

**PRECIPITAÇÃO DA NESQUEONITA A PARTIR DE SOLUÇÃO DE SULFATO DE
MAGNÉSIO PARA RECUPERAÇÃO DA MAGNÉSIA****SOUZA, C. R.¹, VAUGHAN, J.², ROCHA, S. D. F.³, BIRCHAL, V. S.¹**¹ Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), Departamento de Engenharia Química
e-mail: cassiasouza@ufmg.br² Universidade de Queensland (UQ), Escola de Engenharia Química³ Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), Departamento de Engenharia de Minas**RESUMO**

A nesