação de cisalhamento de fluidos, em que os núcleos secundários são formados devido às forças de cisalhamento do fluido turbulento que são exercidas sobre uma superfície de cristal (Lewis et al., 2015).

E em casos em que a taxa de nucleação é afetada pela presença de impurezas é necessário investigar sua influência separadamente, uma vez que as impurezas tanto podem atuar como inibidoras como catalisadoras na nucleação, influenciando

no período de indução e nas etapas de nucleação primária e secundária. A agitação é outro fator importante que exerce uma complexa influência na nucleação. É frequentemente utilizada para induzir a cristalização, aumentando a nucleação. Além disso, pode também diminuir a zona metaestável e, assim, a supersaturação máxima da solução ser atingida mais rapidamente (Mullin, 2001; Nývlt et al., 2001).

A nucleação pode ser investigada analisando-se o tempo de indução para uma dada supersaturação da solução. Esse período chamado período de indução da nucleação é o tempo gasto para que os primeiros cristais visíveis apareçam para uma dada supersaturação da solução. O resultado das medidas apresenta a dependência do período de indução com a supersaturação da solução (Nývlt et al., 2001). Essa relação é descrita pela Equação 16:

$$t_{ind} \approx \frac{K}{N} \quad (16)$$

Onde t_{ind} é o tempo de indução, K é a constante de proporcionalidade (usualmente próxima a 1) e N é a taxa de nucleação.

As taxas de nucleação são difíceis de serem previstas a partir dos cálculos, o que se tornam necessárias medições individuais para sua determinação. A taxa de nucleação primária é geralmente calculada como uma função exponencial da supersaturação e a taxa de nucleação secundária dependente do crescimento de fragmentos atritados (Lewis et al., 2015).

3.2.4. Crescimento dos Cristais

A taxa de crescimento de uma determinada face de um cristal pode ser expressa por sua taxa de crescimento linear, que pode ser diferente para as diferentes faces cristalográficas do cristal (Söhnel & Garside, 1992). Essa taxa de crescimento linear pode ser calculada de várias maneiras, sendo comumente usada a relação entre o aumento da massa do cristal por unidade de área por unidade de tempo. De uma forma geral, o mecanismo de crescimento está relacionado com as ligações laterais nas faces em crescimento dos cristais, da interação com o solvente, que está

diretamente ligada à solubilidade, e de colisões com a superfície dos cristais (Lewis et al., 2015).

Após a estabilidade do núcleo ser atingida, estes podem iniciar o crescimento dos cristais até atingirem tamanhos visíveis. Algumas são as teorias a fim de explicar o mecanismo e expressar a taxa de crescimentos dos cristais como a Teoria da Energia Superficial, Teoria de Adsorção em Camadas e a Teoria da Difusão. A primeira teoria se baseia na hipótese de que a forma assumida pelo cristal em crescimento é aquela que tem mínima energia superficial, porém não muito aceita devido à pouca evidência quantitativa. A segunda é baseada na existência de camadas adsorvidas do soluto ou moléculas sobre as faces dos cristais, baseada na termodinâmica. E, por último, a teoria da difusão considera que a disposição de um sólido sobre a face cristalina é um processo de difusão (Mullin, 2001).

Segundo Lewis e colaboradores (2015), em uma solução dois processos exercem influência durante o crescimento dos cristais: (i) transporte de massa da solução para a superfície do cristal e a (ii) integração das unidades de crescimento na superfície do cristal. O perfil de concentração perpendicular à superfície do cristal durante o processo de crescimento é apresentado pela Figura 3.

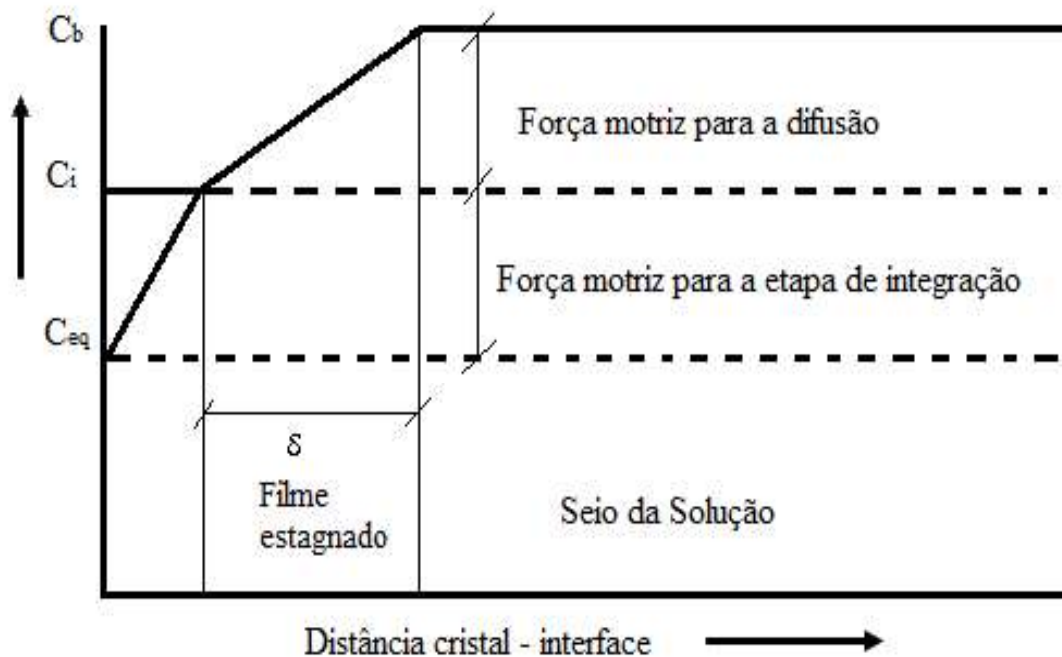


Figura 3 - Perfil de concentração perpendicular à superfície do cristal durante o crescimento (Adaptado de Lewis et al., 2015)

Na Figura 11, tem-se que c_b é a concentração, em massa, no seio da face, c_i é a concentração cristal-interface e c_{eq} a concentração no equilíbrio, dada no local onde a unidade de crescimento é incorporada no cristal.

A etapa de integração da superfície para compostos solúveis, geralmente não é limitante da taxa, sendo assim, a taxa de crescimento é determinada por difusão através da camada do filme com espessura δ na interface e a força motriz da difusão torna-se igual a $c_b - c_{eq}$, desde que $c_i = c_{eq}$. Já para compostos de baixa solubilidade, a etapa de integração da superfície torna-se limitante da taxa, e a força motriz da integração é então $c_b - c_{eq}$, desde que $c_i = c_b$. No entanto, para a maioria dos compostos ambas as etapas devem ser levadas em consideração no cálculo das taxas de crescimento.

3.2.5. Caracterização e Forma do Cristal

Um parâmetro muito importante na avaliação da qualidade de produto é a distribuição do tamanho dos cristais, uma vez que influencia diretamente o desempenho do processo, desde a separação dos cristais do licor-mãe até a secagem. Cristais menores contêm mais licor-mãe aderido à partícula após a filtração, por possuir uma área superficial relativamente grande comparado à massa total, o que resulta em um produto de menor pureza e uma maior tendência ao endurecimento (Lewis et al., 2015).

A forma e a morfologia de um cristal possuem significados diferentes, apesar da ligação direta que há entre eles. A morfologia é dada pelo tipo de faces do cristal, determinada pela sua estrutura interna. Enquanto a forma, influenciada pela pelas condições de crescimento, dada pela sua estrutura externa, é determinada por dois fatores: pela estrutura periódica do cristal e pela condição que cada cristal se desenvolve. Sendo assim, a forma de um cristal pode ser afetada pelas colisões com cristais vizinhos e equipamentos (Lewis et al., 2015). Quanto menor a supersaturação e mais intensa a agitação, mais isométrica se torna a forma dos cristais (Nývlt et al., 2001).

Características como granulometria, tamanho da partícula, densidade, área superficial e a identificação das fases e dos elementos químicos presentes na amostra são aspectos importantes e que devem ser estudados. Algumas técnicas de caracterização como fluorescência de raioX, difração de raio-X, espectroscopia de

absorção, microscopia eletrônica de varredura, área superficial específica por B.E.T., titulometria, dentre outras são capazes de mostrar como cada um desses parâmetros respondeu ao processo de precipitação.

3.2.6. Reatores

Para que a precipitação gere cristais de alta qualidade, o tipo de reator e a cinética de reação devem ser conhecidos. Sendo assim, inicialmente deve-se assumir se o processo acontecerá em um sistema fechado (batelada) ou aberto (contínuo). Para um sistema fechado, onde não há troca de massa com o meio externo, assume-se que o processo é isotérmico e que a supersaturação criada diminua com o tempo, atingindo eventualmente a saturação. Por outro lado, em sistemas tidos como aberto, a supersaturação é mantida constante (Söhnel e Garside, 1992).

Para um sistema fechado, a maior parte dos cristais são formados no início do processo, quando a supersaturação é alta e, por isso, possuem um menor tamanho. Com isso, à medida que a supersaturação diminui, o tamanho dos cristais também cresce, devido à formação de uma nova fase cristalina (Söhnel e Garside, 1992).

Como o grau de supersaturação é um dos fatores principais para a obtenção das taxas de precipitação, uma agitação de forma homogênea é desejada, uma vez que uma supersaturação homogênea no reator é essencial para a qualidade do produto final (Zauner, 2000). O tanque agitado é o tipo de reator mais popular no campo da engenharia química, equipado com defletores que visam aumentar a intensidade da mistura. Segundo Van Leeuwen e colaboradores (1996), a mistura em um tanque agitado ocorre em diferentes escalas de comprimento e tempo. Relatam que a macromistura no reator ocorre pelo bombeamento do agitador, o que causa sua circulação, mas não a mistura profunda das espécies. E a mesomistura acontece após as espécies reagentes serem introduzidas em um ponto de alimentação, onde a alimentação é misturada com a solução de passagem percorrendo por um movimento turbulento. Já a micromistura, que acontece na região de maior agitação, onde a mistura turbulenta é mais intensa, a difusão molecular assume o controle.

Altas supersaturações locais podem ser evitadas adicionando-se as soluções de alimentação próximas ao impulsor dos agitadores (Zauner, 1994). Além disso, a configuração da mistura também pode ser ajustada, o que pode incluir a alteração da

configuração de alimentação, velocidade de agitação e tipo de agitador. Tendo isto em vista e que os principais processos lentos acontecem após o período de mistura, a mudança na configuração da alimentação do reator não alterará a nucleação secundária, crescimento e aglomeração dos cristais (Lewis et al., 2015). Assim, algumas estratégias podem ser usadas para melhorar essas condições para compostos com solubilidade moderada como mostra a Figura 4.

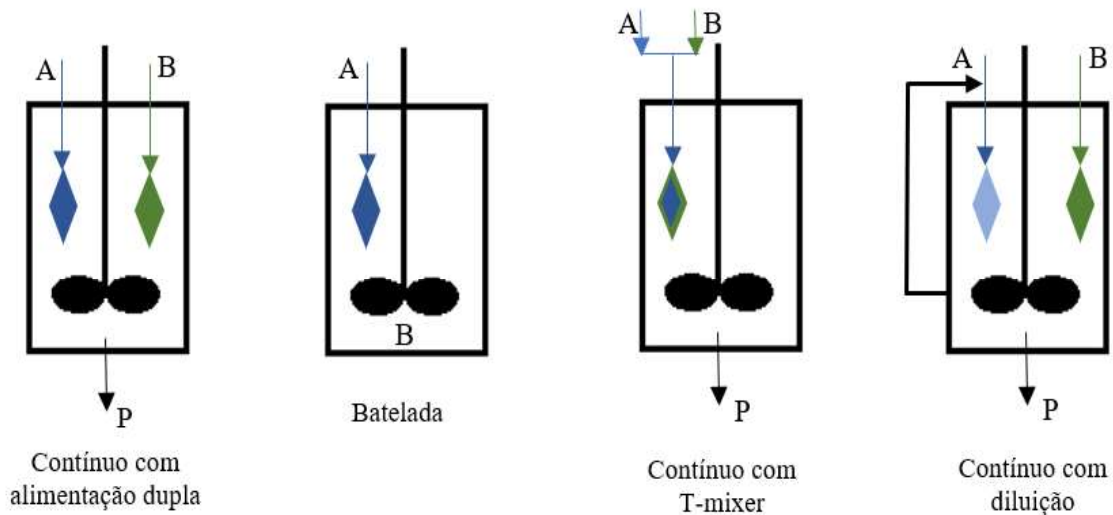


Figura 4 - Opções de alimentação dos reagentes para reduzir a supersaturação local (Adaptado de Lewis et al., 2015)

Nos reatores em batelada as taxas de supersaturação oscilam durante o processo, não sendo bom do ponto de vista de controle da supersaturação. Com isso, o agente precipitante deve ser adicionado de forma controlada a fim de minimizar este efeito (Demopoulos, 2009). Para um reator em batelada em que a alimentação dos reagentes é feita ao mesmo tempo, recomenda-se para evitar a folga do rotor no fundo do reator e para que as condições da mistura sejam mantidas em um mesmo padrão, adicionar uma certa quantidade de solução saturada ao reator e em seguida as soluções de alimentação (Zauner, 1994).

Já nos reatores contínuos de tanque agitado, as taxas de precipitação são independentes do tempo. Porém, a sementeira não intencional, o acúmulo de impurezas e sua difícil limpeza os tornam muitas vezes inadequados (Zauner, 1994). Podem ser classificados em dois tipos, o *Mixed Suspension Mixed Product Removal Crystallizer* (MSMPR) e o *Mixed Suspension Classified Product Removal Crystallizer* (MSCPR) como apresenta a Figura 5.

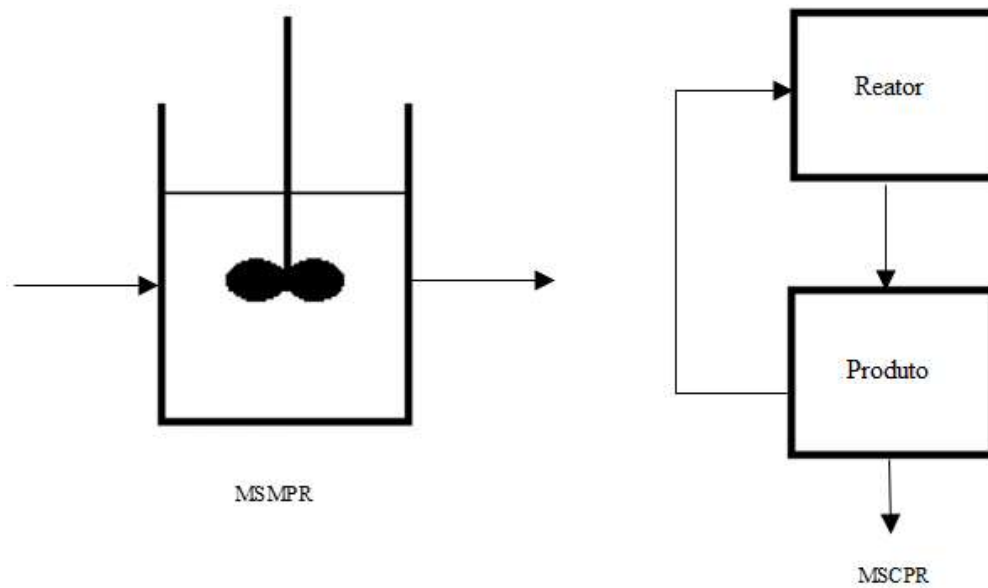


Figura 5 - Representação dos tipos de reatores contínuos (Demopoulos, 2009).

O reator do tipo MSMPR opera no estado estacionário e é idêntico ao reator de mistura perfeita (CSTR), em que a composição da suspensão é idêntica em qualquer ponto do reator (Söhnel & Garside, 1992). Já no reator tipo MSCPR as fases líquida e sólida possuem diferentes tempos de residência. Nessa configuração, os cristais são removidos lentamente ou são reciclados, o que permite produzir sólidos limpos e bem desenvolvidos, uma vez que a fase sólida permanece dentro do reator por muito mais tempo (Demopoulos, 2009).

3.3. ASPECTOS TERMODINÂMICOS

A termodinâmica envolvida na separação de fases vem da entalpia de interação dos componentes presentes e da perda de entropia relacionada à sua separação nesse processo (Chakraborty & Sen, 2016). Com isso, o estudo da termodinâmica é fundamental para a concepção de um diagrama de fases, bem como seu estado de equilíbrio sob um conjunto de variáveis. É possível realizar previsões de equilíbrio através de *softwares*, em que os dados das propriedades termodinâmicas como energia livre de Gibbs, entalpia, atividade e coeficiente de atividade podem ser combinados com modelos termodinâmicos, sendo o modelo teórico de Pitzer o mais

utilizado para o cálculo de parâmetros de solubilidade em sistemas sal-água (Duo et al., 2016), para uma ampla faixa de temperatura e pressão.

Para que um sistema esteja em equilíbrio, sua energia livre de Gibbs deve ser mínima (Mullin, 2001; Pelton, 2014); isto acontece quando as condições de temperatura, pressão ou composição permanecem estáveis. Já em um sistema em que o equilíbrio não é atingido, sistema de não-equilíbrio, a taxa para se alcançar a estabilidade pode ser extremamente lenta. Segundo Mullin (2001) a tendência geral de uma curva de solubilidade pode ser prevista pelo Princípio de Le Chatelier que diz que quando um sistema em equilíbrio é submetido a uma mudança de temperatura ou pressão, o sistema se ajusta a um novo estado de equilíbrio a fim de aliviar o efeito da mudança.

Assim, do ponto de vista termodinâmico, soluções supersaturadas são instáveis. No entanto, até uma certa concentração suas propriedades podem se manter estáveis por um período de tempo. Diz-se neste caso que a solução se encontra na faixa de metaestabilidade, como mostra o diagrama de Miers, representado pela Figura 6. O tamanho da faixa de metaestabilidade ou largura da zona meta estável depende das condições de operação em que o processo de precipitação ou cristalização acontece, como a presença de corpos estranhos (Söhnel & Garside, 1992) e um aumento da temperatura da solução e a ação mecânica no meio diminuem a largura da zona metaestável (Nývlt et al., 2001).

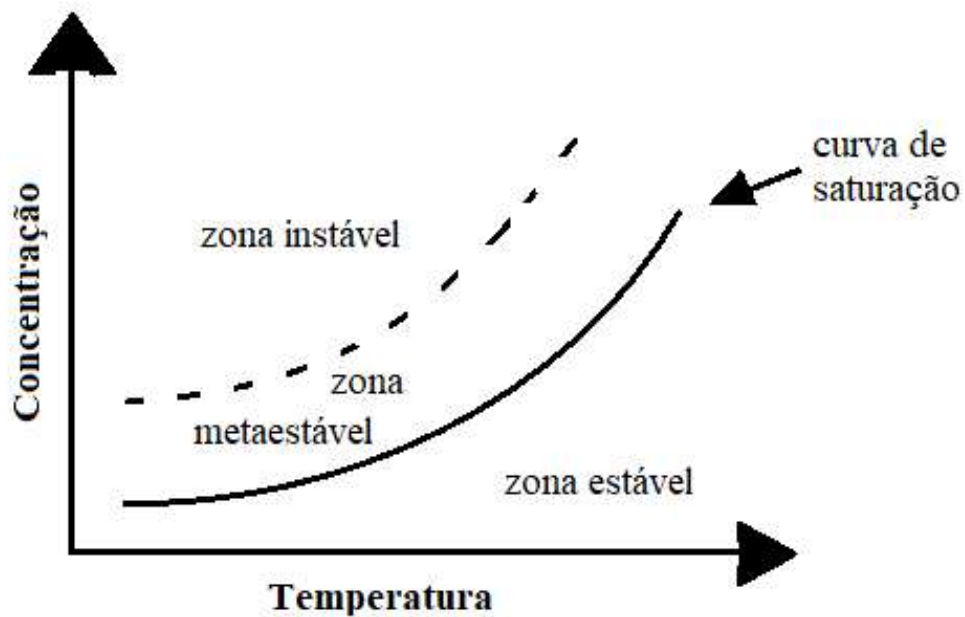


Figura 6 - Representação do Diagrama de Miers para um determinado composto (Modificado de Shönel & Garside, 1992)

3.3.1. Sistema Carbonato-Magnésio

No sistema carbonato-magnésio vários carbonatos hidratados podem ser formados além da sua forma anidra, como apresenta a Tabela 2. Alguns destes compostos são amplamente utilizados devido à sua importância tecnológica e aplicações industriais (Cheng et al., 2009; Wu et al., 2011; Liang et al., 2017). No entanto, algumas questões sobre o efeito da temperatura, tamanho e características dos hidratos do carbonato de magnésio em uma ampla faixa na morfologia permanecem abertas (Hänchen et al., 2008; Cheng et al., 2009; Jauffret et al., 2015; Chaka et al., 2016; Cheng et al., 2019).

Tabela 2 - Carbonatos de magnésio em um sistema Mg-CO₂-H₂O

Fase Mineral	Composição
Magnesita	MgCO ₃
Barringtonita	MgCO ₃ .2H ₂ O
Nesqueonita	MgCO ₃ .3H ₂ O
Lansfordita	MgCO ₃ .5H ₂ O
Artinita	MgCO ₃ .Mg(OH) ₂ .3H ₂ O
Hidromagnesita	(MgCO ₃) ₄ .Mg(OH) ₂ .4H ₂ O
Dipingita	Mg ₅ .(CO ₃) ₄ .(OH) ₂ .5H ₂ O

Além dos minerais do sistema carbonato-magnésio apresentados na Tabela 2, existe ainda o hidróxido de magnésio ou brucita (Mg(OH)₂), que é amplamente utilizado industrialmente como retardante de chama para tintas e alcalinizantes no tratamento de efluentes (Santos, 2017). Há também, os minerais sulfatados de magnésio como a epsomita (MgSO₄.7H₂O), starkeyita (MgSO₄.4H₂O), pentahidrita (MgSO₄.5H₂O), hexahidrita (MgSO₄.6H₂O) e meridianiita (MgSO₄.11H₂O) (Stieger et al., 2011) com uso para armazenamento de calor (Okhirimenko et al., 2017; Essen et al., 2009) na produção de celulose (Bouchard et al., 2011) e na agricultura (Jezek et al., 2015; Neuhaus et al., 2014).

Por ser fortemente controlada pela cinética, a precipitação do carbonato de magnésio sob forma anidra é dificultada em temperaturas mais baixas. Isso acontece devido à relação entre a carga elétrica e a área superficial dos íons de Mg²⁺, o que lhe confere um caráter altamente hidratado (Hänchen et al., 2008; Power et al., 2017). Com isso, as formas hidratadas do carbonato de magnésio se precipitam com maior facilidade e a diferença entre eles se dá pelo número de águas por molécula de magnésio, como mostra a Figura 7. A nesqueonita é a forma mais estável de carbonato de magnésio, podendo ser precipitada a partir de soluções aquosas a temperatura ambiente e a moderada pressão parcial de CO₂ (Hänchen et al., 2008; Case et al., 2011). Além da temperatura, o controle do pH é determinante para a formação de carbonatos de magnésio (Wang & Li, 2006), uma vez que a diminuição do mesmo resulta no aumento da solubilidade dos carbonatos, diminuindo as taxas de precipitação (Saldi et al., 2012). Assim, o estudo da precipitação de carbonatos de magnésio é fundamental para a compreensão de processos naturais e para o projeto de sistemas industriais (Prigobbe & Mazzotti, 2013).

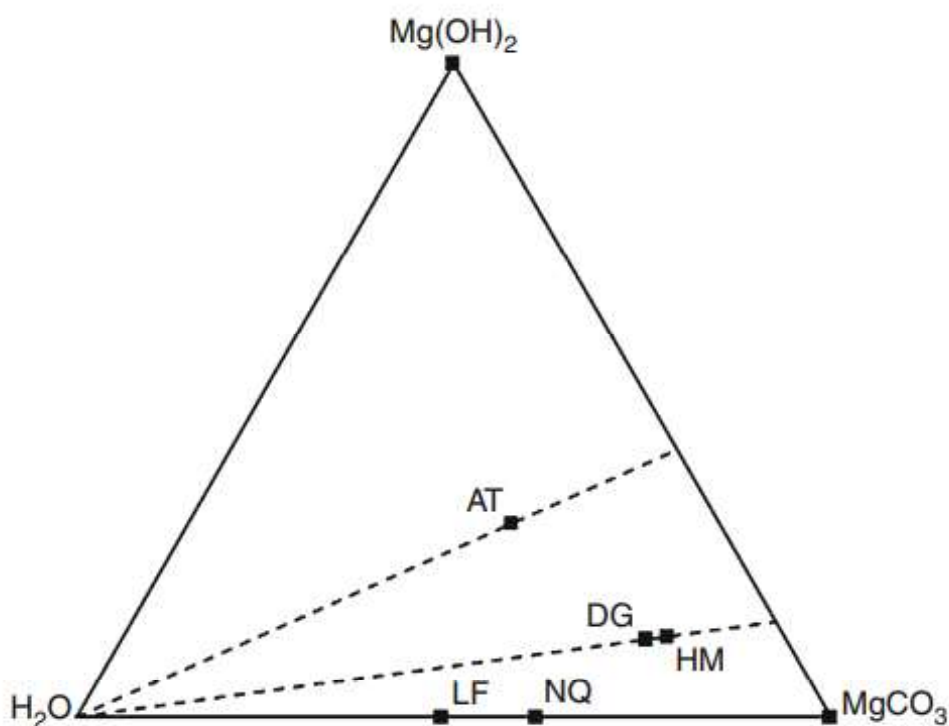


Figura 7 - Representação das fases do sistema ternário $\text{Mg(OH)}_2 - \text{MgCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$, AT artinite, DG dipingite, HM hidromagnesita, LF lansfornita, NQ nesqueonita (Jauffret et al., 2015)

Para determinar as relações entre as fases sólidas metaestáveis do sistema, o estudo da solubilidade é extremamente importante e necessário. Para que sua determinação seja possível, o equilíbrio das fases metaestáveis nas soluções deve ser atingido antes que ocorra a transformação de fase (Li & Demopoulos, 2005; Dong et al., 2009). Isso permite que as várias formas dos carbonatos de magnésio hidratados precipitem em diferentes condições de temperatura e pressão (Marion, 2001; Hänchen et al., 2008; Bénézeth et al., 2011; Harrison et al., 2019). Vale ressaltar que carbonatos são mais estáveis à pressão atmosférica, o que os torna menos solúveis que os óxidos e hidróxidos (Koningsberger et al., 1999).

Koningsberger e colaboradores (1999) estudaram o sistema Mg-Carbonato- H_2O a partir do modelo de Pitzer, como apresenta a Figura 8, e observaram que apenas a fase de transição brucita – magnesita é estável e que a formação das fases metaestáveis pode ser inibida cineticamente, suprimindo a formação da fase estável.

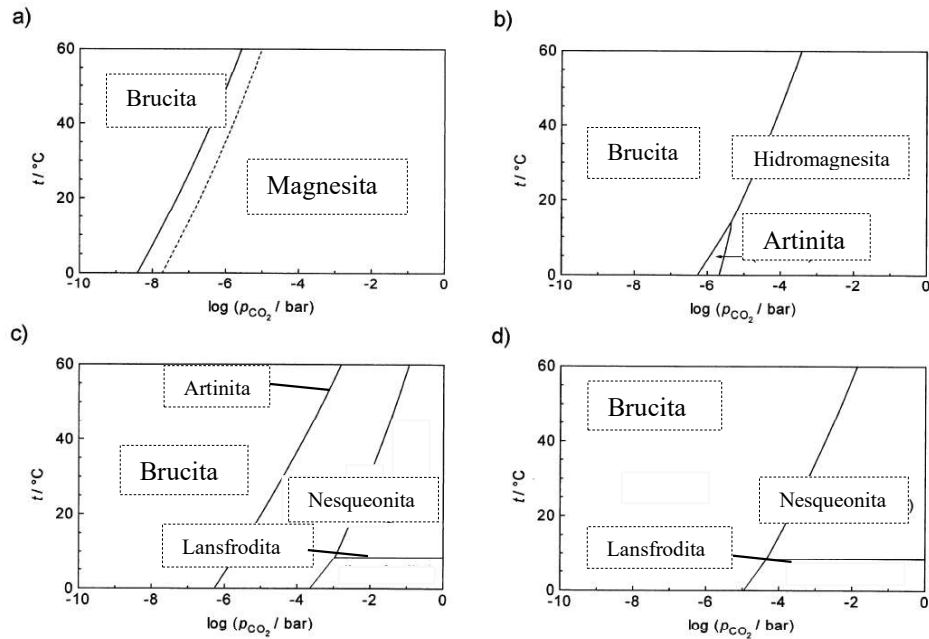


Figura 8 - Diagrama de fase para o sistema MgO-CO₂-H₂O. (a) Formação das fases estáveis, (b) Magnesita suprimida dos cálculos, (c) Hidromagnesita e magnesita suprimidas dos cálculos e (d) Magnesita, hidromagnesita e artinita suprimidas dos cálculos (Adaptado Hänchen et al., 2008).

Como mostra a Figura 9, Hänchen e colaboradores (2008) apresentaram o diagrama de fases para o sistema MgO-CO₂-H₂O utilizando pacotes computacionais para cálculo das propriedades termodinâmicas, a partir do modelo de Debye-Hückel para determinação do coeficiente de atividade, modelo adequado para força iônica menor que 10⁻³ M. O modelo inclui as espécies MgHCO₃⁺ (aq) e MgCO₃⁰ (aq).

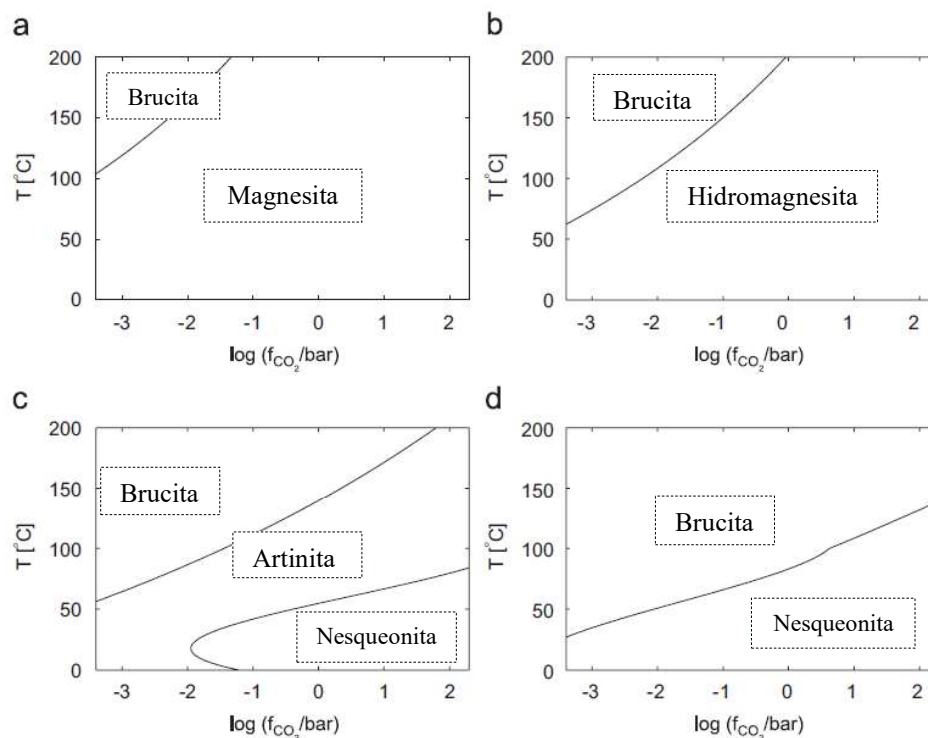


Figura 9 - Diagrama de fases sistema MgO-CO₂-H₂O(a) Formação das fases estáveis, (b) Magnesita suprimida dos cálculos, (c) Hidromagnesita e magnesita suprimidas dos cálculos, equilíbrio entre brucita, artinita e nesqueonita e (d) Magnesita, hidromagnesita e artinita suprimidas dos cálculos (Adaptado Hänchen et al., 2008).

Segundo Giester e colaboradores (2000) a estrutura da nesqueonita é caracterizada por cadeias infinitas ao longo do plano [010] formadas por octaedros de MgO₆ que compartilham os cantos. Dentro das cadeias, os grupos planares de CO₃ conectam três octaedros de MgO₆ em dois vértices comuns e uma borda, causando severa distorção dos poliedros envolvidos. Essas cadeias são conectadas umas às outras apenas por ligações de hidrogênio: cada átomo de Mg tem dois ligantes de H₂O, e uma molécula de água livre fica entre as cadeias, como mostra a Figura 10.

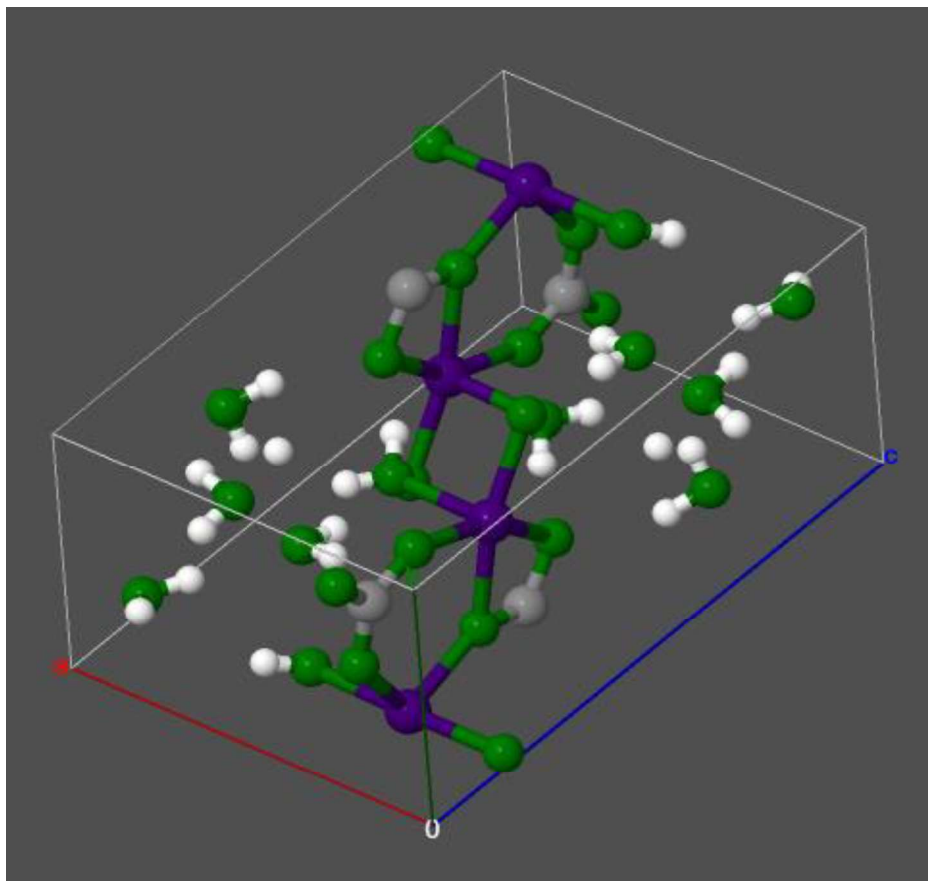


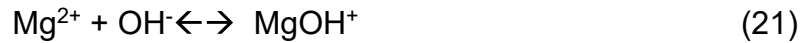
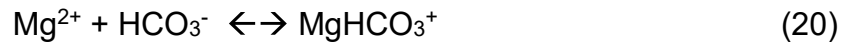
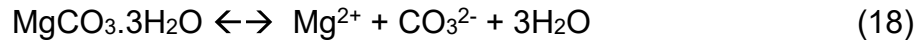
Figura 10 - Estrutura da nesqueonita (C: átomos cinzas, O: átomos verdes, Mg: átomos roxos, H: átomos brancos) (Downs & Hall-Wallace, 2003).

A nesqueonita é geralmente sintetizada por precipitação, ou cristalização reativa, por reação de uma solução rica em íons Mg^{2+} e agentes precipitantes do grupo carbonatos como, por exemplo, o Na_2CO_3 (Hepburn, 1940; Kloprogge et al., 2003; Hänchen et al., 2008; Cheng et al., 2009; Cheng & Li, 2010; Wang & Li, 2012; Prigiobbe & Mazzotti, 2013). E, assim, sua composição, cristalinidade, tamanho da partícula, morfologia e pureza do sólido gerado são determinadas através do estudo e controle do equilíbrio sólido-líquido, pela cinética de cristalização, agregação das partículas e adsorção de impurezas e, também, pela seleção e projeto do reator (Demopoulos, 2009).

A solubilidade da nesqueonita foi amplamente estudada por Wang & Li (2012). Eles mostraram que em um sistema eletrolítico aquoso em equilíbrio com nesqueonita podem ocorrer reações de dissolução parcial e associação de espécies iônicas. E, então, a soma das molalidades de todas as espécies contendo o elemento magnésio representa a solubilidade da nesqueonita, dada pela Equação 17, além das espécies associadas ao magnésio.

$$\begin{aligned} \text{soma (Magnésio)} & \quad (17) \\ & = m(\text{Mg}^{2+}) + m(\text{MgCO}_3^0) + m(\text{MgHCO}_3^+) + m(\text{MgOH}^+) \end{aligned}$$

Assim, a solubilidade da nesqueonita é governada pelas reações de equilíbrio como mostram as Equações 18 a 21:



E suas respectivas constantes de equilíbrio termodinâmico podem ser calculadas de acordo com as Equações 22 a 25:

$$K_{sp} = \gamma_{\text{Mg}^{2+}} m_{\text{Mg}^{2+}} \gamma_{\text{CO}_3^{2-}} m_{\text{CO}_3^{2-}} a_w^3 \quad (22)$$

$$K_1 = \frac{\gamma_{\text{MgCO}_3^0} m_{\text{MgCO}_3^0}}{\gamma_{\text{Mg}^{2+}} m_{\text{Mg}^{2+}} \gamma_{\text{CO}_3^{2-}} m_{\text{CO}_3^{2-}}} \quad (23)$$

$$K_2 = \frac{\gamma_{\text{MgHCO}_3^+} m_{\text{MgHCO}_3^+}}{\gamma_{\text{Mg}^{2+}} m_{\text{Mg}^{2+}} \gamma_{\text{HCO}_3^-} m_{\text{HCO}_3^-}} \quad (24)$$

$$K_3 = \frac{\gamma_{\text{MgOH}^+} m_{\text{MgOH}^+}}{\gamma_{\text{Mg}^{2+}} m_{\text{Mg}^{2+}} \gamma_{\text{OH}^-} m_{\text{OH}^-}} \quad (25)$$

Onde K_{sp} é a constante do produto de solubilidade da nesqueonita; K_1, K_2, K_3 são as constantes das espécies associadas ao magnésio ($\text{MgCO}_3^0, \text{MgHCO}_3^+, \text{MgOH}^+$, respectivamente); m é a molalidade; γ é o coeficiente de atividade e a_w é a atividade da água.

Sendo assim, a solubilidade da nesqueonita pode ser obtida através da soma das molalidades das espécies de aquosas de magnésio juntamente com as reações de equilíbrio termodinâmico, dada pela Equação 26:

$$Total (Magnésio) = \frac{K_{sp}}{\gamma_{Mg^{2+}}\gamma_{CO_3^{2-}}m_{CO_3^{2-}}a_w^3} x \quad (26)$$

$$\left(1 + \frac{K_1\gamma_{CO_3^{2-}}m_{CO_3^{2-}}}{\gamma_{MgCO_3^0}} + \frac{K_2\gamma_{HCO_3^-}m_{HCO_3^-}}{\gamma_{MgHCO_3^+}} + \frac{K_3\gamma_{CO^-}m_{OH^-}}{\gamma_{MgOH^+}} \right)$$

E a dissociação do carbonato deve ser considerada, como descrito pela Equação 27:

$$soma (Carbonato) = m(H_2CO_3) + m(HCO_3^-) + m(CO_3^{2-}) \quad (27)$$

$$+ m(MgCO_3) + m(MgHCO_3^+)$$

Portanto, para o cálculo da solubilidade da nesqueonita as reações de equilíbrio de dissociação (Equações 28 e 29) e de equilíbrio termodinâmico (Equações 30 e 31) devem ser incluídas.



$$K_4 = \frac{\gamma_{HCO_3^-}m_{HCO_3^-}\gamma_{H^+}m_{H^+}}{\gamma_{H_2CO_3}m_{H_2CO_3}} \quad (30)$$

$$K_5 = \frac{\gamma_{CO_3^{2-}}m_{CO_3^{2-}}\gamma_{H^+}m_{H^+}}{\gamma_{HCO_3^-}m_{HCO_3^-}} \quad (31)$$

Onde K_4, K_5 são as constantes de dissolução do H_2CO_3 e HCO_3^- , respectivamente, m é a molalidade e γ é o coeficiente de atividade das espécies.

Por fim, segundo Wang & Li (2012), resolvendo as equações 22-24, 27, 30 e 31 obtém-se a solubilidade da nesqueonita, apresentada pela Equação 32.

$$Total = \frac{K_{sp}}{\gamma_{Mg^{2+}}\gamma_{CO_3^{2-}}a_w^3} x \left(\frac{1}{m_{Mg^{2+}}} + \frac{\gamma_{H^+}m_{H^+}}{K_5\gamma_{HCO_3^-}m_{Mg^{2+}}} + \frac{\gamma_{H^+}^2m_{H^+}^2}{K_4K_5\gamma_{H_2CO_3}m_{Mg^{2+}}} + \frac{K_1\gamma_{Mg^{2+}}}{\gamma_{MgCO_3}} + \frac{K_2\gamma_{Mg^{2+}}\gamma_{H^+}m_{H^+}}{K_5\gamma_{HCO_3^-}\gamma_{MgHCO_3^+}} \right) \quad (32)$$

O estudo realizado pelos autores Wang & Li (2012) sobre a solubilidade da nesqueonita em água pura foi comparada a estudos anteriores tornando possível avaliar seu comportamento em diferentes modelos, como mostra a Figura 11. Analisaram também seu comportamento em soluções contendo NaCl e MgCl₂ em diferentes condições de temperatura, que mostrou uma certa dificuldade na modelagem da solubilidade da nesqueonita com íons comuns em solução e também pela formação dos complexos MgCO₃⁰, MgHCO₃⁺ e MgOH⁺, como é o caso do MgCl₂. Uma modelagem química foi proposta com intuito de melhor descrever a solubilidade da nesqueonita, baseado no modelo de Pitzer, como apresentado pelas Figuras 12 e 13.

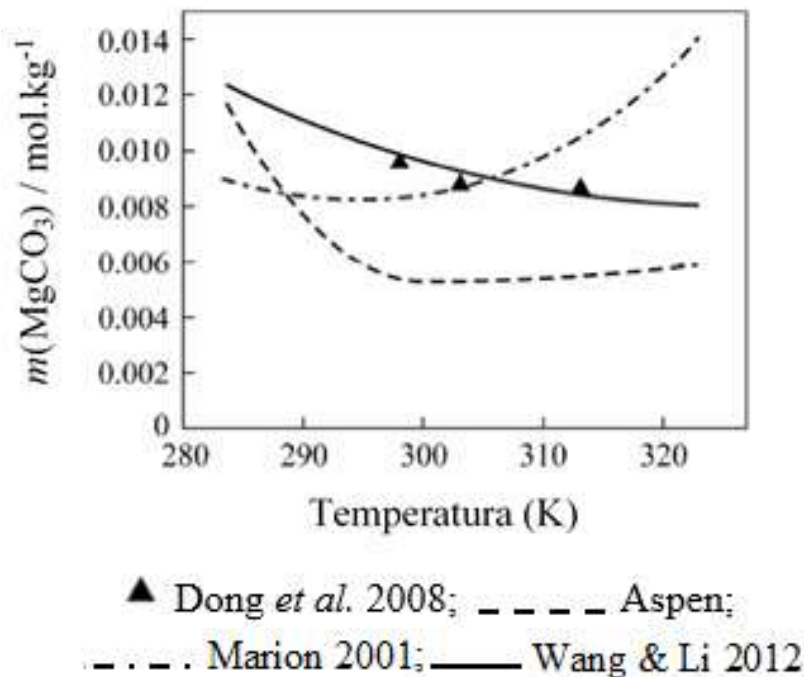


Figura 11 - Solubilidade da Nesqueonita em água pura (Wang & Li, 2012)

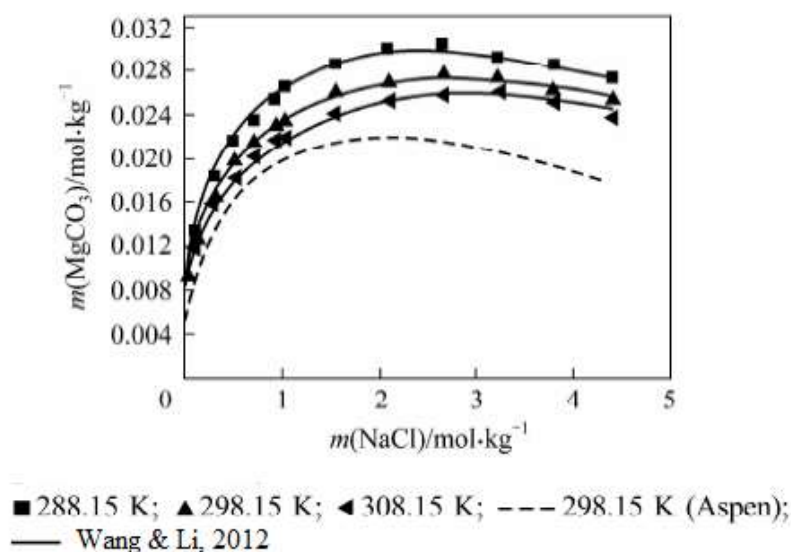


Figura 12 - Solubilidade da nesqueonita em NaCl (Wang & Li, 2012)

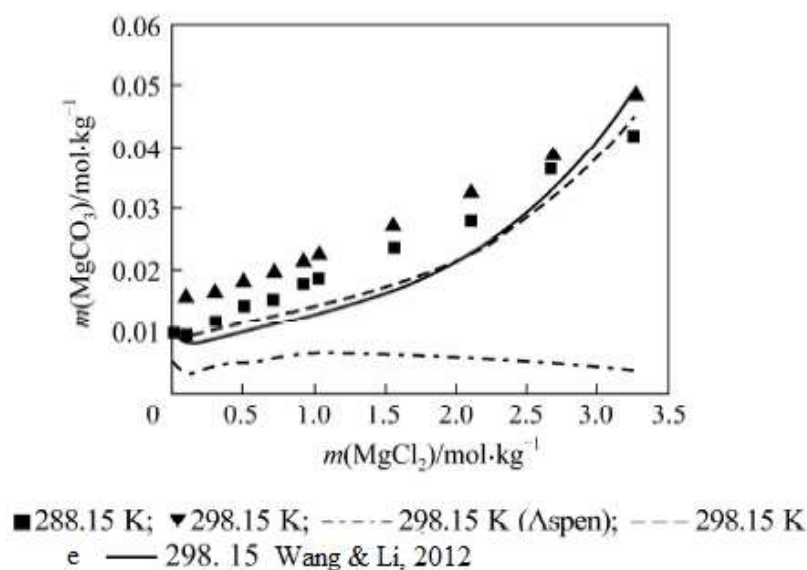


Figura 13 - Solubilidade da nesqueonita em MgCl₂ (Wang & Li, 2012)

Poucos são os relatos na literatura (Guo et al., 2018; IUPAC, 2012; Hepburn, 1940) sobre o estudo da precipitação da nesqueonita a partir de uma solução concentrada de sulfato de magnésio utilizando carbonato de sódio como agente precipitante, como proposto neste trabalho. Aspectos gerais destes trabalhos estão dispostos na Tabela 3.

Guo e colaboradores (2018) investigaram o efeito do microondas na precipitação em reator MSMR. No registro de dados IUPAC (2012), além da obtenção da nesqueonita por meio de solução de sulfato de sódio, também são

apresentadas metodologias utilizando solução de cloreto de magnésio para o mesmo fim. Hepburn (1940) estudou a natureza química do carbonato de magnésio precipitado, adicionando a solução de sulfato de magnésio à solução de carbonato de sódio, sob agitação, em concentrações que variaram entre 0,5 e 1 molar.

Sistemas semelhantes foram estudados por diversos autores, e suas características também estão dispostas na Tabela 3, que serviram de embasamento teórico para melhor entendimento do comportamento e do mecanismo de formação da nesqueonita.

Tabela 3 - Estudos sobre precipitação de nesqueonita

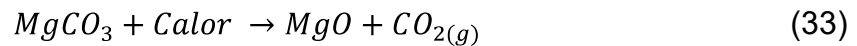
Autores	Sistema	Metodologia
Guo et al., 2018	MgSO ₄ -Na ₂ CO ₃ -H ₂ O	Adição: Na ₂ CO ₃ a 3,25mL/min Agitação: 300rpm Temperatura: 25°C Tempo: 10 dias Secagem: não especificado Precipitado: Carbonato de Magnésio (fase mineral não especificada)
IUPAC, 2012	MgSO ₄ -Na ₂ CO ₃ -NaCl-H ₂ O	Adição: Na ₂ CO ₃ e NaCl Agitação: rotação não especificada Temperatura: 26°C Tempo: 4 dias Secagem: não especificado Precipitado: MgCO ₃ .3H ₂ O
Hepburn, 1940	MgSO ₄ -Na ₂ CO ₃ -H ₂ O	Adição: MgSO ₄ ao Na ₂ CO ₃ Agitação: rotação não especificada Temperatura: 20°C Tempo: 12-24 horas Secagem: 20°C Precipitado: MgCO ₃ .3H ₂ O

Autores	Sistema	Metodologia
Cheng et al., 2010	MgCl ₂ -Na ₂ CO ₃ -H ₂ O	Adição: Na ₂ CO ₃ e NaCl Agitação: rotação não especificada Temperatura: 15, 25 e 35°C Tempo: ~20 min Secagem: não especificado Precipitado: MgCO ₃ .3H ₂ O
	MgCl ₂ -NaCl-Na ₂ CO ₃ -H ₂ O	
Dong et al., 2008 e 2009	MgCl ₂ - Na ₂ CO ₃ - H ₂ O	Adição: Na ₂ CO ₃ e (NH ₄) ₂ CO ₃ a 3,3ml/min Agitação: 300rpm Temperatura: 40°C Tempo: +2h após adição Secagem: 50°C Precipitado: MgCO ₃ .3H ₂ O
	MgCl ₂ - (NH ₄) ₂ CO ₃ - H ₂ O	
Hänchen et al., 2008	MgCl ₂ -Na ₂ CO ₃ -CO ₂ -H ₂ O	Adição: Na ₂ CO ₃ e CO ₂ Agitação: 300rpm Temperatura: 25 e 120°C Tempo: ~20 horas Secagem: 60°C Precipitado: MgCO ₃ .3H ₂ O e (MgCO ₃) ₄ .Mg(OH) ₂ .4H ₂ O
Kloprogge et al., 2003	MgCl ₂ -Na ₂ CO ₃ -H ₂ O	Adição: Na ₂ CO ₃ Agitação: 10 s e 5 min Temperatura: 25°C Tempo: 1h e 5 dias Secagem: 25 e 50°C Precipitado: MgCO ₃ .3H ₂ O

Autores	Sistema	Metodologia
Harrison et al., 2019	$\text{MgCl}_2\text{-K}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$	Adição: K_2CO_3 Agitação: rotação não especificada Temperatura: 5, 25 e 35°C Tempo: 18 a 85 dias Secagem: 25°C Precipitado: $\text{MgCO}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e $(\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2\cdot (5 \text{ ou } 8)\text{H}_2\text{O})$
Morgan et al., 2015	$\text{MgCl}_2\text{-K}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$	Adição: K_2CO_3 Agitação: rotação não especificada Temperatura: 50 e 100°C Tempo: 48 horas Secagem: 25°C Precipitado: $\text{MgCO}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Shan et al., 2013	$\text{MgCl}_2\text{-(NH}_4)_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$	Adição: $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ Agitação: agitação não especificada Temperatura: 37°C Tempo: não especificado Secagem: não especificado Precipitado: $\text{MgCO}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Zhang et al., 2006	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2\text{-K}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$	Adição: K_2CO_3 Agitação: 500rpm Temperatura: 18 a 95°C Tempo: ~5min Secagem: 100°C Precipitado: $\text{MgCO}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e $(\text{MgCO}_3)_4\cdot \text{Mg}(\text{OH})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$

3.4. CALCINAÇÃO

A calcinação, de uma forma geral, descreve o tratamento térmico aplicado a qualquer substância sólida que visa a remoção das fases voláteis, a decomposição térmica e a mudança da estrutura em substâncias cristalinas (Campos et al., 2018). Assim, a calcinação dos carbonatos de magnésio, por ser um processo endotérmico, envolve uma reação de decomposição térmica do carbonato de magnésio em óxido de magnésio e dióxido de carbono como mostra a Equação 33.



Segundo Shand (2006), a cinética da calcinação da magnesita (MgCO_3) pode ser dividida em cinco etapas: (1) zona de pré-aquecimento, em que o sólido é pré-aquecido no forno, (2) zona de calcinação, acontece quando a pressão do CO_2 produzido é igual à pressão parcial de CO_2 na combustão atmosférica, (3) processo de dissociação, que é quando a temperatura de decomposição é excedida e a dissociação se inicia na superfície das partículas, (4) sinterização, quando todo óxido de magnésio (MgO) foi gerado e, por fim, (5) resfriamento, que acontece quando o calcinado deixa a zona de calcinação e inicia o resfriamento. Cada uma destas etapas está representada pela Figura 14.

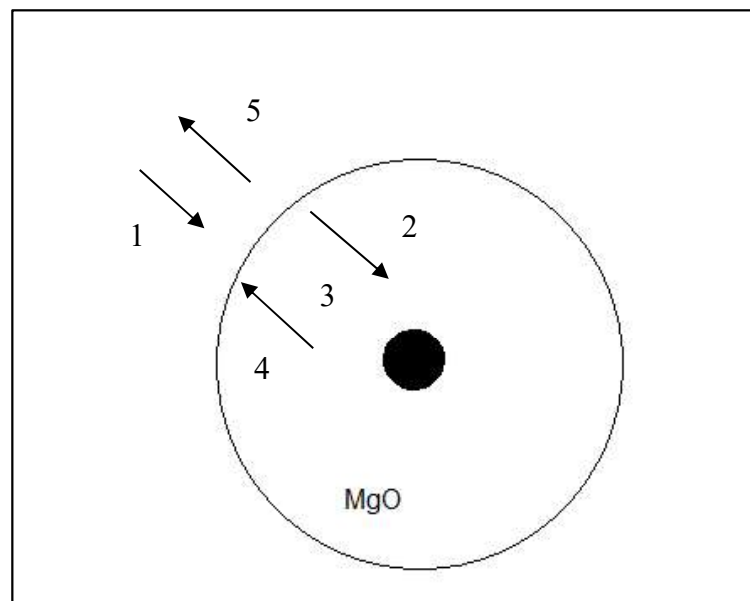


Figura 14 - Representação das etapas de dissociação térmica do carbonato de magnésio em óxido de magnésio.

A principal fonte de óxido de magnésio é proveniente da calcinação de magnesita (Birchal et al., 2000), este sendo o mineral mais utilizado industrialmente para este fim (Pilarska et al., 2017). Além disso, o óxido de magnésio pode ser obtido da recuperação da água do mar e salmouras (Liu et al., 2007). Tem sido cada vez mais atrativo devido à sua alta resistência mecânica, não toxicidade, alta resistência ao fogo e à corrosão, o que lhe confere características únicas para as mais diversificadas aplicações industriais, como na agricultura, alimentação animal, controle ambiental, tijolos e revestimentos refratários, neutralização de ácidos, agente precipitante dentre outros (Eubank 1951; Birchal et al., 2000; Liu et al., 2007; Pilarska et al. 2017).

Do processo de calcinação dos carbonatos de magnésio o óxido de magnésio pode ser classificado sob duas condições térmicas: magnésia cáustica (*caustic calcined*) e magnésia queimada (*dead burned*). A magnésia cáustica é obtida a temperaturas relativamente baixas (<700°C), sendo um material mais poroso e reativo. Já a magnésia queimada é produzida em temperaturas elevadas (>700°C), o que provoca uma queda da reatividade e com isso aumentar sua resistência à degradação (Pilarska et al., 2017; Zhang et al., 2015; Liu et al., 2007; Birchal et al., 2000; Eubank 1951).

Fatores como concentração de CO₂, tempo de calcinação, temperatura, distribuição granulométrica das partículas, a presença de impurezas podem influenciar a cinética da calcinação, uma vez que são capazes de inibir as taxas das reações, afetar a transferência de calor e massa no material e o tamanho final dos cristais (Zhu et al., 2013; Soares, 2007).

Tempo e temperatura são variáveis de grande importância, uma vez que baixas temperaturas deixariam o processo lento e pouco viável, pois levaria a um alto consumo energético. Sendo assim, altas temperaturas no forno tem uma maior influência na reação do carbonato de magnésio (hidratado ou anidro) na calcinação que o tempo de exposição, já que é necessário que todo CO₂ seja liberado (Shand, 2006).

Do ponto de vista ambiental, a liberação de dióxido de carbono proveniente dos carbonatos é aumentada, o que torna o processo muita das vezes desfavorável, visto que a calcinação é realizada em fornos de queima que funcionam com ar de combustão e um combustível fóssil. Uma alternativa seria a recuperação do CO₂, utilizando-o como fonte de carbono para junto com hidrogênio, produzido por eletrólise

da água, serem convertidos em combustíveis como metano sintético e na produção de produtos químicos (Baldauf-Sommenbauer et al., 2017; Otto et al., 2015).

Estudos mostram que o óxido de magnésio pode ser obtido por diferentes condições de calcinação como apresentado por Shindo (2017), que obteve MgO por decomposição de MgCO_3 de origem mineral em temperaturas que variaram de 550 a 600°C. Zhu e colaboradores (2013) estudaram o comportamento de decomposição e a reatividade da magnesita comercial em temperaturas entre 600°C a 750°C e 1100°C, observando um teor mais baixo de MgO no produto calcinado nas temperaturas mais baixas. Harper (1967) investigou o efeito da calcinação do carbonato de magnésio nas propriedades do MgO em diferentes temperaturas (600 a 1000°C). Souza (2016) estudou MgO por precipitação de hidróxido de magnésio, nesqueonita e hidromagnesita com nitrato de amônio seguido da calcinação. Dong e colaboradores (2018) investigaram a reatividade da magnésia sintetizada a partir de salmoras pela calcinação de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ a 500 a 700°C de 2 a 12 horas. Mais especificamente, a calcinação da nesqueonita também foi estudada por alguns pesquisadores como, por exemplo, Souza (2016) que produziu MgO a partir da nesqueonita calcinada à 500°C por 6 horas, Sutradhar e colaboradores (2011) que produziram MgO calcinando carbonato de magnésio hidratado a 500°C por 6 horas, Dell e Weller (1959) que observaram a decomposição da nesqueonita em óxido de magnésio na condição de 420°C, Cheng e Li (2009) estudaram a calcinação da nesqueonita a 800°C, precipitada de uma solução de MgCl_2 com Na_2CO_3 , obtendo um MgO de elevada pureza. A magnésia obtida por estes estudos teve amostras caracterizadas físico-quimicamente por meio de análise de imagens, difração de raios-X e pela reatividade do sólido (calorimetria e neutralização com ácido acético).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Com intuito de facilitar o entendimento, os procedimentos experimentais que foram adotados neste trabalho foram divididos em três etapas, representadas na Figura 15. Vale ressaltar que os ensaios foram realizados nos Laboratórios de Processamento Mineral e Meio Ambiente no Departamento de Engenharia de Minas e no laboratório de Processos de Separação I do Departamento de Engenharia Química da Escola de Engenharia da UFMG.

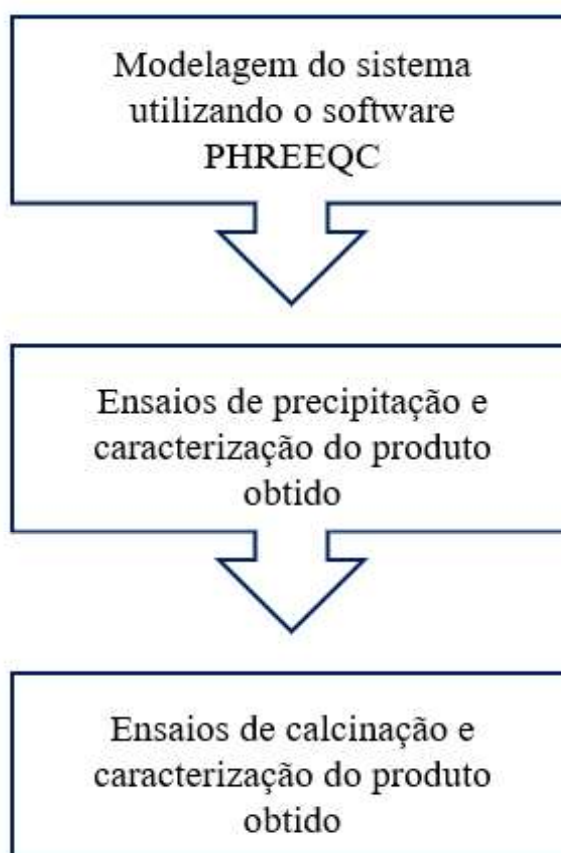


Figura 15 - Esquema representativo dos procedimentos experimentais do trabalho

4.1. SIMULAÇÃO DO SISTEMA DE PRECIPITAÇÃO

A simulação do sistema do processo de precipitação foi utilizando o *software* de modelagem hidrogeoquímica PHREEQC 2017 (versão 3.4.12927). Desse modo, obtiveram-se parâmetros de descrição da solução, dados de composição e distribuição das espécies presentes no sistema e, também, as possíveis fases que

poderiam ser formadas a partir da análise do índice de supersaturação (IS). Assim, tornou-se possível fazer previsões sobre as fases presentes no sistema e as fases que se formarão nos ensaios precipitação. O banco de dados utilizado, disponível no próprio programa, é baseado no modelo de Pitzer (Pitzer, 1973).

Desse modo, foi avaliado o comportamento do processo de precipitação do sistema e foi possível comparar os resultados obtidos através da simulação e os obtidos experimentalmente, quais sejam: o consumo das espécies durante o processo, sendo o consumo de magnésio o mais importante neste estudo, o índice de supersaturação (IS) e as fases formadas.

4.2. ENSAIOS DE PRECIPITAÇÃO

4.2.1. Preparo das Soluções

Com intuito de emular o efluente intermediário proveniente do processamento da indústria do níquel, cuja composição está apresentada na Tabela 4, uma solução sintética contendo os principais componentes (SO_4^{2-} , Mg, Na, Cl) foi preparada utilizando-se reagentes de grau analítico (P.A.) de sulfato de magnésio, sulfato de sódio, cloreto de sódio e cloreto de magnésio em água destilada. A concentração de cada elemento presente na solução sintética inicial foi obtida através do balanço de massa feito previamente, para que a solução fosse o mais próximo possível da solução real (Tabela 1). Os elementos presentes com concentrações muito baixas, inferiores a 1 g.L^{-1} , foram desconsiderados no preparo da solução.

Tabela 4 - Composição inicial da solução sintética concentrada de sulfato de magnésio (Adaptado Harvey et al., 2011)

	SO_4^{2-}	Mg^{2+}	Na^+	Cl^-
Concentração (g.L^{-1})	165	43	18	32
Molaridade (mol.L^{-1})	1,72	1,78	0,78	0,903

4.2.2. Ensaios de Precipitação

Os ensaios de precipitação foram realizados no reator TEC-BIO-FLEX (TECNAL) de capacidade máxima de 4,5 litros, como ilustra a Figura 16. O reator

possui controle de temperatura e agitação, bombas peristálticas responsáveis pela alimentação e controladores de pH. Além disso, um sensor de condutividade (MS TECNOPON - mCA 150) foi acoplado ao reator. A coleta de dados de temperatura e condutividade foi feita de forma automatizada, os sensores foram conectados a um computador que recebia, de forma contínua, a leitura dos dados. Para o pH, o reator permitia sua leitura direta pelo monitor. A coleta de amostras do material, para quantificação das concentrações das espécies, foi feita através de uma seringa por um conduto específico para este fim.

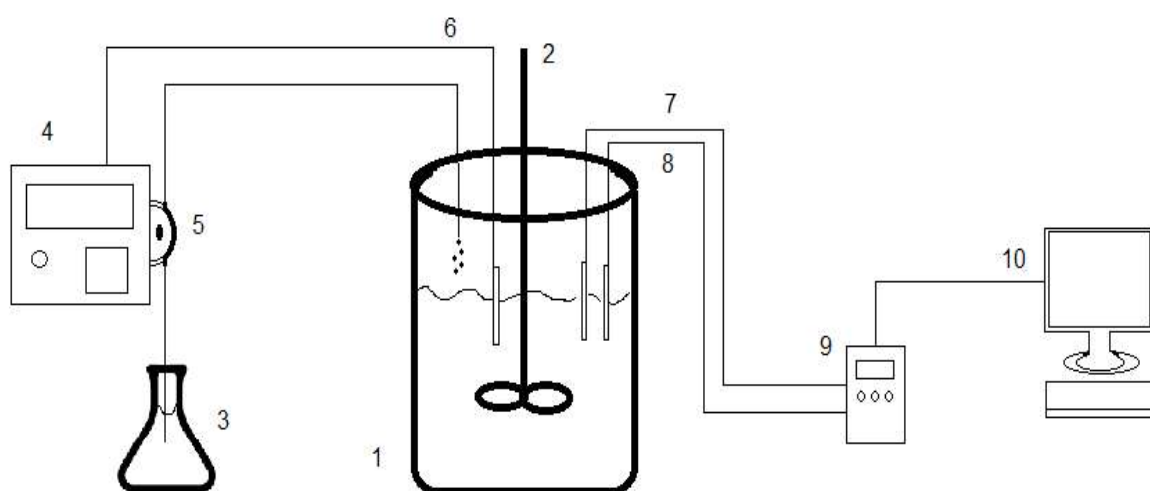


Figura 16 - Representação do reator TEC-BIO-FLEX. (1) reator de vidro de 4,5 L (2) Rotor de agitação - impelidor com pás retas a 90°, (3) solução com agente precipitante, (4) monitor de pH e vazão, (5) bomba peristáltica (6) sensor de pH, (7) sensor de temperatura (8) sensor de condutividade (9) condutivímetro (10) computador (TECNAL, 2014)

Para a realização dos ensaios, uma solução de Na_2CO_3 de $1,78 \text{ mol.L}^{-1}$, respeitando-se a proporção 1:1 ($\text{Mg}^{2+}:\text{CO}_3^{2-}$) (Harrisson et al., 2019; Guo et al., 2018; Cheng et al., 2009; Dong et al., 2008), foi adicionada, a uma vazão de $8,7 \text{ mL.min}^{-1}$, à solução sintética sob agitação de 300 rpm (Hänchen et al., 2008; Dong et al., 2008, 2009; Guo et al., 2018) por um tempo total de 120 minutos. Foram retiradas alíquotas de 15 mL da solução em tempos pré-estabelecidos (0, 2, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 90 e 120 minutos) e filtradas em membrana de $0,45 \mu\text{m}$ (MACHEREY-NAGEL Chromafil - Xtra PVDF 45/25) para a quantificação da alcalinidade, magnésio, cloreto e sulfato. Ao final do processo, os sólidos gerados foram lavados com etanol e filtrados

à vácuo (FANEM DIA-PUMP) em papel filtro faixa azul quantitativo de 12,5 µm (S&S Blauband).

Os sólidos obtidos nos ensaios de precipitação foram divididos em porções e, separadamente, foram secos em dessecador por 15 dias. O dessecador foi utilizado para evitar formas bruscas de desidratação do sólido.

4.2.3. Conversão da Precipitação

A conversão da precipitação mede a eficiência do processo em relação ao consumo de magnésio da solução, mas não considera o teórico possível. Tanto pelos resultados obtidos na simulação quanto experimentalmente, esta foi calculada baseada nas concentrações inicial e no tempo t de magnésio em solução. Para isto, a Equação 34 foi utilizada.

$$\text{Conversão da Precipitação (\%)} = \frac{C_o - C_t}{C_o} * 100 \quad (34)$$

Onde C_o e C_t são as concentrações inicial e no tempo t (g.L⁻¹), respectivamente.

Para o cálculo da eficiência total da precipitação foi admitido que o consumo ideal de magnésio, ou seja, consumo máximo possível, foi o resultado da concentração apresentado pela simulação (cálculo no equilíbrio) e o consumo real pelo resultado da concentração obtido ao final do experimento, sendo utilizada a Equação 35 para tal.

$$\text{Eficiência}_{TOTAL} (\%) = \frac{C_{f\ TEÓRICO} - C_{f\ REAL}}{C_{f\ REAL}} * 100 \quad (35)$$

Onde C_o e C_f são as concentrações final teórico e real (g.L⁻¹) de magnésio, respectivamente.

4.3. ENSAIOS DE CALCINAÇÃO

4.3.1. Calcinação do Produto da Precipitação

A etapa de calcinação foi conduzida após a etapa de precipitação, em que o carbonato de magnésio hidratado foi obtido. Os experimentos foram planejados embasados no estudo bibliográfico feito anteriormente (Shindo, 2017; Souza, 2016; Zhu et al., 2013; Sutradhar et al., 2011; Harper, 1967; Dell e Weller, 1959), sabendo-se da maior incidência desses fatores na calcinação de carbonato de magnésio hidratado para a obtenção do óxido de magnésio. A calcinação foi realizada por queima de 10g de sólido em forno mufla (NOVUS N1040) e, inicialmente, os experimentos foram planejados de acordo com um delineamento composto central rotacional em 2 níveis e 2 fatores. Foi avaliada como resposta a propriedade de atividade do calcinado, que representa a reatividade do sólido.

4.3.2. Condições Operacionais para a Calcinação

O planejamento de experimentos foi feito para verificar a importância do efeito das variáveis temperatura e tempo de permanência no forno mufla na decomposição térmica do sólido precipitado, conforme descrito anteriormente. O planejamento foi realizado em 2 níveis e 2 fatores (2^2) e foi gerado um total de 13 experimentos, divididos em 5 pontos centrais (nível 0), 4 pontos cúbicos (níveis -1 e +1) e 4 pontos axiais (níveis -1,41 e +1,41), como descrito na Tabela 5.

Tabela 5 - Condições de temperatura e tempo de permanência do sólido em forno mufla para os pontos central, cúbicos e axiais do projeto de experimentos (2^2) para a calcinação do produto de precipitação.

Fatores \ Níveis	-1,41	-1	0	+1	+1,41
	Temperatura (°C)	408,6	450	550	650
Tempo (h)	1,17	2	4	6	6,83

A superfície de resposta foi gerada para identificação dos efeitos das variáveis independentes (tempo e temperatura) na qualidade do sólido produzido. Sendo assim, a resposta obtida nesse estudo é a atividade do sólido, ou seja, quão reativo o sólido calcinado é.

Um segundo ensaio de calcinação foi feito com a queima de 5g do sólido obtido da precipitação em forno mufla (NOVUS N1040) em 3 temperaturas diferentes (450, 550 e 650°C) em menores tempos de residência que os realizados no planejamento experimental que variaram de 15 a 240 minutos.

4.4. CARACTERIZAÇÃO DA SOLUÇÃO, DO SÓLIDO PRECIPITADO E DO CALCINADO

A caracterização foi realizada na solução, nos sólidos gerados na etapa de precipitação e nos sólidos gerados na etapa de calcinação, como está apresentado na Tabela 6.

Tabela 6 - Parâmetros e métodos utilizados para a caracterização da etapa de precipitação

Fase	Parâmetro	Método
Líquida (solução)	Alcalinidade (CO_3^{2-})	Titulometria
	Cloreto (Cl^-)	
	Sulfato (SO_4^-)	Gravimetria
	Magnésio (Mg)	Espectrometria de Absorção Atômica (EAA)
	Sódio (Na)	
	Densidade	Picnometria
Sólida	Magnésio (Mg)	Espectrometria de Absorção Atômica (EAA)
	Sódio (Na)	
	Sulfato (SO_4^-)	Gravimetria
	Análise Térmica	Termogravimetria (TG/DTG)
	Identificação de Fases	Difração de Raios-X (DRX)
	Avaliação morfológica	Microscopia Óptica

- Caracterização Química

A caracterização química foi realizada utilizando diversas técnicas como titulometria, gravimetria e espectroscopia de absorção atômica para análises quantitativas. A análise termogravimétrica também foi realizada nos sólidos produzidos com intuito de verificar perdas de massa e possíveis transformações químicas. As análises foram realizadas no Laboratório de Processamento Mineral e Meio Ambiente no DEMIN/UFMG.

A quantificação da alcalinidade, Cl^- e SO_4^{2-} presentes em solução na etapa de precipitação a partir das amostras coletadas durante todo o ensaio foram feitas por titulometria e gravimetria, a metodologia das análises encontra-se no Anexo I.

A quantificação de Mg e Na presentes na solução foram analisadas por espectrometria de absorção atômica (EAA). O equipamento utilizado para as análises foi um Avanta GBC.

A análise da densidade foi realizada em picnômetro de 100 mL e pesagens em balança analítica Shimadzu modelo AY220 com precisão de 0,1 mg no Laboratório de Processamento e Análises de Minerais e Materiais do Departamento de Engenharia de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais. Foram realizadas determinações das densidades, em triplicata.

A determinação da densidade da solução pelo método do picnômetro, Equação 36, é feita baseada nos pesos do picnômetro vazio (P1), do picnômetro com água (P2), do picnômetro com a solução (P3).

$$d = \frac{(P3 - P1)}{(P2 - P1)} (g/cm^3) \quad (36)$$

A atividade do sólido calcinado foi determinada segundo o método de análise por neutralização com ácido acético (Zhu et al., 2013; Van der Merwe & Strydom, 2006; Birchall et al., 2000) e é usada para medir sua reatividade, metodologia descrita no Anexo I. Neste ensaio, o sólido calcinado reage com ácido acético e o tempo de reação (atividade) é medida em segundos. Logo, quanto menor o tempo gasto na reação, mais reativo é o sólido gerado.

- Caracterização Física

A caracterização do sólido foi feita com intuito de averiguar a transformação das fases pela análise termogravimétrica, a forma e tamanho dos cristais gerados na precipitação por meio da microscopia óptica e a identificação das fases minerais por difração de raio-X, que também foi feita no sólido calcinado.

As curvas termogravimétricas foram realizadas em termobalança Shimadzu DTG60H com as seguintes condições: taxa de aquecimento ($10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$), atmosfera inerte (N_2) com fluxo de $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ até 800°C .

Os sólidos analisados por microscópio óptico NOVEL-BM2100POL e não sofreram nenhum tipo de preparo, além da filtragem e secagem após o fim do ensaio de precipitação, para que fossem mantidas suas características de forma e morfologia. As amostras dos sólidos foram fixadas nas lâminas com etanol e as imagens capturadas sob luz refletida.

As amostras do sólido gerado na precipitação, após filtragem e secagem, foram previamente cominuídas, em graal, prensadas em discos e submetidas a difratometria pelo método do pó. A detecção do padrão de difratometria de raios-X foi realizada em difratômetro de raios-X Philips (Panalytical) para amostras em pó com sistema X'Pert-APD, controlador PW 3710/31, gerador PW1830/40 e detector PW3020/000 executando varredura de 2θ do LRX/DEMIN/UFMG. Após a coleta de dados comparou-se o resultado com um banco de dados (Panalytical - X'Pert HighScore Plus) de amostras de minerais identificando as fases presentes no difratograma.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Primeiramente, são apresentados os resultados da modelagem da etapa da precipitação com a solução sintética utilizada e a inserção do agente precipitante. A modelagem apresenta, ainda, a eficiência do processo para a precipitação da nesqueonita. Os resultados e as análises químicas feitas durante o ensaio de precipitação como comportamento do pH, das espécies presentes em solução e da supersaturação, bem como a caracterização do sólido obtido da precipitação estão presentes nesta seção. O resultado da calcinação do sólido obtido na precipitação, que visa a obtenção de um óxido de magnésio de alta qualidade, e de sua caracterização também constam nesta seção.

5.1. MODELAGEM DO SISTEMA

5.1.1. Simulação para análise da variação do pH

Tendo em vista a concentração inicial dos elementos presentes na solução e sabendo-se que uma precipitação acontece por meio da adição Na_2CO_3 foi conduzida uma simulação do processo utilizando o *software* PHREEQC sem e com o controle de pH e observou-se seu comportamento durante todo o processo. Para a simulação, alguns parâmetros foram analisados e comparados com a solução sintética preparada, como apresentado na Tabela 7. O controle do pH na simulação significa que foi adicionado ácido clorídrico (HCl) segundo a necessidade, para manter o pH no valor previamente especificado.

Tabela 7 - Parâmetros da solução sintética concentrada de sulfato de magnésio gerados pela simulação no PHREEQC e obtidos experimentalmente.

PARÂMETROS	PHREEQC		EXPERIMENTAL
	Com controle pH	Sem controle pH	
Temperatura (°C)	25,00	25,00	24,7±1,2
pH Inicial	8,00	8,00	8,3±0,1
pH Final	8,00	11,37	10,5±0,3
Densidade inicial (g.cm ⁻³)	1,18	1,18	1,2±0,1
Força Iônica (mol.(kgH ₂ O) ⁻¹)	6,32	6,32	7,52

Pela Tabela 7, é possível observar que o pH e a densidade da solução experimental são condizentes ao previsto pela simulação, não havendo desvios significativos, considerando-se o erro experimental. A Tabela 8 apresenta a distribuição inicial das espécies na solução sintética apresentada pelo PHREEQC.

Tabela 8 – Distribuição inicial das espécies na solução sintética pelo PHREEQC.

Espécie	Concentração Inicial (mol.kg solução⁻¹)
H ₂ O	5,55 x 10 ¹
<i>OH</i>	7,21 x 10 ⁻⁶
<i>H</i> ⁺	9,37 x 10 ⁻⁹
Cl	7,27 x 10 ⁻¹
<i>Cl</i> ⁻	7,27 x 10 ⁻¹
Mg	1,43
<i>Mg</i> ²⁺	1,43
<i>MgOH</i> ⁺	1,17 x 10 ⁻⁶
Na	6,28 x 10 ⁻¹
<i>Na</i> ⁺	6,28 x 10 ⁻¹
S	1,38
<i>SO</i> ₄ ²⁻	1,38
<i>HSO</i> ₄ ⁻	2,21 x 10 ⁻⁸

O PHREEQC, é um *software* de cálculos de equilíbrio e, portanto, não considera a cinética de reações e processos. Então, para ter-se uma relação de tempo foi utilizado um artifício considerando a concentração e a vazão do agente precipitante durante os ensaios. Para isto, tem-se que 1,78 mol.L⁻¹ de Na₂CO₃ foi inserido no sistema a uma vazão de 8,7x10⁻³ L.min⁻¹ por um período de 120 minutos.

Para a simulação em que o controle de pH foi realizado, mantido em valor em torno de pH=8 durante todo tempo do ensaio, a inserção de solução de ácido clorídrico foi necessária. Através da análise dos resultados, observou-se que o controle do pH=8 não elevou a eficiência da precipitação, o que foi positivo, uma vez que manter o pH constante exige consumo de reagentes, neste caso o HCl, e que, além de deslocar o equilíbrio da solução faz com que gere um efluente ainda mais rico em cloreto. Avaliação de mudanças nas características do sólido não foram realizadas nessa etapa.

A eficiência da precipitação se baseou na variação da concentração de magnésio da solução, durante a precipitação com a adição de Na_2CO_3 (agente precipitante), como apresenta a Figura 17. Sabendo-se que a concentração inicial de magnésio presente na solução é de 43 g.L^{-1} , é esperado que haja um consumo de magnésio da solução de 99,1% quando o controle de pH não é feito e de 94,1% quando o controle de pH com adição de HCl for feito. Tendo isto em vista, o procedimento experimental com controle de pH não foi realizado, uma vez que não houve aumento na eficiência do processo de precipitação. Cada etapa corresponde a uma condição que pode ser identificada na linha cinza da Figura 17.

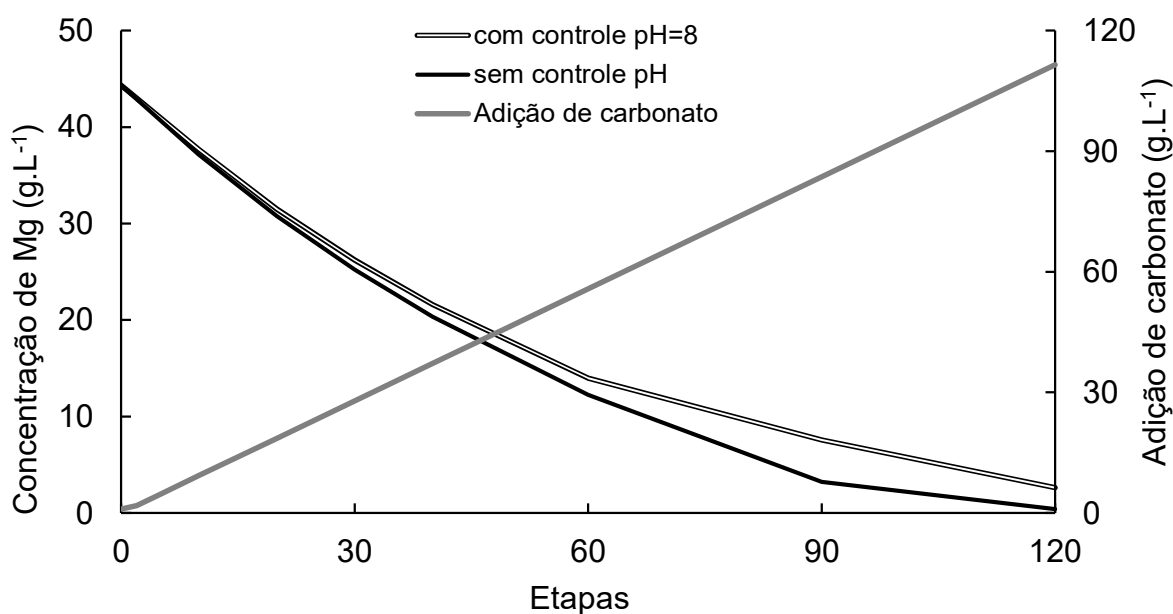


Figura 17 - Comportamento da concentração do magnésio pela simulação no PHREEQC na precipitação a 25°C com controle de $\text{pH}=8,0\pm 0,1$ e sem o controle de pH curva de adição de Na_2CO_3 a $1,55 \times 10^{-2} \text{ mol/etapa}$ – banco de dados Pitzer.

5.1.2. Simulação Razão Magnésio – Carbonato

Além do pH, outro parâmetro analisado utilizando o PHREEQC foi o efeito da razão estequiométrica carbonato-magnésio na precipitação da nesqueonita. Foram consideradas as mesmas condições de vazão, temperatura e etapas que a simulação apresentada na seção anterior. Diferentes razões estequiométricas implicam em diferentes razões de supersaturação. As condições estudadas foram 0,5:1; 1:1 e 2:1 $\text{CO}_3^{2-} / \text{Mg}$, respectivamente. A Figura 18 apresenta o comportamento obtido pela simulação.

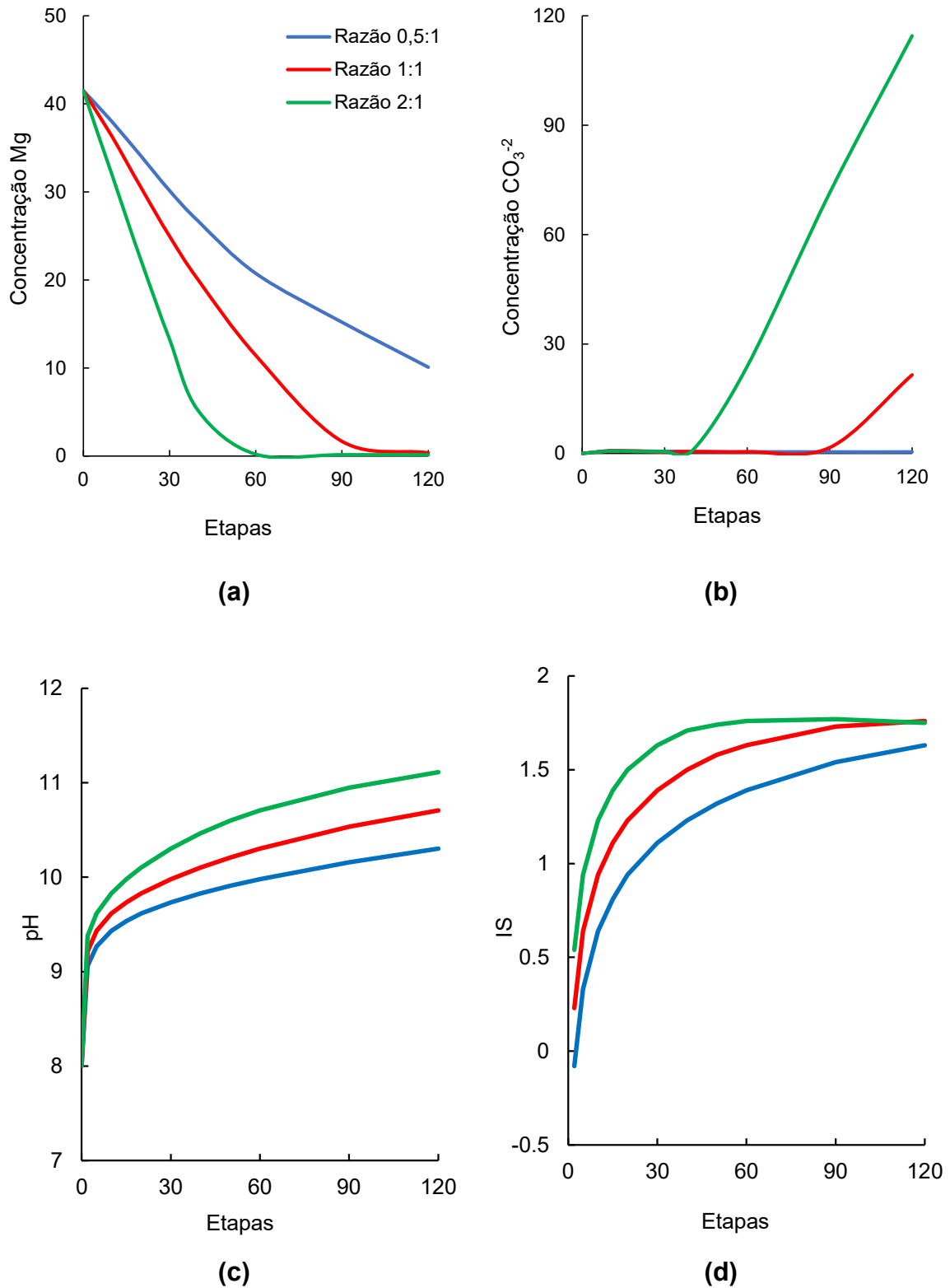


Figura 18 - Comportamento (a) da concentração de magnésio, (b) da concentração de carbonato, (c) do pH e (d) índice de supersaturação pela simulação no PHREEQC na precipitação a 25°C sem o controle de pH em razões estequiométricas de 0,5:1; 1:1 e 2:1 (CO_3^{2-} / Mg, respectivamente) e banco de dados Pitzer.

É possível observar que, como esperado, para cada razão estequiométrica avaliada houve um comportamento diferente para as espécies Mg e CO_3^{2-} . Para a razão 0,5:1 CO_3^{2-} / Mg, em que é adicionada uma menor quantidade de carbonato, que corresponde a um excesso de magnésio, há um consumo de magnésio da solução de apenas 75,6%. Já para as razões 1:1 (proporção estequiométrica) e 2:1 (excesso de carbonato) CO_3^{2-} / Mg, o consumo de magnésio foi de 99,1 e 99,6%, respectivamente, como apresentado pela Figura 19 (a).

Após verificação das possíveis fases que poderiam ser formadas no sistema, através da análise do índice de supersaturação, a simulação foi feita considerando que apenas a nesqueonita seria a fase precipitada (o motivo desta consideração será melhor explicado mais adiante na seção 5.2.2). Com isso, é possível perceber que o equilíbrio termodinâmico para a precipitação tende a ser alcançado mais rapidamente para as razões em que se obteve um melhor rendimento para o consumo de magnésio da solução. Então, após atingido o equilíbrio, o carbonato não foi mais consumido para a precipitação da nesqueonita.

Diante disto, a razão estequiométrica escolhida para o ensaio experimental de precipitação foi a razão 1:1 CO_3^{2-} / Mg, por ser mais eficiente em termos de recursos e também, pelo fato da nesqueonita ($\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) apresentar esta proporção.

Pela simulação, também foi possível verificar o comportamento das demais espécies presentes na solução. Os resultados completos das simulações estão dispostos no Anexo II. As simulações do sistema em $\text{pH}=8,0 \pm 0,1$ (com controle) e sem controle do pH mostraram que outras fases contendo magnésio, além da nesqueonita ($\text{Mg}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), podem ser formadas, como hidróxido de magnésio - brucita ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), carbonato de magnésio anidro - magnesita (MgCO_3) e hidratado - hidromagnesita ($\text{Mg}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$).

5.2. ENSAIOS DE PRECIPITAÇÃO

5.2.1. Análise do pH

Durante os ensaios de precipitação, o pH foi monitorado durante os 120 minutos à temperatura ambiente de $24,7 \pm 1,2^\circ\text{C}$. A Figura 20 mostra a média do comportamento do pH de dois testes realizados (TP1 e TP2).

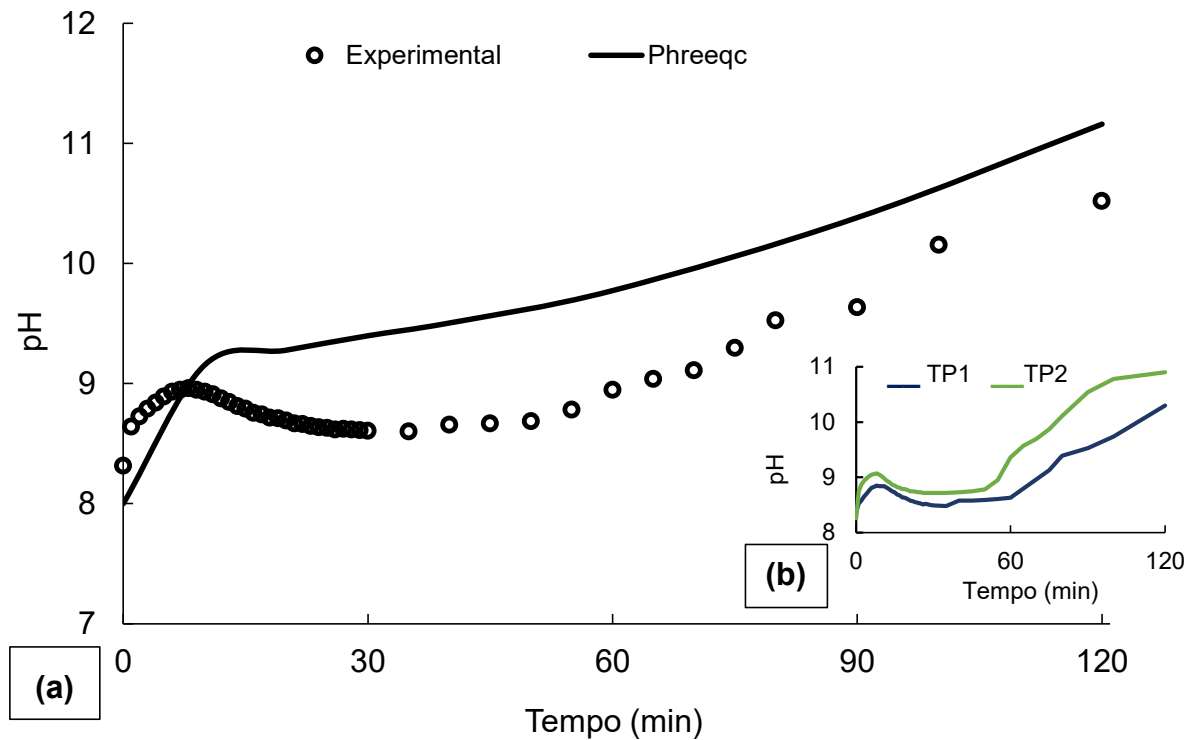


Figura 19 - pH da solução em função do tempo de ensaio de precipitação à $24,7 \pm 1,2^\circ\text{C}$ e rotação de 300rpm (a) média dos ensaios e simulação no PHREEQC e (b) ensaios de precipitação.

À medida que o agente precipitante foi adicionado ao sistema, o pH oscilou do valor inicial $\text{pH} = 8,3 \pm 0,1$ a um valor de $9,0 \pm 0,2$ nos primeiros 10 minutos. Em seguida, até os 20 minutos iniciais, sofreu uma queda gradativa nos valores chegando a $8,7 \pm 0,1$ e permaneceu constante até, aproximadamente, os 60 minutos de ensaio. Após esse período, o pH aumentou gradualmente atingindo um valor de $10,5 \pm 0,3$ ao fim do experimento.

O aumento inicial do pH se deve a adição de Na_2CO_3 à solução e sua posterior queda pode estar associada à formação de MgOH . Em baixos valores de pH, a taxa de nucleação do sólido é baixa, visto que a concentração da espécie CO_3^{2-} cai devido à formação da forma HCO_3^- e isso afeta tanto na queda da taxa de nucleação devido à diminuição da supersaturação e também poderia haver uma competição com o crescimento dos núcleos já formados podendo inclusive se aglomerar (Ding et al., 2016; Zhang et al., 2006).

O pH ao se manter constante até a primeira hora do ensaio mostra que o carbonato que estava sendo adicionado ao sistema foi consumido e, conjuntamente, indicando que houve uma contínua precipitação do carbonato (Saldi et al., 2010). Após

esse período, o aumento do pH pode ser justificado pelo aumento de CO_3^{2-} no sistema que não está mais sendo consumido e, assim, a solução de Na_2CO_3 que está sendo adicionada aumenta o volume da solução e favorece a formação de OH^- e HCO_3^- e, conseqüentemente, o aumento de pH. O aumento de CO_3^{2-} propicia um aumento na taxa de nucleação, resultando no crescimento dos núcleos e em partículas menores e menos aglomeradas (Ding et al., 2016). Isso pode ser comprovado, também, ao constatar que o pH da solução tende a permanecer constante após o término da adição de Na_2CO_3 , que acontece aos 120 minutos.

Pela Figura 19, foi possível observar que o resultado obtido pela simulação também apresentou variações durante as etapas estipuladas e uma maior presença dos íons OH^- , HCO_3^- e CO_3^{2-} em solução, a Figura 20 mostra o diagrama de especiação do carbonato em função do pH. Encontra-se em anexo (Anexo II) a modelagem do PHREEQC.

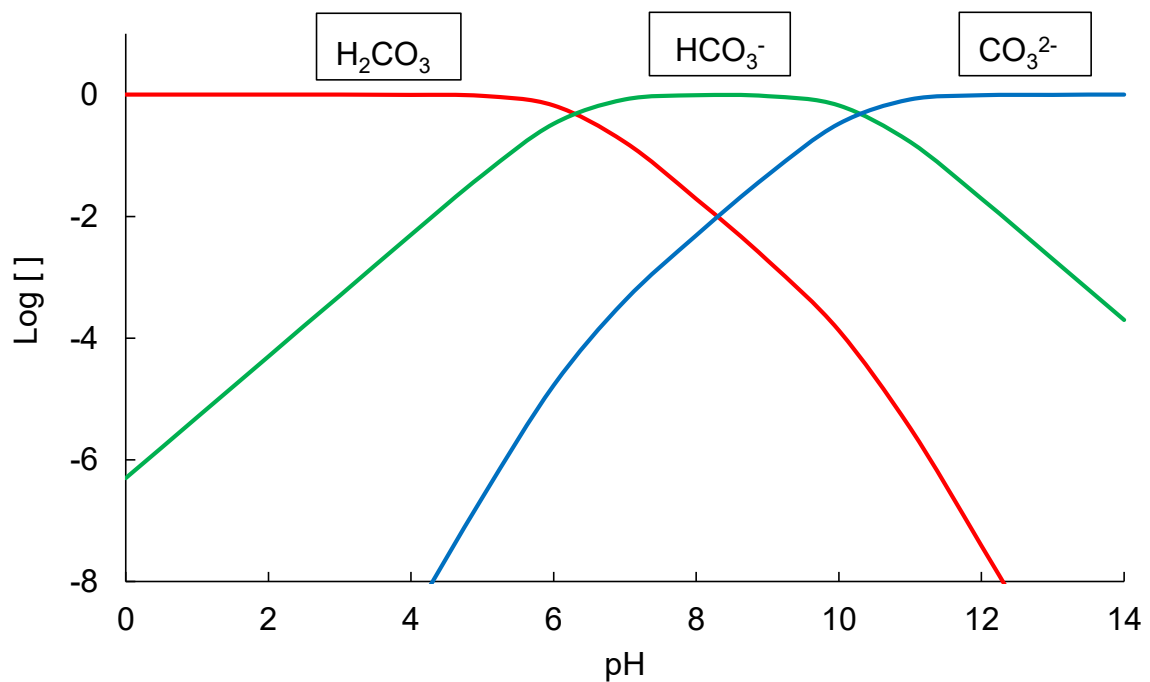


Figura 20- Diagrama de especiação do sistema carbonato à 25°C.

5.2.2. Avaliação do comportamento das espécies em solução

Para avaliar o processo de precipitação do carbonato de magnésio hidratado de interesse, o comportamento das espécies presentes na solução foi avaliado. Como descrito a Seção 4.1, o *software* PHREEQC foi utilizado, também, para avaliação do comportamento das espécies Mg^{2+} , CO_3^{2-} , Cl^- , Na^+ e SO_4^{2-} em solução. Para isto, as espécies e suas respectivas concentrações foram analisadas até os 120 minutos de ensaio, que foi o período até o qual o ensaio aconteceu e suficiente para adição de 1L de solução de Na_2CO_3 .

Inicialmente, foi realizada uma simulação no PHREEQC para verificar quais as fases sólidas poderiam ser formadas no sistema, ou seja, as fases em que o índice de supersaturação obtido fosse maior que zero. Com isso, verificou-se que a nesqueonita poderia ser formada e uma simulação subsequente foi feita considerando-se que a precipitação desta fase acontecesse. Os resultados da simulação foram comparados com os experimentais.

Para o magnésio e carbonato, espécies em que é esperado que haja um maior consumo da solução, o resultado experimental foi equivalente ao previsto pela simulação no PHREEQC, como mostra a Figura 21.

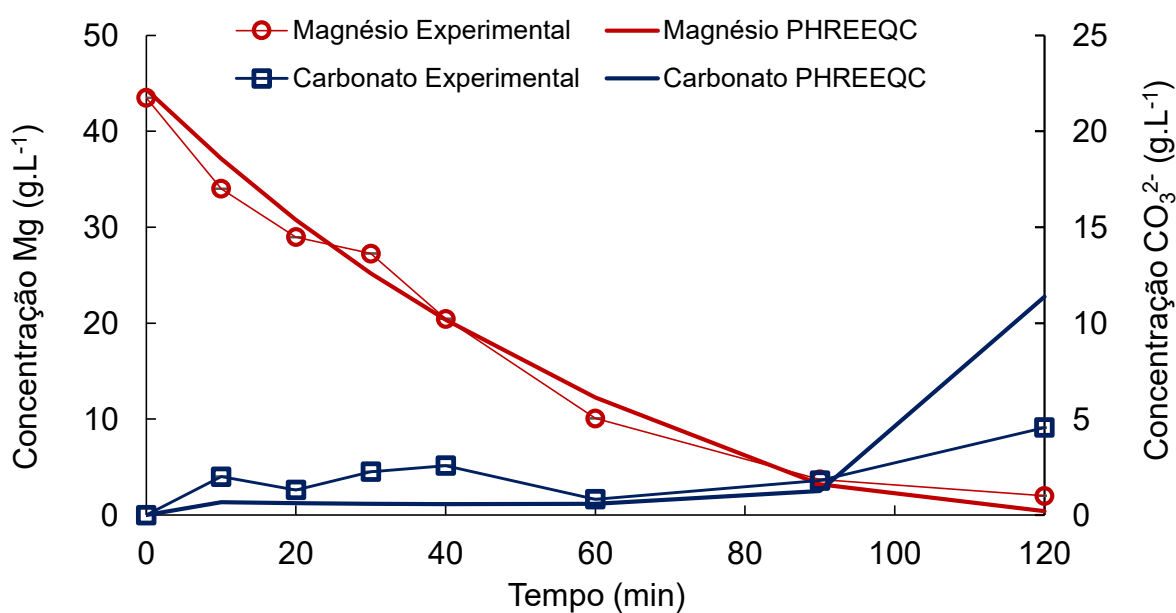


Figura 21 - Relação entre a variação da concentração de magnésio e carbonato obtidos experimentalmente no ensaio de precipitação à $24,7 \pm 1,2^\circ C$ e rotação de 300rpm e na simulação com o PHREEQC a $25^\circ C$ e banco de dados Pitzer.

Para o magnésio, o consumo ao final do ensaio de precipitação foi de 95,4%, quase todo o magnésio presente na solução foi precipitado e isto corresponde a uma eficiência total do processo, de acordo com a equação (35), de 96,1%. Já para carbonato, a modelagem mostrou que quase todo carbonato adicionado ao sistema seria consumido até os 90 minutos e que a partir daí haveria um excesso do mesmo em solução, o que eventualmente causaria um aumento do pH. Experimentalmente, seu comportamento sofreu pequenas oscilações, sendo consumido durante todo ensaio. Após os 90 minutos de ensaio, houve um aumento na concentração de carbonato em solução, como era esperado. Isto, por sua vez, confirma o apresentado pela simulação e evidencia que houve uma diminuição na precipitação do carbonato.

Para as demais espécies presentes em solução, o comportamento obtido da simulação e experimentalmente estão apresentados na Figura 22. Com a simulação feita para a precipitação da nesqueonita, pela análise do índice de supersaturação, não foi previsto o consumo das demais espécies durante o ensaio para a formação de uma outra espécie. Entretanto, foi possível observar uma diferença nas concentrações principalmente para o sulfato e sódio, mostrando que houve um consumo durante a precipitação. Para o cloreto, nota-se que o comportamento obtido experimentalmente foi similar ao previsto.

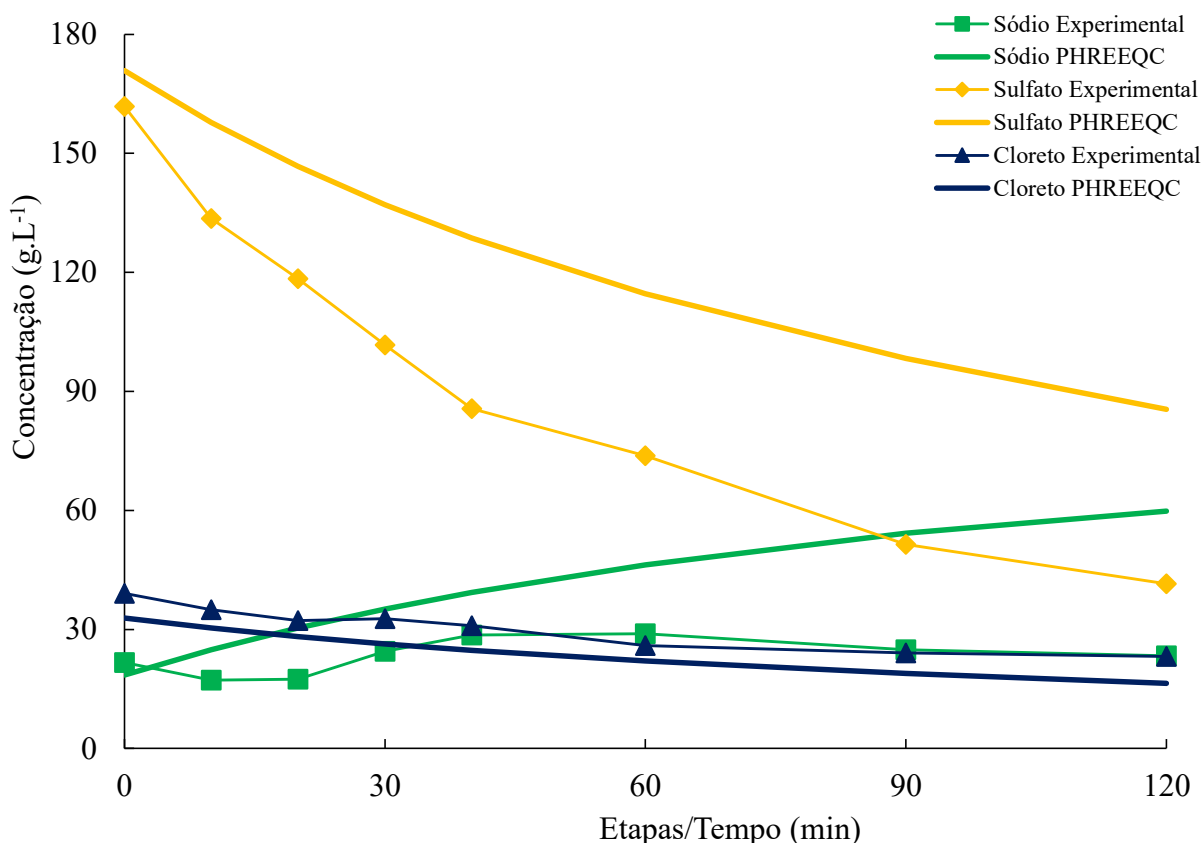


Figura 22 - Relação entre a variação da média das concentrações de sódio, sulfato e cloreto obtidos experimentalmente no ensaio de precipitação à $24,72 \pm 1,20^\circ\text{C}$ e rotação de 300rpm e na simulação com o PHREEQC a 25°C e banco de dados Pitzer.

O sulfato foi consumido de forma gradual até os primeiros 40 minutos e, após esse período, a concentração decresceu de forma mais lenta, indicando que o sólido contendo a espécie continuou se formando. Já o sódio, que além de estar presente na solução inicial também foi adicionado ao sistema como agente precipitante (Na_2CO_3), foi consumido durante todo o ensaio e que isto aconteceu de forma constante, uma vez que praticamente todo sódio que estava sendo adicionado como Na_2CO_3 foi consumido. Isso se deve ao fato de que apenas a nesqueonita estava prevista para se formar, o que não é a real, pois a diminuição na concentração de sulfato (25%) só pode ser explicada pela formação de uma fase à base de sulfato de sódio. A concentração de sódio não diminuiu devido à adição de bicarbonato de sódio, portanto o perfil observado é um equilíbrio de sódio adicionado e consumido.

Por estarem presentes em altas concentrações, a precipitação de sulfato pode ter acontecido juntamente o sódio. A precipitação dessas espécies pode ter contribuído para uma diminuição do crescimento dos cristais de carbonato de magnésio, na fase desejada. Um estudo sobre o efeito do sulfato e do magnésio na

formação de calcita (CaCO_3), apresentado por Goetschl e colaboradores (2019), constatou que a presença de SO_4^{2-} em meio aquoso atuou como inibidor desse processo pela adsorção entre Mg^{2+} e SO_4^{2-} na superfície do cristal de calcita, podendo também causar irregularidades na superfície (Nielsen et al., 2016).

No entanto, a previsão da formação da fase sulfato pode estar relacionada à química de especiação por PHREEQC. O cálculo da especiação distribui as concentrações totais dos elementos em solução usando um modelo aquoso e o resultado desse cálculo é dado pela atividade de todas as espécies aquosas, que são usadas para encontrar o índice de supersaturação mineral. Assim, a partir da complexação dos elementos contendo sulfato (MgSO_4^0 , SO_4^{2-} , HSO_4^- , H_2SO_4 , NaSO_4^-) uma pequena quantidade está disponível para o cálculo do índice de supersaturação dos compostos sulfatos.

Ao analisar a relação entre o quociente de reação (Q) e a constante de equilíbrio (Kps) do sulfato de sódio (PHREEQC), nota-se que o valor obtido para Q, que é baseado nas concentrações das espécies, é maior que o Kps. Isso implica que o sistema apresentava uma condição de supersaturação não prevista pelo PHREEQC, o que indica a possibilidade de precipitação de sulfato de sódio. O mesmo comportamento é observado para a nesqueonita, como apresenta a Figura 23.

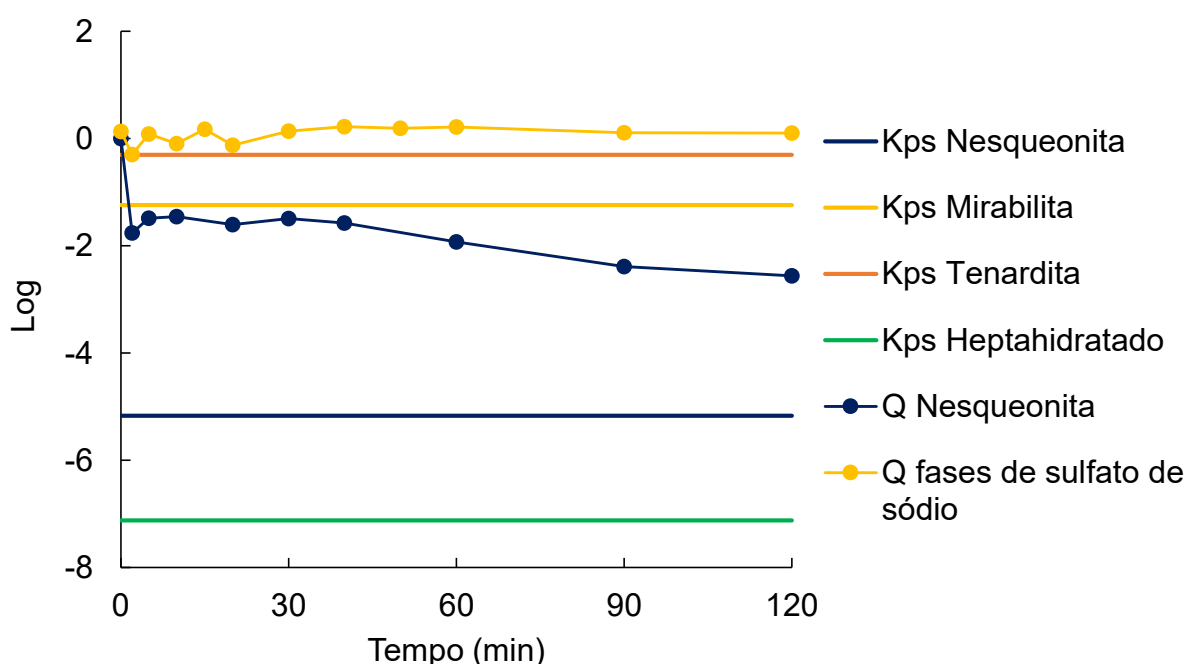


Figura 23 – Produto iônico (Q) e constante de equilíbrio (Ksp) durante o teste de precipitação a $24,7 \pm 1,2^\circ\text{C}$ e rotação de 300 rpm. (Os valores de Ksp foram retirados do banco de dados PHREEQC v3.0: Pitzer, exceto para a fase heptaidrato cujos dados foram retirados do software HSC 6.0).

As determinações das concentrações das espécies foram realizadas segundo disposto no item. 4.1.3, Tabela 6.

5.2.3. Análise da supersaturação da Nesqueonita

Como mencionado na Seção 5.1.2., o ensaio de precipitação foi para a razão 1:1 ($\text{CO}_3^{2-} / \text{Mg}$). Sendo assim, o índice de supersaturação (IS) foi calculado baseado nas concentrações das espécies Mg^{2+} e CO_3^{2-} obtidas experimentalmente pelos testes TP1 e TP2 e pela simulação no PHREEQC por meio da equação (24) apresentada na Seção 3.3.1, como pode ser observado na Tabela 9. O coeficiente de atividade para o cálculo do índice de supersaturação foi obtido pelo PHREEQC. Foi observada uma similaridade no comportamento de ambos os resultados, em que após os 40 minutos de ensaio o índice de supersaturação diminui.

Tabela 9 - Relação entre o índice de supersaturação para a nesqueonita simulado pelo PHREEQC e o calculado a partir dos dados coletados experimentalmente durante o ensaio de precipitação à $24,7 \pm 1,2^\circ\text{C}$ e rotação de 300rpm.

TEMPO (min)	PHREEQC	EXPERIMENTAL		
		TP1	TP2	MÉDIA
0	-	-	-	-
2	4,94	3,37	4,59	3,98
5	5,40	6,06	7,04	6,55
10	5,23	6,19	9,16	7,68
20	3,81	*	6,74	6,74
30	3,58	4,28	9,79	7,03
40	3,15	4,18	7,74	5,96
60	2,01	0,64	2,87	1,75
90	1,32	0,37	1,28	0,83
120	1,35	1,37	0,70	1,04

* Ponto de coleta perdido

A evolução da supersaturação também foi avaliada pelo comportamento da condutividade da solução. A condutividade foi monitorada durante todo o ensaio através de um sistema de coleta de dados automatizado acoplado ao reator, como mencionado na Seção 4.2.2. Foi possível observar (Figura 24) que nos períodos em que o índice de supersaturação atingiu seus maiores valores, que foi até os 40 minutos de ensaio, o contrário aconteceu com a condutividade. A queda da condutividade, está associada à conseqüente remoção dos íons Mg^{2+} e CO_3^{2-} da solução (Amaral et al., 2007), ou seja, uma menor condutividade indica uma menor interação entre os íons livres na solução, o que pode ser associado ao fato de que a precipitação está acontecendo. Foi possível observar, também, que a partir da primeira hora de ensaio a condutividade permanece constante. Isto, juntamente com o resultado do índice de supersaturação, corroboram o fato de que o pico de precipitação do sólido acontece nos primeiros minutos de ensaio.

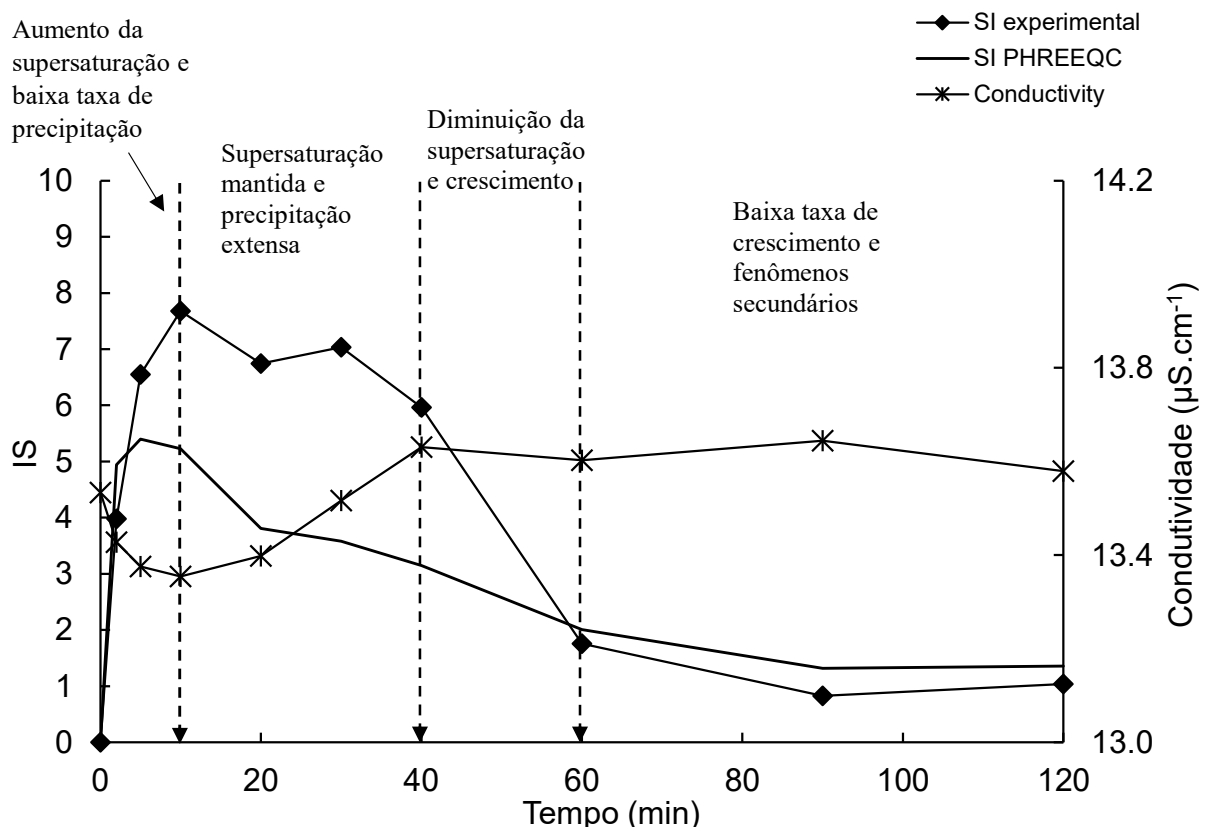


Figura 24 - Representação da média dos ensaios TP1 e TP2 para a condutividade e índice de supersaturação (IS) de precipitação à $24,7 \pm 1,2^\circ C$ e rotação de 300rpm.

Os maiores índices de supersaturação encontrados para a nesqueonita foram observados nos primeiros 40 minutos do ensaio. Cheng e Li (2010) observaram que o período de indução pode ser menor com o aumento da supersaturação da solução, principalmente em baixas temperaturas. Isto pode afetar, também, na forma dos cristais, uma vez que altos índices de supersaturação indicam altas taxas de nucleação, resultando em cristais menores e menos organizados.

Outro fator que foi analisado juntamente com a supersaturação foi a conversão da precipitação para o sistema em estudo, baseada no consumo de magnésio (%) durante o ensaio, como mostra a Figura 25. Foi possível observar que o consumo foi mais acentuado no início da reação de precipitação. E, que após a primeira hora de ensaio este consumo foi diminuído, apresentando uma variação de concentração menor, assim como o índice de supersaturação.

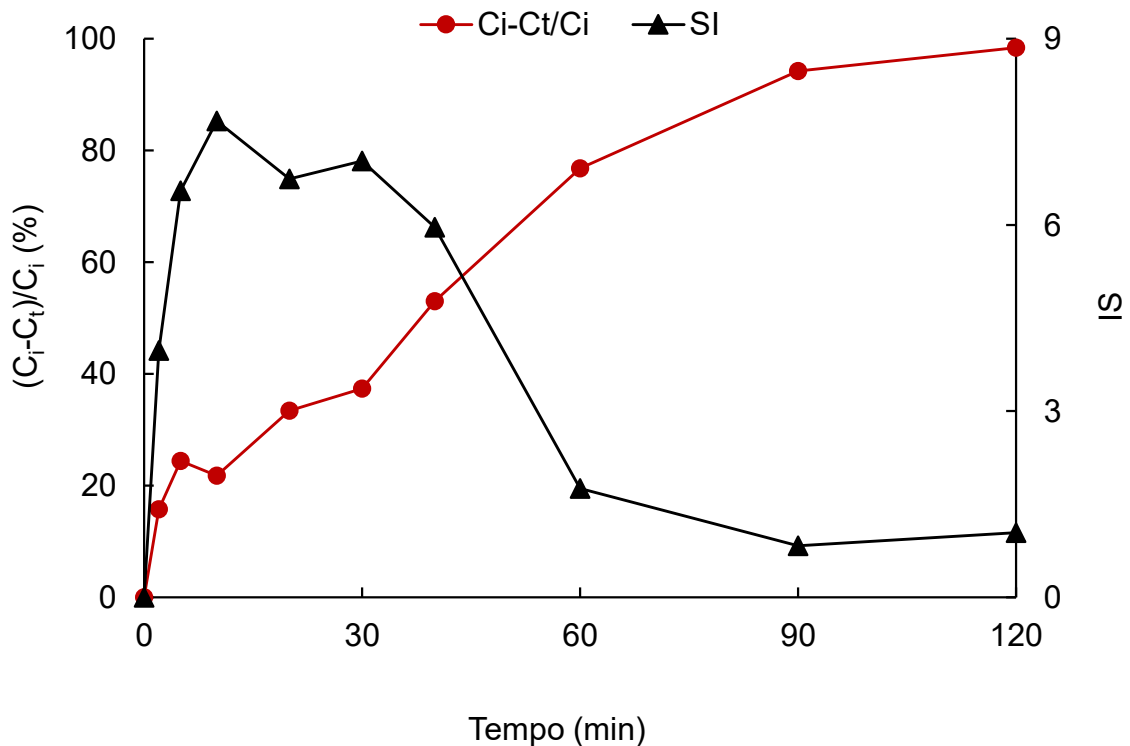


Figura 25 - Relação entre a supersaturação e a extensão da precipitação durante o ensaio à $24,72 \pm 1,20$ °C e rotação de 300rpm.

5.2.4. Caracterização do Produto da Precipitação

Nesta seção, são apresentados e discutidos os resultados obtidos da caracterização dos sólidos obtidos do ensaio de precipitação TP2 realizada mediante a análise químicas, físicas e mineralógicas.

Identificação das fases cristalinas

A análise por difração de raios-X (DRX) foi feita nos sólidos obtidos no teste TP2 a fim de se determinar as fases cristalinas presentes no material precipitado, como mostra a Figura 26. A interpretação do difratograma revelou a presença majoritária de nesqueonita. Entretanto, a análise indicou, também, a presença de sulfato de sódio.

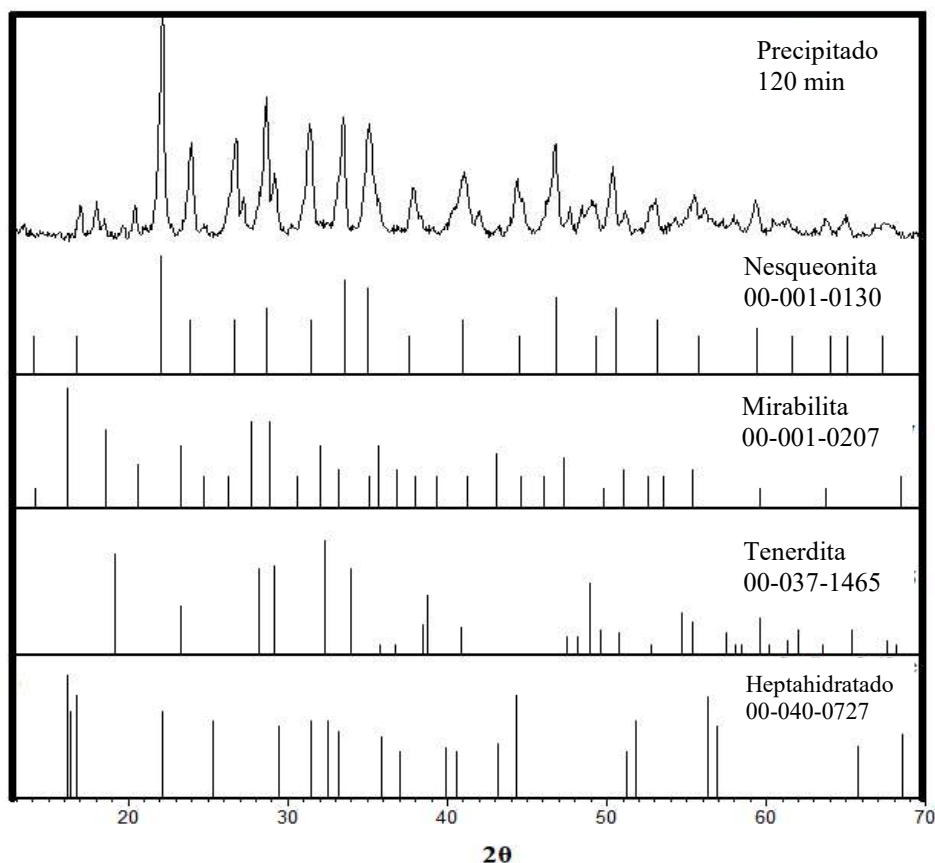


Figura 26 - Difratograma do sólido precipitado a $24,7\pm 1,2^\circ\text{C}$ e rotação de 300rpm e padrões de nesqueonita e sulfato de sódio.

Como apresentado pela Figura 22, houve um consumo de sulfato e sódio durante o ensaio de precipitação. Pela análise gravimétrica quantitativa, a formação de uma fase sulfato foi confirmada pela composição química do sólido que apresentou cerca de 21% de sulfato e 7% de sódio, isto está relacionado a 49g de mirabilita para cada 100g de sólido precipitado. Quando as concentrações em solução foram comparadas com as geradas pelo PHREEQC, constatou-se que foram consumidos aproximadamente 54% e 33% do sulfato e do sódio, respectivamente. No sistema sulfato de sódio-água podem se formar fases sólidas distintas, dependendo da temperatura e da concentração. Em soluções de baixa temperatura e supersaturadas, a mirabilita ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) é a mais estável. A tenardita se transforma em mirabilita em temperaturas menores que 30°C , por ser altamente higroscópica (Liu & Bish, 2020; Corrercher et al., 2004). A mirabilita pode causar danos a materiais porosos devido à sua capacidade de crescer a partir de soluções supersaturadas (Baquerizo et al., 2014; Steiger & Asmusse, 2008, Genkinger & Putnis, 2007). Por outro lado, em sistemas supersaturados que envolvem a formação de mais de uma fase sólida, fases metaestáveis intermediárias podem precipitar (Furedi-Milhofer et al. 1990).

A análise termogravimétrica (TG/DTG) para o sólido precipitado, é apresentada pela Figura 27.

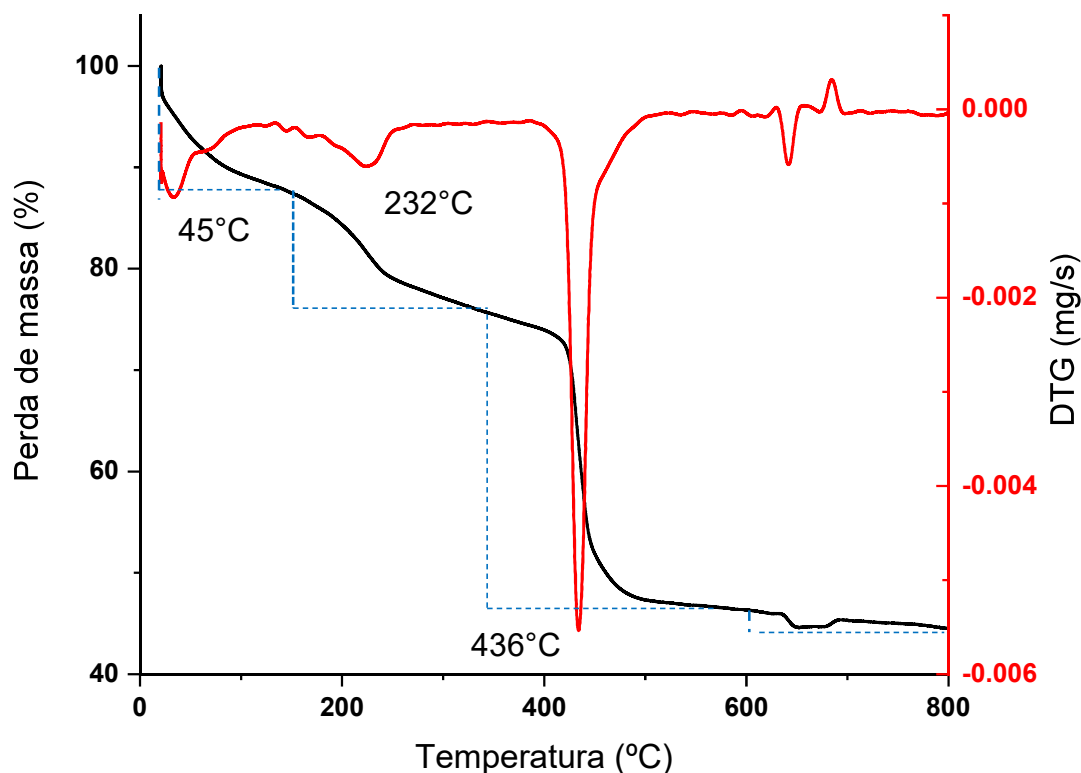


Figura 27 - Análise termogravimétrica do produto obtido da etapa de precipitação a $24,7 \pm 1,2^\circ\text{C}$ e rotação de 300 rpm, em atmosfera inerte de N_2 ($50\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$) e razão de aquecimento de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

A Figura 27 mostra a análise termogravimétrica feita no material precipitado. Três picos endotérmicos foram identificados, variando desde a desidratação até a decomposição do sólido em atmosfera de nitrogênio. Foi confirmada a presença de fases de sulfato de sódio no sólido, além da nesqueonita. Os dois primeiros picos a 45 e 232°C de perda de massa do material estão associados à perda de moléculas de água. Alguns autores identificaram que os picos de desidratação da nesqueonita acontecem até 200°C (Zhang et al., 2017; Liang et al., 2017; Vagvölgyi et al., 2008; Davis & Bubela, 1973). A sorção de água para a superfície pode atrasar a liberação da água estrutural, uma vez que o material é higroscópico, o que retarda a desidratação do material e as inclusões ainda podem causar defeitos na estrutura do material (Morgan, 2015; Weidemann & Smykatz-Kloss, 1981). No entanto, a transformação térmica das fases de sulfato de sódio também pode estar ocorrendo suportada por picos de perda de massa entre 200 e 300°C (Wiedmann & Smykatz-Kloss, 1981; Correcher et al., 2004; Qin et al., 2015; Pop & Ion, 2013, Schmidt et al.,

2005, Synkatz-Kloss, 1974). O terceiro pico a 436°C é devido à descarbonação do carbonato de magnésio hidratado, uma vez que a decomposição do sulfato de sódio ocorre em altas temperaturas, entre 900 e 1300°C (Jin et al., 2017; Qin et al., 2015), que não foi detectado pela presente análise.

A perda de massa total (até 800°C) foi de 55,50%, menor do que o valor teórico igual a 70,86% e 73,46% se o sólido era constituído apenas por nesquehonita e mirabilita estava presente, respectivamente, conforme representado nas Tabelas 10 e 11.

Tabela 10 - Etapas de decomposição térmica do carbonato de magnésio obtido na precipitação.

Etapas de decomposição	T (°C)	Perda de massa experimental (%)	Perda de massa teórica (%)
Desidratação	0-100	10,68	13,02
Desidroxilação e descarbonatação	200-390	14,76	26,04
	390-800	30,05	31,80

Tabela 11 - Etapas de decomposição térmica do sólido obtido na precipitação e perda de massa teórica para as fases de sulfato de sódio.

Etapas de decomposição	T (°C)	Perda de massa teórica (%) mirabilita	Perda de massa teórica (%) heptahidratado	Perda de massa teórica (%) tenardita
Desidratação	0-100	54,19	47,00	
Desidroxilação	200-390			
Dessulfuração	>900	19,27	23,87	45,05

A análise por microscopia óptica das amostras de sólidos precipitados após 60 minutos e 120 minutos de ensaio estão mostradas na Figura 28.

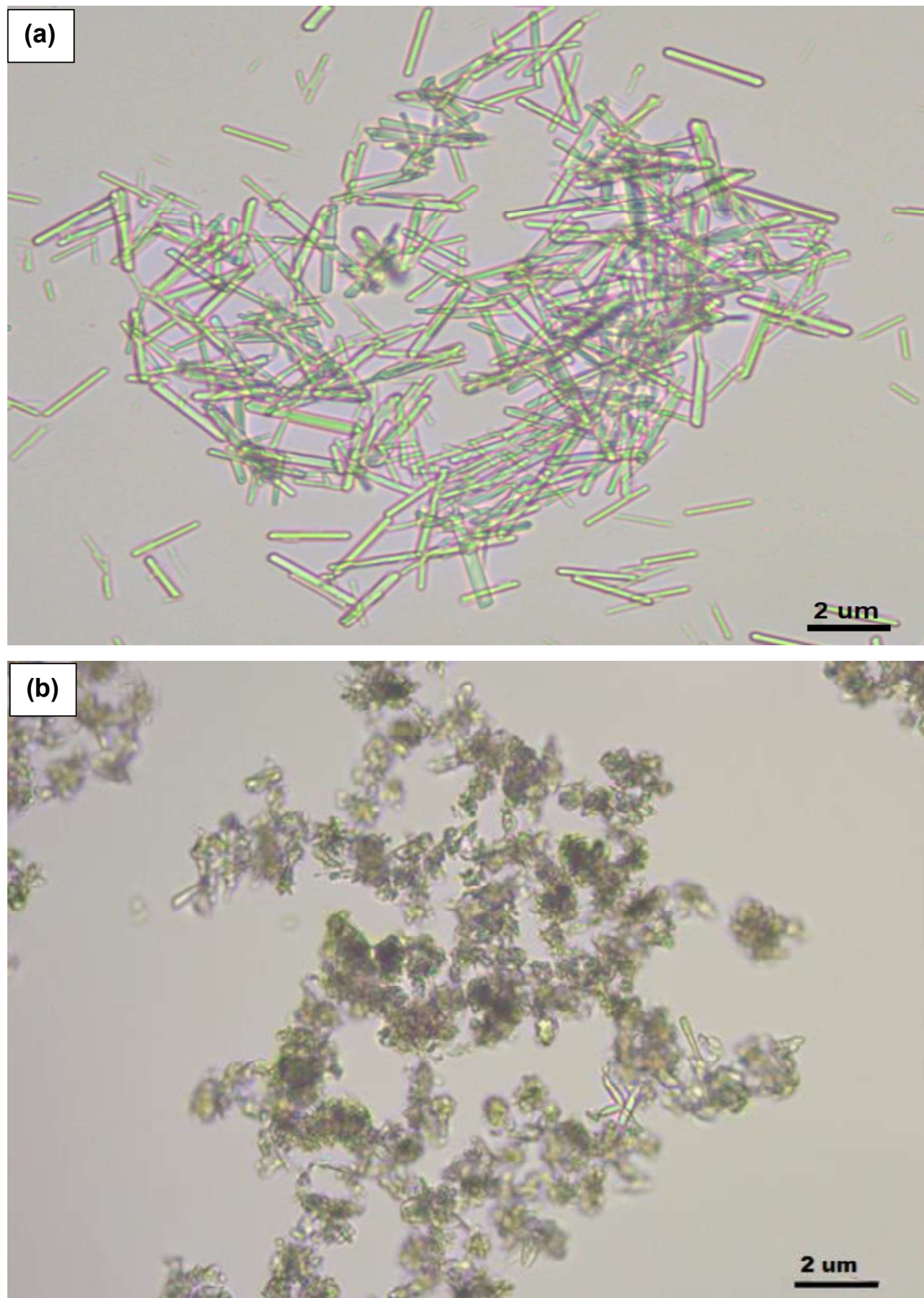


Figura 28 - Imagens por microscopia óptica dos sólidos precipitados aos (a) 60 minutos e (b) 120 minutos de ensaio a $24,7 \pm 1,2^\circ\text{C}$ e rotação de 300rpm.

A Figura 28 (a), que corresponde à nesqueonita formada até os 60 minutos de ensaio, apresenta morfologia em forma de bastão de comprimentos e larguras bastante uniformes. O sólido encontrado condiz ao encontrado por diversos autores em seus estudos de precipitação de nesqueonita (Cheng & Li, 2009; Cheng et al., 2008, 2009, 2018, 2019; Jouffret et al., 2015; Ding et al., 2016; Glasser et al., 2016; Harrison, 2019). Alguns destes estudos foram conduzidos em diferentes temperaturas e foi observado que o tamanho dos sólidos varia com a mesma. Reportaram, também, que a 25°C o tamanho do sólido está entre 2,5-3µm (Cheng e Li, 2009; Ding et al., 2016).

Entretanto, a imagem do sólido obtida ao final da precipitação (Figura 26(b)) indica a ocorrência de aglomeração e a formação de irregularidade na superfície. Com o aumento do pH após os primeiros 60 minutos de precipitação, condição em que já havia um excesso de Na₂CO₃ no sistema, mas a supersaturação era baixa, uma vez que no sistema não havia alimentação contínua de íons magnésio, a taxa de crescimento dos núcleos foi desfavorecida, gerando cristais menos desenvolvidos. Pode ter havido quebra de cristais associada a constante agitação do sistema por 120 minutos. Vale ressaltar que a presença de sulfato de sódio no sólido precipitado pode ter influenciado na forma do sólido obtido ao final do ensaio.

ENSAIOS DE CALCINAÇÃO

5.2.5. Estudo estatístico

Diante das várias metodologias encontradas para a obtenção do óxido de magnésio (MgO) por meio da calcinação de um carbonato de magnésio hidratado do ensaio de precipitação TP2, o objetivo em se realizar o planejamento de experimentos foi o de permitir utilizar condições adequadas que favorecessem a qualidade do produto.

Os resultados de atividade e a perda de massa obtidos nos ensaios para que a avaliação do efeito das condições operacionais tempo e temperatura na calcinação do sólido obtido da precipitação são apresentados na Tabela 12.

Tabela 12 - Resultados dos ensaios de calcinação do produto da precipitação a partir do planejamento de experimentos (2²).

Experimento	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Atividade (s)	Perda de massa (g)
1	450	2	17,78	65,36
2	650	2	24,37	64,37
3	450	6	15,68	65,40
4	650	6	88,82	64,05
5	408,6	4	67,24	65,63
6	691,4	4	98,76	64,39
7	550	1,17	26,28	64,68
8	550	6,83	28,75	64,93
9	550	4	31,78	65,37
10	550	4	32,07	64,91
11	550	4	29,72	63,90
12	550	4	28,66	64,36
13	550	4	35,75	65,79

A atividade do sólido é usada para medir sua reatividade. Assim, um maior valor de atividade significa que menos reativo é o sólido calcinado. Analisando a Tabela 11, maiores valores de atividade foram obtidos nos experimentos 4, 5 e 6 (88,82, 64,24 e 98,76 segundos, respectivamente), nestes ensaios temperaturas altas ($\geq 650^{\circ}\text{C}$) foram utilizadas. Em concordância com a análise termogravimétrica (Figura 27) fica claro que nestas temperaturas o sólido já se decompôs. Estudos revelam também que a desidratação a altas temperaturas e de forma rápida pode produzir fases amorfas (Morgan, 2015). É possível notar, também, que a perda de massa durante o ensaio foi de cerca de 65% o que não apresentou grandes variações em cada uma das condições de tempo e temperatura em que o sólido foi calcinado. Portanto, menores valores de atividade foram observados quando o ensaio de calcinação ocorreu em temperaturas menores que 650°C .

Para avaliar o efeito das variáveis independentes (tempo de permanência em forno mufla e temperatura de aquecimento) na calcinação do sólido obtido na etapa de precipitação foi utilizada a análise de variância gerada a partir do planejamento

experimental e tido como resposta a atividade do sólido. A Tabela 13 traz os resultados obtidos para as condições utilizadas na obtenção de um sólido calcinado a fim de se obter um menor valor de atividade. A variável independente avaliada para ser significativa precisa apresentar um valor de p-valor $< 0,05$ para um nível de confiança de 95%.

Tabela 13 - Análise de variância para a calcinação do sólido precipitado

Ensaio de Calcinação				
Fonte	P-valor	F-valor	Coefficiente	
Modelo	0,009	7,80	*	
Tempo (h)	0,132	2,90	-28,26	
Temperatura (°C)	0,015	10,33	-2,49	
Tempo (h)*Tempo (h)	0,238	1,66	-1,67	
Temperatura (°C)*Temperatura (°C)	0,005	16,49	$2,10 \times 10^{-3}$	
Tempo (h)*Temperatura (°C)	0,045	5,92	$8,32 \times 10^{-2}$	
<i>Falta de Ajuste</i>	0,001	57,51	*	
R² (%)		84,80		

Pela Tabela 13, nota-se que o efeito da temperatura foi significativo (P-valor $< 0,05$) para a atividade, como termo linear e quadrático. A interação de tempo e temperatura também foi significativa, indicando que a interação interfere na qualidade do produto final.

Entretanto, a análise estatística indicou a necessidade de ajuste do modelo, apresentando pontos extremos (*outliers*), uma vez que foi possível observar a falta de ajuste pelo valor-p obtido. Excluindo-se os pontos sugeridos (Experimento 1 e 7 da Tabela 12, 450 e 550°C por 2 e 1,17 horas, respectivamente) um melhor ajuste para o modelo foi encontrado, como apresenta a Tabela 14. Assim, para o novo resultado obtido, tem-se que apenas a interação tempo*tempo não foi significativa.

Tabela 14 - Análise de variância ajustada para a calcinação do sólido precipitado

Ensaio de Calcinação - Ajustado			
Fonte	P-valor	F-valor	Coefficientes
Modelo	0,000	152,957	*
Tempo (h)	0,000	237,077	-81,376
Temperatura (°C)	0,000	473,259	-2,952
Tempo (h)*Tempo (h)	0,099	4,103	-0,506
Temperatura (°C)*Temperatura (°C)	0,000	327,233	0,002
Tempo (h)*Temperatura (°C)	0,000	391,117	-0,156
<i>Falta de Ajuste</i>	0,943	0,006	*
R² (%)		99,35	

O planejamento de experimentos foi construído para minimizar o valor da atividade do sólido na calcinação do carbonato de magnésio hidratado obtido. Na superfície de resposta (Figura 29) gerada após ajuste do modelo com a exclusão dos *outliers* foram observadas algumas regiões ótimas para obtenção de valores baixos de atividade (maiores temperaturas e menores tempos de permanência ou vice-versa). Essas regiões comprovam o fato de que o tempo e temperatura são fatores intervenientes para a obtenção de menores valores de atividade. Calcinação realizada em fornos tipo *flash* é feita em temperaturas mais elevadas e tempos mais curtos, uma vez que tempos longos de operação implicam em baixa produtividade.

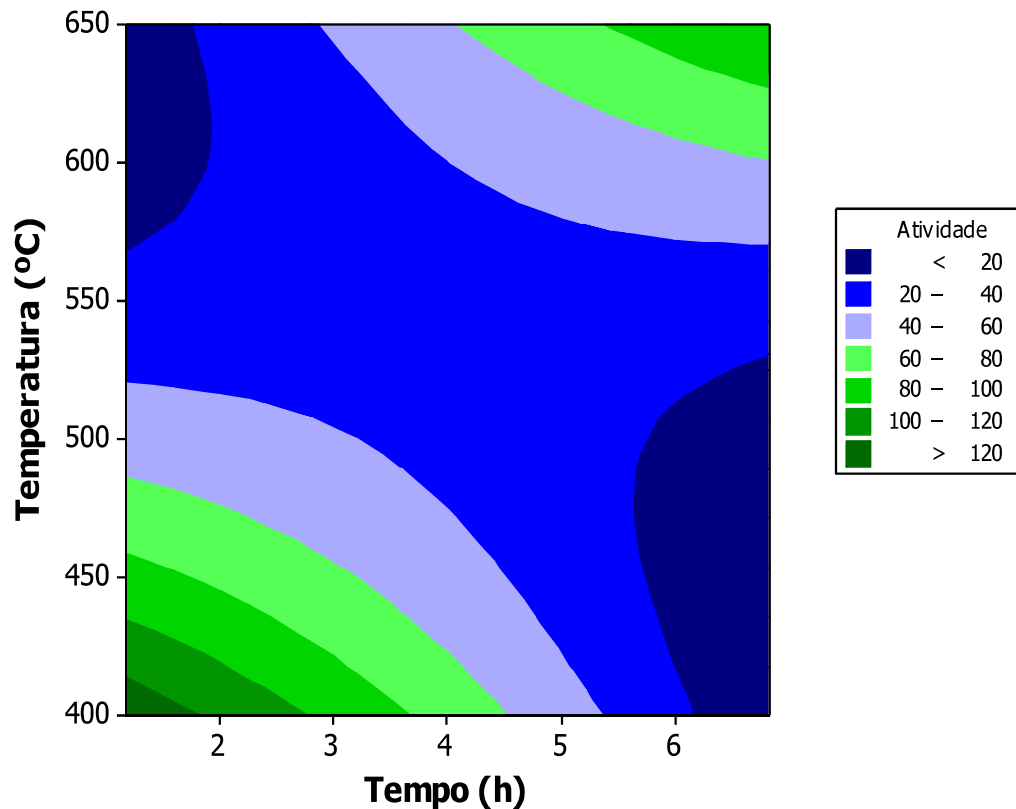


Figura 29 - Superfície de resposta do planejamento de experimentos para o modelo ajustado a partir dos dados obtidos dos ensaios de calcinação do sólido precipitado.

Como descrito na Seção 4.3.2, um segundo ensaio foi feito a fim de avaliar as temperaturas (450, 550 e 650°) utilizadas no planejamento de experimentos em diferentes tempos de permanência em forno mufla, variando de 15 a 240 minutos. A Figura 30 mostra o comportamento da atividade encontrada para os sólidos que foram calcinados nestas condições.

Foi possível observar que para as temperaturas de 450 e 550°C os valores de atividade obtidos foram similares em alguns dos tempos de permanência no forno mufla. Isto pode estar associado ao fato de que a decomposição do sólido, segundo a análise termogravimétrica feita (Figura 27), se iniciar próximo a estas temperaturas. Entretanto, para a temperatura de 650°C maiores valores de atividade foram obtidos, o que está de acordo com anteriormente resultado apresentado na Tabela 12.

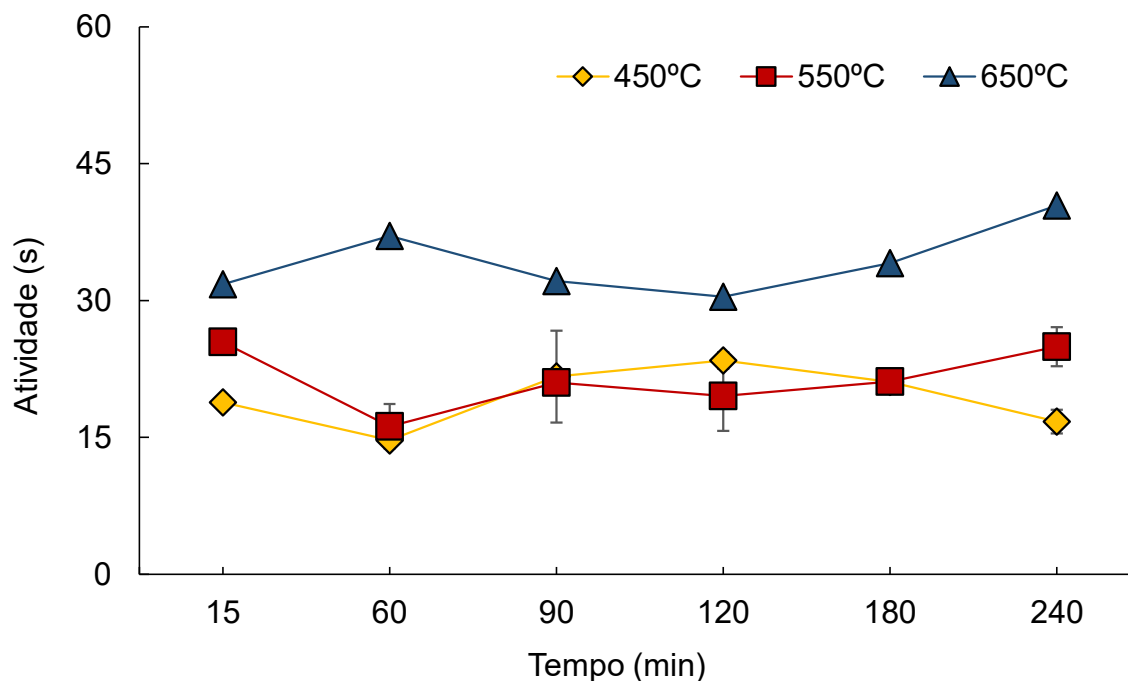


Figura 30 - Efeito das temperaturas de calcinação (450, 550 e 650°C) e dos tempos de permanência (15 a 240 minutos) na atividade do sólido.

O teste de atividade também foi feito com o óxido de magnésio comercial P.A. a fim de comparar a reatividade de produto comercial com o produzido neste trabalho. O resultado encontrado de atividade foi de $14,63 \pm 0,04$ segundos. Diante disto, as condições que mais se aproximaram deste resultado foram as amostras calcinadas a 450 e 550°C por 60 minutos com atividade igual a $14,7 \pm 0,6$ e $16,2 \pm 0,3$ respectivamente. Percebe-se que os valores obtidos pelas amostras são bastante similares, em termos de qualidade associada à atividade, ao reagente comercial disponível. Além disso, estes valores podem ser obtidos sob menor tempo de residência em forno mufla o que acarretará um menor consumo energético para a produção de uma magnésia de reatividade similar à obtida pela magnésia comercial. Para os sólidos calcinados à 650°C, o menor valor de atividade encontrado foi de $31,6 \pm 0,5$ para um tempo de residência de 15 minutos. Ademais, a perda mássica dos ensaios em todas as temperaturas foi de cerca de 55%.

Portanto, a propriedade atividade, que mensura a reatividade do sólido, mostrou-se um parâmetro importante capaz de mostrar condições de calcinação para obtenção do óxido de magnésio, indicando que a utilização de altas temperaturas e tempos longos de residência resulta em um sólido de mais baixa reatividade do sólido.

5.2.6. Caracterização do Produto de Calcinação

O sólido calcinado também foi avaliado por difração e raios-X (DRX) para a identificação das fases cristalinas, como apresentado na Figura 31. A análise de DRX foi feita para amostras de sólidos calcinados nas condições de temperaturas de aquecimento de 450 e 650°C e tempo de permanência no forno mufla de 2 horas e 550°C por 4 horas de permanência. Observou-se a formação das fases minerais periclásio e tenardita (óxido de magnésio e sulfato de sódio, respectivamente), em todas as condições de tempo e temperatura, em que os padrões disponíveis na literatura corresponderam à similaridade no difratograma do sólido calcinado.

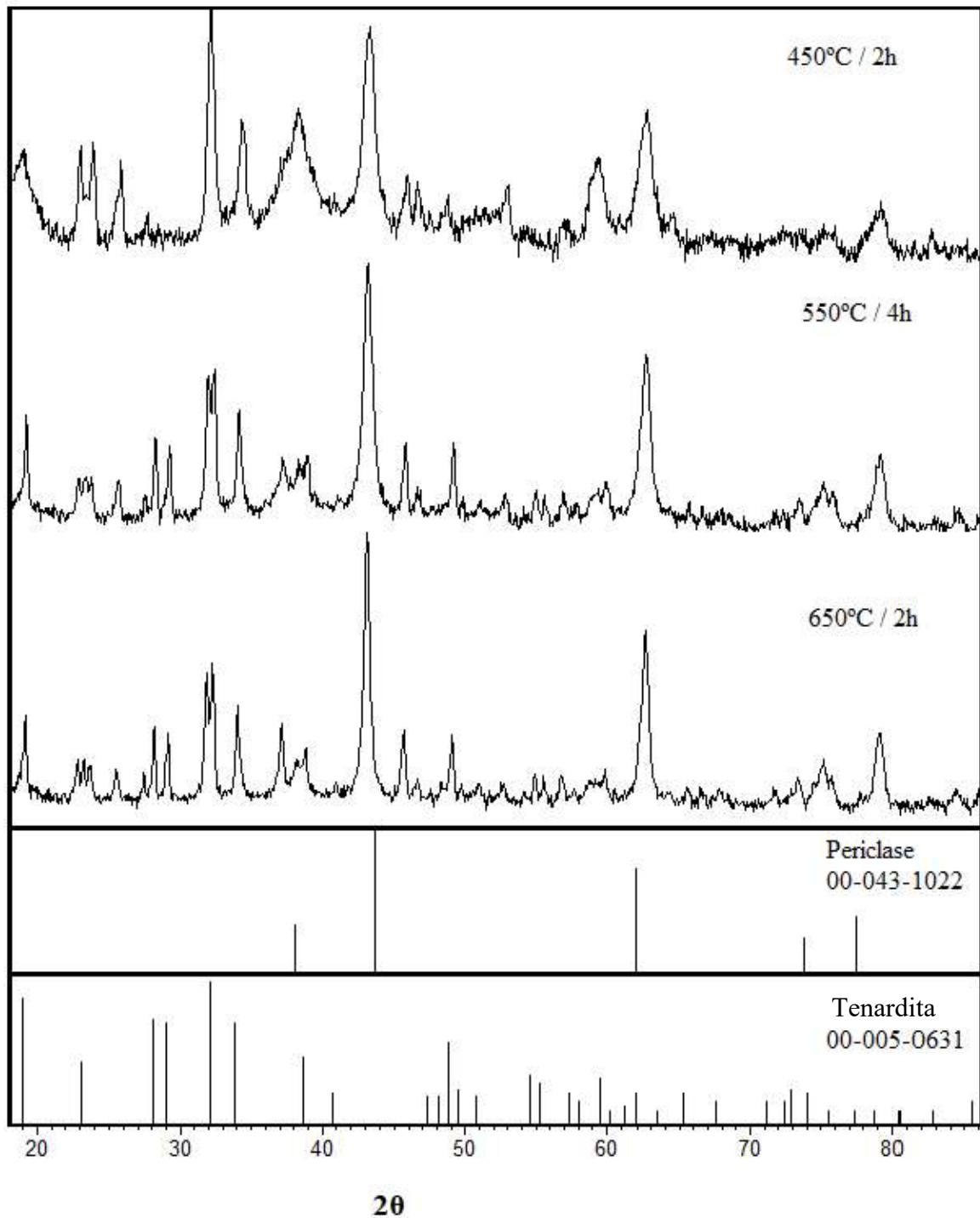


Figura 31 - Difractogramas do sólido obtido na calcinação nas temperaturas de aquecimento 450°C e 650°C em tempo de permanência no forno mufla ambas por 2 horas e a 550°C por 4 horas.

Apesar da presença de sulfato de sódio no sólido calcinado, um óxido de magnésio reativo, com atividade similar ao óxido de magnésio comercial, foi produzido. Conclui-se que a melhor condição obtida para a produção da magnésia a partir da precipitação da nesqueonita acontece em temperatura menor que 650°C.

Interferentes secundários na qualidade da magnésia, como tamanho do sólido e porosidade devem ser avaliados experimentalmente para estudar sua influência.

O sulfato de sódio se formou na etapa de precipitação e permaneceu presente no sólido calcinado, tem sua transformação completa para óxido quando calcinado em temperaturas acima de 900°C (Baltar et al., 2005, Jin et al, 2017). Isso confirma, então, a permanência do sulfato no sólido após a etapa de calcinação, uma vez que esta foi feita em temperaturas bem mais baixas que o necessário para que a dissociação completa do sulfato de sódio em óxido de sódio acontecesse. Em termos de uso no processamento de níquel, a presença do sulfato como impureza não seria um problema e o controle do seu teor no sólido pode ser otimizado de acordo com a necessidade do processo.

6. CONCLUSÕES

A simulação da etapa de precipitação utilizando o PHREEQC possibilitou prever o comportamento da precipitação de fases de carbonato de magnésio em sistema semi-contínuo, desde o pH natural da solução pH= 8,0 até o comportamento das espécies em solução e estimar condições experimentais adequadas. Os resultados obtidos nesta etapa foram condizentes aos obtidos experimentalmente.

Na simulação, a redução da concentração de magnésio da solução, espécie de interesse a ser precipitada juntamente com o carbonato, se mostrou mais eficiente quando não houve o controle do pH com HCl, apresentando uma eficiência de 99,1%. Já na simulação em que houve o controle do pH em pH= $8,0 \pm 0,1$ a eficiência de remoção de magnésio da solução foi de 94,1%. Experimentalmente o pH não foi controlado e variou entre $8,3 \pm 0,1$ e $10,5 \pm 0,3$ e apresentou uma eficiência de 95,4% baseada na variação da concentração de magnésio e, quando comparado ao simulado, isto corresponde a uma eficiência total do processo de 96,1%.

As análises mostraram que o sulfato e o sódio, foram consumidos durante a reação de precipitação juntamente com o magnésio e o carbonato e o produto obtido continha cerca de 30% de sulfato de sódio.

A partir do cálculo do índice de supersaturação e do monitoramento contínuo da condutividade em solução, observou-se que o máximo da precipitação dos sólidos aconteceu até os primeiros 40 minutos de ensaio. Ou seja, num mesmo período, para os maiores valores do índice de supersaturação uma menor condutividade foi obtida.

A caracterização por difração de raios-X do precipitado mostrou a presença majoritária de nesqueonita. Entretanto, foi identificado a presença da tenardita no sólido. Pela análise termogravimétrica identificou-se três estágios de perdas de massa significativas no sólido e que o sulfato de sódio presente não se decompôs, uma vez que são necessárias temperaturas maiores que 900°C que isto aconteça. A perda mássica total do sólido ao final da análise foi de 55,5%. Comparada com o valor teórico de 70,86% caso o sólido fosse somente nesqueonita.

A nesqueonita obtida apresentou morfologia em forma de bastão de comprimentos e larguras bastante uniformes, similar às descritas na literatura, até a primeira hora de ensaio. Porém, ao final do ensaio os sólidos apresentaram aglomeração e irregularidade na superfície, que pode estar associada a fatores físicos e químicos do processo.

Para a calcinação, em que a resposta obtida foi a atividade do sólido, mostrou que o efeito dos fatores tempo de permanência em mufla e temperatura de aquecimento foram significativos após ajuste do modelo pela análise estatística. Pela superfície de resposta gerada a partir dos dados experimentais, tem-se que para obter um menor valor de atividade devem ser utilizadas maiores temperaturas com menores tempos (calcinação *flash*) ou menores temperaturas com maiores tempos de permanência em mufla. No segundo ensaio de calcinação, em que foram avaliados tempos menores de permanência em mufla, comprovou-se o fato de que altas temperaturas fornecem valores maiores para atividade do sólido e que valores similares à magnésia comercial foi obtido. O sólido calcinado apresentou as fases periclásio e ternadita.

Valores de atividade similares ao comercial ($14,63 \pm 0,04$ segundos) foram observados em amostras obtidas pelo processo proposto, em temperaturas de 450 e 550°C e tempo de permanência em mufla de 60 minutos, com valores iguais a $14,7 \pm 0,6$ e $16,2 \pm 0,3$ segundos, respectivamente. Assim, pode-se concluir que o proposto pelo trabalho é promissor, uma vez que uma magnésia de qualidade foi obtida a temperaturas mais baixas e por um tempo de processamento de 1 hora em forno mufla e, assim, um menor consumo energético será necessário para a sua obtenção.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como continuidade do presente trabalho, sugere-se:

- Estudar a precipitação em temperaturas maiores que a utilizada neste trabalho (25°C) como a 35 e 50°C, para melhor avaliar a estabilidade térmica da nesqueonita precipitada a partir de uma solução concentrada de sulfato de magnésio;
- Avaliar o comportamento da reação de precipitação, assim como dos sólidos gerados em diferentes razões estequiométricas de $\text{Mg}/\text{CO}_3^{2-}$;
- Realizar um estudo referente a etapa de separação dos sólidos por meio da filtração na etapa de precipitação, o que não foi aprofundado neste estudo;
- Avaliar parâmetros de distribuição de tamanho das partículas, densidade e porosidade dos sólidos gerados na etapa de precipitação e calcinação.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ÅGREN, J.; SCHMID-FETZER, R. True phase diagrams. *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*, v. 45, n. 11, p. 4766–4769, 2014, doi:10.1007/s11661-014-2474-z.

AMARAL, L. F.; SALOMÃO, R.; FROLLINI, E.; PANDOLFELLI, V. C. Mechanisms of magnesium oxide hydration. *Cerâmica*, v. 53, p. 368-372, 2007.

ANM. Agência Nacional de Mineração. Níquel. p. 258-273, 2017.

BALDAUF-SOMMERBAUER, G., LUX, S., ANISER, W., SIEBENHOFER, M. Synthesis of Carbon Monoxide from Hydrogen and Magnesite/Dolomite. *Chemie Ingenieur Technik*, v.89, n. 1-2, p. 172-179, 2017, doi: 10.1002/cite.201600078.

BAQUERIZO, L.G. et al. Methods to determine hydration states of minerals and cement hydrates. *Cement and Concrete Research*, v. 65, p. 85-95, 2014.

BÉNÉZETH, P. et al. Experimental determination of the solubility product of magnesite at 50 to 200°C. *Chemical Geology*, v. 286, n. 1–2, p. 21–31, 2011, doi:10.1016/j.chemgeo.2011.04.016.

BIRCHAL, V. S. S.; ROCHA, S. D. F.; CIMINELLI, V. S. T. Effect of magnesite calcination conditions on magnesia hydration. *Minerals Engineering*, v. 13, n. 14–15, p. 1629–1633, 2000, doi: 10.1016/S0892-6875(00)00146-1.

BOLLINGER, J., BURG, B., GAL, J., ROUYER, P. Thermodynamic study in aqueous solutions of weakly soluble ionic compounds. *Talanta*, vol. 39, n. 8, p. 959-965, 1992.

BUTT, C. R. M.; CLUZEL, D. Nickel laterite Ore Deposits: Weathered Serpentinites. *Elements*, v. 9, p. 123-128, 2013, doi: 10.2113/gselements.9.2.123.

CAMPOS, A. R., LUZ, A. B., BASTOS, F. F., NOGUEIRA, I. Tratamento de minérios – Capítulo 16: Calcinação. 6ª ed., Rio de Janeiro, *CETEM/MCTI*, 2018.

CAO, X.; HARRIS, W. Carbonate and magnesium interactive effect on calcium phosphate precipitation. *Environmental Science and Technology*, v. 42, n. 2, p. 436–442, 2008, doi:10.1021/es0716709.

CARVALHO, P. S. L., MESQUITA, P. P. D., OGANDO, L. D., OLIVEIRA, R. P., ARAÚJO, E. D. G. Panorama e tendências do mercado de níquel: estudo realizado em junho de 2015. *Mineração e Metais: BNDES Setorial*, vol. 42, p. 245-296, 2015.

CASE, D. H.; WANG, F.; GIAMMAR, D. E. Precipitation of Magnesium Carbonates as a Function of Temperature, Solution Composition, and Presence of a Silicate Mineral Substrate. *Environmental Engineering Science*, v. 28, n. 12, p. 881–889, 2011, doi:10.1089/ees.2010.0341.

CHAKA, A. M.; FELMY, A. R.; QAFOKU, O. *Ab initio* thermodynamics of magnesium carbonates and hydrates in water-saturated supercritical CO₂ and CO₂-rich regions. *Chemical Geology*, v. 434, p. 1-11, 2016, doi: 10.1016/j.chemgeo.2016.04.005.

CHAKRABORTY, A.; SEN, K. Impact of pH and temperature on phase diagrams of different aqueous biphasic systems. *Journal of Chromatography A*, v. 1433, p. 41–55, 2016, doi:10.1016/j.chroma.2016.01.016.

CHENG, W.; FANG, L.; CHENG, H.; LI, E.; ZHANG, C.; CHENG, F. Formation of MgCO₃·3H₂O in the CO₂ mineralization system using Mg(OH)₂ as an intermediate at 20 °C, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2019, doi: 10.1016/j.jiec.2019.03.043

CHENG, W.; LI, Z. Nucleation kinetics of nesquehonite (MgCO₃·3H₂O) in the MgCl₂-Na₂CO₃ system. *Journal of Crystal Growth*, v. 312, n. 9, p. 1563–1571, 2010, doi:10.1016/j.jcrysgro.2010.01.028.

CHENG, W.; LI, Z.; DEMOPOULOS, G. P. Effects of Temperature on the Preparation of Magnesium Carbonate Hydrates by Reaction of MgCl₂ with Na₂CO₃. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, v. 17, n. 4, p. 661–666, 2009, doi:10.1016/S1004-9541(08)60260-8.

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, doi:10.1016/j.gca.2006.07.044.

CHOU, I. M.; SEAL, R. R. Magnesium and calcium sulfate stabilities and the water budget of Mars. *Journal of Geophysical Research E: Planets*, v. 112, n. 11, 2007, doi:10.1029/2007JE002898.

CORRECHER, V., GARCIA-GUINEA, J. LOPEZ-ARCE, P., GOMES-ROS, J.M. Luminescence emission spectra in the temperature range of the structural phase transitions of Na₂SO₄. *Spectrochimica Acta*, v. 60, p. 1431-1438, 2004.

DELL, R. M.; WELLER, S. W. The thermal decomposition of nesquehonite MgCO₃ · 3H₂O and magnesium ammonium carbonate MgCO₃ · (NH₄)₂CO₃ · 4H₂O. *Transactions of the Faraday Society*, v. 55, p. 2203–2220, 1959, doi: 10.1039/TF9595502203.

DEMOPOULOS, G. P. Aqueous precipitation and crystallization for the production of particulate solids with desired properties. *Hydrometallurgy*, v. 96, n. 3, p. 199–214, 2009, doi:10.1016/j.hydromet.2008.10.004.

DING, W.; OUYANG, J.; YANG, H. Synthesis and characterization of nesquehonite (MgCO₃·3H₂O) powders from natural talc. *Powder Technology*, v. 292, p. 169–175, 2016, doi: 10.1016/j.powtec.2016.01.037.

DONG, M. et al. Solubility and Stability of Nesquehonite (MgCO₃ · 3H₂O) in NaCl, KCl, MgCl₂, and NH₄Cl Solutions. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 53, n. 11, p. 2586–2593, 2008, doi:10.1021/je800438p.

DONG, M. et al. Solubility and stability of nesquehonite (MgCO₃·3H₂O) in mixed NaCl + MgCl₂, NH₄Cl + MgCl₂, LiCl, and LiCl + MgCl₂ solutions. *Journal of Chemical and Engineering Data*, v. 54, n. 11, p. 3002–3007, 2009, doi:10.1021/je900054j.

DONG, H; YANG, E-H; UNLUER, C; JIN, F; AL-TABBAA, A. Investigation of the properties of MgO recovered from reject brine obtained from desalination plants, *Journal of Cleaner Production*, 2018, doi: 10.1016/j.jclepro.2018.06.032.

DOU, S. Y. et al. Phase diagram of Mg²⁺, NH₄⁺/Cl⁻, SO₄²⁻-H₂O system at 0 °C and their application. *Fluid Phase Equilibria*, v. 409, p. 264–270, 2016, doi:10.1016/j.fluid.2015.09.055.

DOWS, R. T., HALL-WALLACE, M. "The American Mineralogist Crystal Structure Database", *American Mineralogist*, v. 88, p. 247-250, 2003.

DUARTE, R. P. S.; PASQUAL, A. avaliação do cádmio (Cd), chumbo (Pb), níquel (Ni) e zinco (Zn) em solos, plantas e cabelos humanos. *Energia na Agricultura*, v. 15, n. 1, 2000.

ESTEFAN, S. F.; AWADALLA, F. T.; YOUSEF, A. A. Process technology for recovery of magnesia from brines. *Powder Technology*, v. 27, n. 2, p. 233–240, 1980, doi:10.1016/0032-5910(80)85028-5.

EUBANK, W. R. Calcination Studies of Magnesium Oxides. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 34, n. 8, p. 225–229, 1951, doi: 10.1111/j.1151-2916.1951.tb11644.x.

FORTES, A. D.; WOOD, I. G.; KNIGHT, K. S. The crystal structure and thermal expansion tensor of $\text{MgSO}_4 \cdot 11\text{D}_2\text{O}$ (meridianiite) determined by neutron powder diffraction. *Physics and Chemistry of Minerals*, v. 35, n. 4, p. 207–221, 2008, doi:10.1007/s00269-008-0214-x.

FUREDI-MILHOFER H. et. al. Factors influencing nucleation from solutions of supersaturated to different crystal hydrates. *Colloids Surf*, v.48, p.219–230, 1990.

GLASSER, F. P.; JAUFFRET, G.; MORRISON, J.; GALVEZ-MARTOS, J-L; PATTERSON, N.; IMBABI; MS-E. Sequestering CO_2 by Mineralization into Useful Nesquehonite-Based Products. *Frontiers Energy Research*, v. 4, n. 3, 2016, doi: 10.3389/fenrg.2016.00003.

GADELHA, T.S., ANDRADE, L.S., FRANÇA, S.C.A. Desempenho de floculantes no desaguamento de polpas de minério de níquel. *In:XXVI Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa*, 2015, Poços de Caldas-MG. *Anais*. p. 398-406, 2015.

GENKINGER, S. & PUTNIS, A. Crystallisation of sodium sulfate: Supersaturation and metastable phases. *Environmental Geology*, v. 52, p. 295-303, 2007.

GIESTER, G.; LENGAUER, C. L.; RIECK, B. The crystal structure of nesquehonite, $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, from Lavrion, Greece. *Mineralogy and Petrology*, v. 70, n. 3–4, p. 153–163, 2000, doi:10.1007/s007100070001.

GOETSCHL, K. E.; PURGSTALLER, B.; DIETZEL, M.; MACROMATIS, V. Effect of sulfate on magnesium incorporation in low-magnesium calcite. *Geochimica et cosmochimica Acta*, v. 265, p. 505-519, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.gca.2019.07.024>.

GUIMARÃES, D. et al. Precipitation of a layered double hydroxide comprising Mg²⁺ and Al³⁺ to remove sulphate ions from aqueous solutions. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 7, n. 1, 2019, doi:10.1016/j.jece.2018.102815.

GUO, Z. et al. The effect of microwave on the crystallization process of magnesium carbonate from aqueous solutions. *Powder Technology*, v. 328, p. 358–366, 2018, doi: 10.1016/j.powtec.2018.01.038.

HÄNCHEN, M. et al. Precipitation in the Mg-carbonate system-effects of temperature and CO₂ pressure. *Chemical Engineering Science*, v. 63, n. 4, p. 1012–1028, 2008, doi:10.1016/j.ces.2007.09.052.

HAO, R. AL-TABBAA, A. A CCS Mineralization Process: Investigation of the Production of Magnesium Carbonates from Magnesium Chloride Solution. *Energy Procedia*, v. 63, p. 8017-8025, 2014, doi: 10.1016/j.egypro.2014.11.838.

HARRISON, A. L. et al. Solubility of the hydrated Mg-carbonates nesquehonite and dypingite from 5 to 35 °C: Implications for CO₂ storage and the relative stability of Mg-carbonates. *Chemical Geology*, v. 504, p. 123–135, 2019, doi:10.1016/j.chemgeo.2018.11.003.

HARPER, F. C. Effect of calcination temperature on the properties of magnesium oxides for use in magnesium oxychloride cements. *Journal of Applied Chemistry*, v. 17, n. 1, p. 5–10, 1967, doi: 10.1002/jctb.5010170102.

HARVEY, R.; HANNAH, R.; VAUGHAN, J. Selective precipitation of mixed nickel-cobalt hydroxide. *Hydrometallurgy*, v. 105, n. 3–4, p. 222–228, 2011, doi:10.1016/j.hydromet.2010.10.003.

HEPBURN, J. R. I. The Chemical Nature of Precipitated Basic Magnesium Carbonate. *Journal of the Chemical Society*, p. 96-99, 1940, doi: 10.1039/JR9400000096.

HOGENBOOM, D. L. et al. Magnesium sulfate-water to 400 mpa using a novel piezometer: Densities, phase equilibria, and planetological implications. *Icarus*, v. 115, n. 2, p. 258–277, 1995, doi:10.1006/icar.1995.1096.

HWANG, K. Y. et al. Effect of CO₂ concentration on strength development and carbonation of a MgO-based binder for treating fine sediment. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 25, n. 23, p. 22552–22560, 2018, doi:10.1007/s11356-018-2338-y.

IUPAC-NIST. Solubility Data Series 95: Alkaline Earth Carbonates in Aqueous Systems. Part 1. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, v. 41, n. 1, 2012.

JAHN, S.; SCHMIDT, C. Speciation in aqueous MgSO₄ fluids at high pressures and high temperatures from ab initio molecular dynamics and raman spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 114, n. 47, p. 15565–15572, 2010, doi:10.1021/jp101749h.

JAUFFRET, G.; MORRISON, J.; GLASSER, F. P. On the thermal decomposition of nesquehonite. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 122, n. 2, p. 601–609, 2015, doi:10.1007/s10973-015-4756-0.

JIN, P.; ZHANG, Y.; WANG, S.; YANG, X.; ZHANG, M. Characterization of the superficial weathering of bricks on the City Wall of Xi'an, China. *Construction and Building Materials*, v. 149, p. 139-148, 2017, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.05.045>

KLOPROGGE, J. T. et al. Low temperature synthesis and characterization of nesquehonite. *Journal of Materials Science Letters*, v. 22, n. 11, p. 825–829, 2003, doi:10.1023/A:1023916326626.

KLUNK, M. A. Sequestro de CO₂ sob a forma mineral: precipitação de carbonato de magnésio. 2009. 67p. (Dissertação) – Engenharia e Tecnologia dos Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul – PUCRS, Porto Alegre, 2009.

KÖNIGSBERGER, E.; KÖNIGSBERGER, L. C.; GAMSJÄGER, H. Low-temperature thermodynamic model for the system Na₂CO₃-MgCO₃-CaCO₃-

H₂O. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 63, n. 19–20, p. 3105–3119, 1999, doi:10.1016/S0016-7037(99)00238-0.

LAGNO, F. et al. Supersaturation-controlled synthesis of dicalcium phosphate dihydrate and nanocrystalline calcium-deficient hydroxyapatite. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 51, n. 19, p. 6605–6612, 2012, doi: 10.1021/ie300059d.

LANGMUIR, D. Stability of Carbonates in the System MgO-CO₂-H₂O. *The Journal of Geology*, v. 73, n. 5, p. 730–754, 2009, doi:10.1086/627113.

LEWIS, A., SECKLER, M., KRAMER, H., ROSMALÉN, G. V. Industrial Crystallization: Fundamentals and Applications. 1 ed. Londres: *Cambridge University Press*, p. 323, 2015.

LI, Z.; DEMOPOULOS, G. P. Solubility of CaSO₄ phases in aqueous HCl + CaCl₂ solutions from 283 K to 353 K. *Journal of Chemical and Engineering Data*, v. 50, n. 6, p. 1971–1982, 2005, doi:10.1021/je050217e.

LI, Z.; DEMOPOULOS, G. P. Speciation-based chemical equilibrium model of CaSO₄ solubility in the H + Na + Ca + Mg + Al + Fe(II) + Cl + SO₄ + H₂O system. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 46, n. 20, p. 6385–6392, 2007, doi:10.1021/ie0701524.

LIANG, W. et al. A new method of preparing anhydrous magnesium carbonate (MgCO₃) under high pressure and its thermal property. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 702, p. 346–351, 2017, doi:10.1016/j.jallcom.2017.01.258.

LIN, Z. Evaluation and Countermeasures on sustainable development of nickel resources in China. *Conference Series: Earth and Environmental Science*, vol. 81, 2017, doi:10.1088/1755-1315/81/1/012113.

LIU, B. et al. A TG analysis of the effect of calcination conditions on the properties of reactive magnesia. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2007, doi: 10.1007/s10973-006-8106-0.

LIU, T. & BISH, D. Thermodynamics and dehydration/hydration behaviors of Na-sulfate, -borate, and -bicarbonate minerals. *Thermochimica Acta*, v. 693, p. 178759, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2020.178759>

MADEKUFAMBA, M.; TREMAINE, P. R. Ion association in dilute aqueous magnesium sulfate and nickel sulfate solutions under hydrothermal conditions by flow conductivity measurements. *Journal of Chemical and Engineering Data*, v. 56, n. 4, p. 889–898, 2011, doi:10.1021/je100729t.

MAMELKINA, M. A. et al. Removal of sulfate from mining waters by electrocoagulation. *Separation and Purification Technology*, v. 182, p. 87–93, 2017, doi:10.1016/j.seppur.2017.03.044.

MARION, G. M. Carbonate mineral solubility at low temperatures in the. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 65, n. 12, p. 1883–1896, 2001, doi:10.1016/S0016-7037(00)00588-3.

MORGAN, B. et al. Increased thermal stability of nesquehonite ($\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) in the presence of humidity and CO_2 : Implications for low-temperature CO_2 storage. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, v. 39, p. 366–376, 2015, doi:10.1016/j.ijggc.2015.05.033.

MUBAROK, M. Z.; LIEBERTO, J. Precipitation of Nickel Hydroxide from Simulated and Atmospheric-leach Solution of Nickel Laterite Ore. *Procedia Earth and Planetary Science*, v. 6, p. 457–464, 2013, doi:10.1016/j.proeps.2013.01.060.

MULLIN, J. W. Crystallisation, 4^a ed, Ed. Butterworth, Londres, 594 p., 2001.

NIELSEN, M. R.; SAND, K. K.; RODRIGUEZ-BLANCO, J. D.; BOVET, N.; GENEROSI, J.; DALBY, K. N.; STIPP, S. L. Inhibition of calcite growth: combined effects of Mg and SO. *Crystal growth & design*, 2016, doi:10.1021/acs.cgd.6b00536.

NÝVLT, J., HOSTMOMSKÝ, J., GIULIETTI, M. Cristalização. São Carlos: EdUFSCar/IPT, 2001. 160p.

OKHRIMENKO, L. et al. Thermodynamic study of $\text{MgSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ system dehydration at low pressure in view of heat storage. *Thermochimica Acta*, v. 656, p. 135–143, 2017, doi:10.1016/j.tca.2017.08.015.

OLIVEIRA, S. M. B. Estágio atual do conhecimento acerca do minério laterítico de níquel no Brasil e no mundo. *Revista do Instituto Geológico*, v. 11, n. 2, p. 49–57, 2013, doi:10.5935/0100-929x.19900012.

OLIVEIRA, S. M. B. Estágio atual do conhecimento acerca do minério laterítico de níquel no Brasil e no mundo. *Revista do Instituto Geológico*, São Paulo, v. 11, n. 2, p. 49-57, 1990.

OSSEO-ASARE, K. Chemical Principles in Aqueous Processing of Materials. *Academic Press*, 704p., 2006.

OTTO, A.; GRUBE, T.; SCHIEBAHN, S.; STOLTEN, D. Closing the loop: captured CO₂ as a feedstock in the chemical industry. *Energy & Environmental Science*, v. 8, p. 3283-3297, 2015, doi: 10.1039/c5ee02591e.

OUSTADAKIS, P.; AGATZINI-LEONARDOU, S.; TSAKIRIDIS, P. E. Nickel and cobalt precipitation from sulphate leach liquor using MgO pulp as neutralizing agent. *Minerals Engineering*, v. 19, n. 11, p. 1204–1211, 2006, doi:10.1016/j.mineng.2005.11.006.

PAKARINEN, J.; PAATERO, E. Recovery of manganese from iron containing sulfate solutions by precipitation. *Minerals Engineering*, v. 24, n. 13, p. 1421–1429, 2011.

PALIWAL, M.; JUNG, I. H. Precipitation kinetic model and its applications to Mg alloys. *Calphad: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, v. 64, p. 196–204, 2019, doi:10.1016/j.mineng.2011.06.004.

PEIXOTO, Fabiano; GUESSER, Wilson Luiz. Reutilização de areia regenerada termicamente. In: Congresso ABIFA de Fundação, São Paulo, 2003, p.10.

PELTON, A. D. Thermodynamics and Phase Diagrams. *Physical Metallurgy: Fifth Edition*. v. 1, p. 203–303, 2014, doi:10.1016/B978-0-444-53770-6.00003-4.

PELTON, A. D. Phase Diagrams and Thermodynamic Modeling of Solutions. *Elsevier*, p. 401, 2019, doi: 10.1016/C2013-0-19504-9.

PILARSKA, A. A.; KLAPISZEWSKI, Ł.; JESIONOWSKI, T. Recent development in the synthesis, modification and application of Mg(OH)₂ and MgO: A review. *Powder Technology*, 2017, doi: 10.1016/j.powtec.2017.07.009.

PITZER, K. S. Thermodynamics of electrolytes. I. Theoretical basis and general equations. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 77, n. 2, p. 268–277, 1973, doi:10.1021/j100621a026.

POKROVSKY, O. S. Precipitation of calcium and magnesium carbonates from homogeneous supersaturated solutions. *Journal of Crystal Growth*, v. 186, n. 1–2, p. 233–239, 1998, doi:10.1016/S0022-0248(97)00462-4.

POP, S.F.; ION, R. M. Thermal analysis of the chemical weathering of chalk stone materials. *Journal of optoelectronics and advanced materials*, v. 15, n. 7-8, p. 888-892, 2013.

POWER, I. M.; KENWARD, P. A.; DIPPLE, G. M.; RAUDSEPP, M. Room temperature magnesite precipitation. *Crystal growth & design*, 2017, doi: 10.1021/acs.cgd.7b00311.

PRIGIOBBE, V.; MAZZOTTI, M. Precipitation of Mg-carbonates at elevated temperature and partial pressure of CO₂. *Chemical Engineering Journal*, v. 223, p. 755–763, 2013, doi:10.1016/j.cej.2013.03.033.

QIN, Y et. al. Sodium sulfate–diatomite composite materials for high temperature thermal energy storage. *Powder Technology*, v. 282, p. 37-42, 2015. <http://dx.doi.org/10.1016/j.powtec.2014.08.075>.

SALDI, G. D. et al. An experimental study of magnesite dissolution rates at neutral to alkaline conditions and 150 and 200 C as a function of pH, total dissolved carbonate concentration, and chemical affinity. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 74, p. 6344-6356, 2010, doi: 10.1016/j.gca.2010.07.012

SALDI, G. D. et al. An experimental study of magnesite precipitation rates at neutral to alkaline conditions and 100-200°C as a function of pH, aqueous solution composition and chemical affinity. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 83, p. 93–109, 2012, doi:10.1016/j.gca.2011.12.005.

SANTOS, A. L. A. Caracterização e lixiviação atmosférica com ácido sulfúrico de minério laterítico de níquel de depósito brasileiro. 2017. (Dissertação) – Engenharia Metalúrgica, Materiais e Minas, Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG, Belo Horizonte, 195p., 2017.

SANTOS, L. H. Separação de níquel a partir de soluções sulfúricas contendo cálcio e magnésio utilizando sistemas aquosos bifásicos. 2014. (Dissertação) – Engenharia Metalúrgica, Materiais e Minas, Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG, Belo Horizonte, 140p., 2014.

SCHIMIDT, V.; GIACOMELLI, C.; SOLDI, V. Thermal stability of films formed by soy protein isolate-sodium dodecyl sulfate. *Polymer Degradation and Stability*, v. 87, p. 25-31, 2005.

SHAN, Q.; ZHANG, Y.; XUE, X. Removal of copper from wastewater by using the synthetic nesquehonite. *Environmental Progress and Sustainable Energy*, v. 32, n. 3, p. 543–546, 2013, doi:10.1002/ep.11655.

SHI, B.; ROUSSEAU, R. W. Crystal Properties and Nucleation Kinetics from Aqueous Solutions of Na_2CO_3 and Na_2SO_4 . *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 40, n. 6, p. 1541–1547, 2002, doi:10.1021/ie0006559.

SHINDO, K. G. Estudo da calcinação de calcário para a produção de óxido de cálcio. 2017. (Dissertação) – Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia – UFU, 56p., 2017.

SMYKATZ-KLOSS, W. Differential Thermal Analysis: Application and Results in Mineralogy. 11^a ed. Nova Iorque. *Springer-Verlag Berlin-Heidelberg*, p. 187, 1974.

SOARES, B. D. Estudo da produção de óxido de cálcio por calcinação do calcário: caracterização dos sólidos, decomposição térmica e otimização paramétrica – Parte I. 2007. (Dissertação) - Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia – UFU, 121p., 2007.

SÖHNEL, O., GARSIDE, J. Precipitation; Basic principles and industrial applications. First published. 1 ed. Londres: *Butterworth Heinemann*, p.391, 1992.

SOUZA, A. M. R. A influência da morfologia do MgO nas propriedades catalíticas do SiO_2/MgO para da formação de 1,3-butadieno a partir do etanol. 2016. (Dissertação) – Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos – UFSCar, 92p., 2016.

STEIGER, M. & ASMUSSEM, S. Crystallization of sodium sulfate phases in porous materials: The phase diagram Na₂SO₄–H₂O and the generation of stress. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v.72, p. 4291-4306, 2008. doi:10.1016/j.gca.2008.05.053

STEIGER, M. et al. Decomposition reactions of magnesium sulfate hydrates and phase equilibria in the MgSO₄-H₂O and Na⁺-Mg²⁺-Cl⁻-SO₄²⁻-H₂O systems with implications for Mars. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 75, n. 12, p. 3600–3626, 2011, doi:10.1016/j.gca.2011.03.038.

STUMM, W., MORGAN, J. J. Aquatic Chemistry: Chemical equilibria and rates in natural waters. 3 ed., *New York Wiley*, 1003p., 1996.

SUTRADHAR, N., SINHAMAHAPATRA, A., PAHARI, S. K., PAL, P., BAJAJ, H. C., MUKHOPADHYAY, I., PANDA, A. B. Controlled Synthesis of Different Morphologies of MgO and Their Use as Solid Base Catalysts. *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 115, p. 12308-12316, 2011. doi: 10.1021/jp2022314.

TECNAL. Equipamentos para laboratório Ltda. *Manual de Instruções: TEC-BIO-FLEX*. São Paulo. 2014, 33 p.

USGS. “Mineral Commodity Summaries”. *US Geological Survey*, 2015.

USGS. “Mineral Commodity Summaries”. *US Geological Survey*, 2017.

USGS. “Mineral Commodity Summaries”. *US Geological Survey*, 2018.

VAN DER MERWE, E. M.; STRYDOM, C. A. Hydration on medium reactive magnesium oxide using hydration agents. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, v. 84, n. 2, p. 467-471, 2006.

VAN LEEUWEN, M. L. J.; BRUINSMA, O. S. L.; VAN ROSMALEN, G. M. Three-zone approach for precipitation of barium sulphate. *Journal of Crystal Growth*, v. 166, n. 1–4, p. 1004–1008, 1996, doi:10.1016/0022-0248(96)00137-6.

VANIMAN, D. T. et al. Magnesium sulphate salts and the history of water on Mars. *Nature*, v. 431, n. 7009, p. 663–665, 2004, doi:10.1038/nature02973.

VANIMAN, D. T.; CHIPERA, S. J. Transformations of Mg- And Ca-sulfate hydrates in Mars regolith. *American Mineralogist*, v. 91, n. 10, p. 1628–1642, 2006, doi:10.2138/am.2006.2092.

VÁGVÖLGYI, V.; HALES, M.; FROST, R. L.; LOCKE, A.; KRISTÓF, J.; HORVÁTH, E. Conventional and controlled rate thermal analysis of nesquehonite $\text{Mg}(\text{HCO}_3)(\text{OH}) \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 94, n. 2, p. 523-528, 2008.

WANG, D., LI, Z. Chemical Modeling of Nesquehonite Solubility in $\text{Li} + \text{Na} + \text{K} + \text{NH}_4 + \text{Mg} + \text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$ System with a Speciation-based Approach. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, vol. 20, n. 2, p. 267-276, April, 2012.

WANG, K. et al. The effect of iron precipitation upon nickel losses from synthetic atmospheric nickel laterite leach solutions: Statistical analysis and modelling. *Hydrometallurgy*, v. 109, n. 1–2, p. 140–152, 2011, doi:10.1016/j.hydromet.2011.06.009.

WANG, S. et al. Crystallization processes of nesquehonite whisker with high conversion of magnesium. *Gongneng Cailiao/Journal of Functional Materials*, v. 47, n. 2, 2016, doi:10.3969/j.issn.1001-9731.2016.02.024.

WANG, X.; XUE, D. Direct observation of the shape evolution of MgO whiskers in a solution system. *Materials Letters*, v. 60, n. 25–26, p. 3160–3164, 2006, doi:10.1016/j.matlet.2006.02.066.

WEIDMANN, H. G.; SMYKATZ-KLOSS, W. Thermal studies on thernadite. *Thermochimica Acta*, v. 50, p. 17-29, 1981.

WENTING, C.; LI, Z. Precipitation of nesquehonite from homogeneous supersaturated solutions. *Crystal Research and Technology*, v. 44, n. 9, p. 937–947, 2009, doi:10.1002/crat.200900286.

WHITE, D.T. Selective precipitation of nickel and cobalt from acidic ore-leaching solutions containing manganese, *Patent* WO9906603. 1999.

WILLIAMS, C.; HAWKER, W.; VAUGHAN, J. W. Selective leaching of nickel from mixed nickel cobalt hydroxide precipitate. *Hydrometallurgy*, v. 138, p. 84–92, 2013, doi:10.1016/j.hydromet.2013.05.015.

WU, X. et al. MgCO₃·3H₂O and MgO complex nanostructures: Controllable biomimetic fabrication and physical chemical properties. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 13, n. 11, p. 5047–5052, 2011, doi:10.1039/c0cp01271h.

XIONG, Y.; LORD, A. S. Experimental investigations of the reaction path in the MgO-CO₂-H₂O system in solutions with various ionic strengths, and their applications to nuclear waste isolation. *Applied Geochemistry*, v. 23, n. 6, p. 1634–1659, 2008, doi:10.1016/j.apgeochem.2007.12.035.

YAN, C.; XUE, D. Novel self-assembled MgO nanosheet and its precursors. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 109, n. 25, p. 12358–12361, 2005, doi:10.1021/jp050644z.

ZAUNER, R.; JONES, A. G. Scale-up of continuous and semibatch precipitation processes. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 39, n. 7, p. 2392–2403, 2000, doi:10.1021/ie990431u.

ZAUNER, R. Scale-up of precipitation processes. Tese (Doutorado) – Universidade de Londres. Londres, p. 264. 1994.

ZHANG, R.; PANESAR, D. K. Investigation on Mg content in calcite when magnesium calcite and nesquehonite co-precipitate in hardened cement paste. *Thermochimica Acta*, v. 654, p. 203–215, 2017, doi:10.1016/j.tca.2017.04.005.

ZHANG, X. et al. Calcination temperature-dependent surface structure and physicochemical properties of magnesium oxide. *RSC Advances*, v. 5, n. 105, p. 86102–86112, 2015, doi: 10.1039/c5ra17031a.

ZHANG, Z. et al. Temperature- And pH-dependent morphology and FT-IR analysis of magnesium carbonate hydrates. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 110, n. 26, p. 12969–12973, 2006, doi:10.1021/jp061261j.

ZHU, J. et al. Evaluation on hydration reactivity of reactive magnesium oxide prepared by calcining magnesite at lower temperatures. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 52, n. 19, p. 6430–6437, 2013, doi: 10.1021/ie303361u.

ANEXOS

Anexo I – Metodologias de análise: Determinação da Alcalinidade, Cloreto,
Sulfato, Atividade e Preparo das Soluções

- **Alcalinidade CO_3^{2-}**

Para a medida da alcalinidade das amostras foi utilizado o método titulométrico.

Materiais e Métodos:

- Bureta;
- Pipeta volumétrica de 100mL;
- Pipeta graduada de 10ml;
- Erlenmeyer de 250ml;
- H_2SO_4 .

Solução padrão de H_2SO_4 0,02N (0,01 mol/L)

- 2,8mL de H_2SO_4 concentrado em balão volumétrico de 1L;
- Completar o volume com água destilada e homogeneizar;
- Transferir para um balão volumétrico de 1L um volume de 200mL da solução anterior;
- Completar o volume com água destilada e homogeneizar.

Preparo da amostra

- Tomar 100ml da amostra em frasco erlenmeyer de 250ml,
- Adicionar 3 gotas de indicador fenolftaleína.

Execução da análise

- Realizar a titulação das amostras preparadas anteriormente utilizando-se a solução padrão de H_2SO_4 0,02N (0,01 mol/L).
- Há três situações a considerar:

1º Se a amostra tornar-se rósea

- Titular com H_2SO_4 0,02N até VIRAGEM de Rósea → Incolor (1 min);
- Anotar volume do H_2SO_4 0,02N como F;
- Adicionar 3 gotas de indicador misto para alcalinidade;
- Titular com H_2SO_4 0,02N até VIRAGEM de Azul → Rosa Claro;
- Anotar volume do H_2SO_4 0,02N como M;
- Fazer cálculo como quadro 1.

2° Se a amostra tornar se incolor (M)

- Adicionar indicador misto para alcalinidade;
- Titular com H₂SO₄ 0,02N até VIRAGEM de Azul → Rosa Claro;
- Anotar volume do H₂SO₄ 0,02N como M.

Quadro 1 – Descritivo do cálculo de alcalinidade	
Se F = 0	M x 50000 x (N H ₂ SO ₄ x Fc H ₂ SO ₄)/volume amostra = Alcalinidade devido a Bicarbonatos (mg/L)
	<i>Alcalinidade Carbonatos e Hidróxidos = 0,0mg/L</i>
Se F < ½ T	2F x 50000 x N H ₂ SO ₄ x Fc H ₂ SO ₄)/volume amostra = alcalinidade devido a Carbonatos
	(T - 2F) x 50000 x (N H ₂ SO ₄ x Fc H ₂ SO ₄)/volume amostra = alcalinidade devido a Bicarbonatos
	<i>Alcalinidade de Hidróxidos = 0,0mg/L</i>
Se F = ½ T	2F x 50000 x (N H ₂ SO ₄ x Fc H ₂ SO ₄)/volume amostra = alcalinidade devido a Carbonatos
	<i>Alcalinidade Bicarbonatos e Hidróxidos = 0,0 mg/L</i>
Se F > ½ T	(2F - T) x 50000 x (N H ₂ SO ₄ x Fc H ₂ SO ₄)/volume amostra = alcalinidade devido a hidróxidos
	[2(T - F)] x 50000x (N H ₂ SO ₄ x Fc H ₂ SO ₄)/volume amostra = alcalinidade devido a carbonatos
	<i>Alcalinidade de bicarbonatos = 0,0 mg/L</i>
Se F = T	T x 50000 x (N H ₂ SO ₄ x Fc H ₂ SO ₄)/volume amostra = alcalinidade devido a hidróxidos
	<i>Alcalinidade Carbonatos e Bicarbonatos = 0,0 mg/L</i>

- **Cloreto**

Para a quantificação de cloreto nas amostras foi utilizado o método titulométrico.

Materiais e Métodos:

- Erlenmeyer,
- Bureta,
- Balão volumétrico,
- Estufa.

Solução de Nitrato de Prata 0,0141N

- Pesar 2,395g de nitrato de prata, completar o volume com água destilada e homogeneizar em balão volumétrico de 1L.

Solução de Cloreto de Sódio 0,0141N

- Pesar 824mg de NaCl (previamente seco em estufa a 105°C por 1 hora);
- Completar o volume com água destilada e homogeneizarem balão volumétrico de 1L.

Indicador Cromato de Potássio

- Pesar 50g de cromato de potássio e dissolver em um pouco de água;
- Adicionar aos poucos a solução de nitrato de prata 0,0141N até que um precipitado vermelho se forme;
- Deixar em repouso por 12 horas;
- Filtrar e completar o volume para 1L.

Execução da análise

- Adicionar 100mL de amostra em um Erlenmeyer e 1mL de solução indicadora de cromato de potássio;
- Titular com solução de nitrato de prata 0,0141N até a coloração amarelo/avermelhada de aparência turva;

Realizar um branco utilizando água destilada no lugar da amostra.

Padronizar a solução de AgNO_3 com solução de NaCl 0,0141N.

$$\text{Fator de correção (Fc): } \frac{\text{Volume teórico}}{\text{Volume real}}$$

$$\frac{\text{mg}}{\text{L}} \text{Cl}^- = \frac{((\text{vol. amostra (mL)} - \text{vol. real (mL)}) * N (0,0141) * Fc * 35450)}{\text{vol. amostra (mL)}}$$

- **Sulfato**

Para a quantificação de sulfato nas amostras foi utilizado o método de precipitação de BaSO₄.

Materiais e Métodos:

- Béquer;
- Membrana de fibra de vidro;
- pHmetro;
- Agitador magnético;
- Bomba de vácuo;
- Estufa;
- Dessecador;
- Balança analítica.

Solução de Cloreto de bário

- Pesar 100g de cloreto de bário;
- Completar o volume com água destilada e homogeneizarem balão volumétrico de 1L.

Execução da análise

- Pesar massa inicial da membrana de fibra de vidro;
- Preparar 50mL de amostra e ajustar seu pH para 4,5 – 5,0;
- Adicionar 5mL de solução de cloreto de bário;
- Manter sob agitação por 30 minutos;
- Filtrar amostra em membrana de fibra de vidro no sistema a vácuo;
- Coloca membranas em estufa por 1 hora a 105°C;
- Resfriar as membranas em dessecador e pesar massa final.

Cálculos:

$$\frac{mg}{L} SO_4^{2-} = \frac{((massa\ final\ (g) - massainicial(g)) * 100000 * 0,412)}{vol.\ amostra\ (mL)}$$

- **Atividade**

Para medida da atividade do material foi utilizado o método de neutralização com ácido acético.

Materiais e Métodos:

- Béquer;
- Agitador magnético;
- Barra magnética revestida de plástico;
- Balança analítica com precisão 0,01g;
- Cronômetro;
- Solução fenolftaleína alcoólica 1%;
- Solução de ácido acético 1N;
- Balão volumétrico 2L;
- Água destilada;
- Espátula;
- Recipiente para pesagem da amostra;
- Pincel;
- Proveta graduada de 100mL e 200mL.

Solução de ácido acético 1N

- 120mL ácido acético (P.A.) em proveta de 200mL;
- Transferir para um balão volumétrico de 2L;
- Completar o volume com água destilada e homogeneizar.

Preparação da amostra

- Homogeneizar, quarterar e retirar uma alíquota de +/- 50g de amostra;
- Moer os 50g de amostra,
- Peneirar a alíquota de 15g na peneira de 63 micrômetros, com auxílio de um pincel macio.

Obs.: Se não houver a quantidade de 50g de amostra fazer os demais procedimentos seguindo as proporções adequadas.

Execução da análise

- Amostrar e pesar 5g de magnésia menor que 63 micrômetros;
- Colocar no béquer de 1L 600mL de água destilada a 25°C±5°C e em seguida adicionar 8 a 10 gotas de fenolftaleína;
- Colocar o béquer sobre o agitador magnético e ligá-lo;
- Transferir as 5g de amostra para o béquer de 1L e disparar o cronômetro imediatamente;
- Quando o cronômetro chegar a 10 segundos, desliga-lo e volta-lo à posição zero;
- Logo em seguida, adicionar rapidamente ao béquer 100mL de solução 1N de ácido acético e disparar o cronômetro;
- Adicionar de 1 em 1 minuto 5 gotas de fenolftaleína;
- Quando começar a reaparecer a coloração vermelha, desligar o cronômetro e anotar o tempo, em segundos, gasto para este aparecimento.

Obs: se o tempo for maior que 600 segundos (10 minutos), encerrar a análise e considerar o valor como sendo > 600 segundos.

- **Preparo das Soluções**

Massa dos reagentes utilizados para o preparo de 1L das soluções do ensaio de precipitação:

- Solução Sintética

$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} = 327,8 \text{ g}$

$\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O} = 91,8 \text{ g}$

$\text{Na}_2\text{SO}_4 = 55,4 \text{ g}$

- Solução Precipitante

$\text{Na}_2\text{CO}_3 = 188,7 \text{ g}$

ANEXO II – Simulação PHREEQC

- **Simulações PHREEQC**

As simulações feitas pelo *software* PHREEQC geraram um extenso volume de resultados. Devido a isto, foi criado um modo de compartilhamento pelo qual é possível ter acesso aos documentos, disponível através do *link* a seguir.

<https://drive.google.com/drive/folders/1ed9XNGh9IRaiTSI827mu0WUBA0JyTn7J?usp=sharing>

Conteúdo:

NESQUEONITA-EP_ANEXOII.pdf

NESQUEONITA-PH_ANEXOII.pdf

ANEXO III – Diagrama de Solubilidad

- Diagrama de solubilidade – Nesqueonita

Dados:

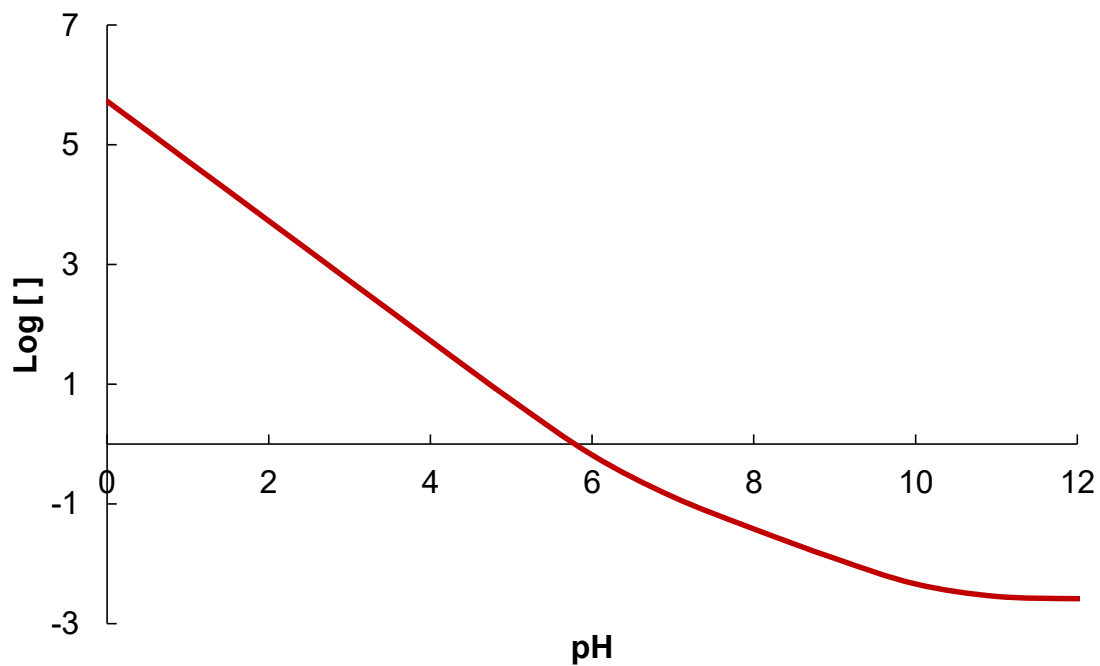
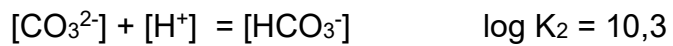
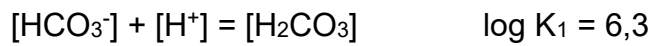


Figura 32 - Diagrama de solubilidade para Nesqueonita à 25°C.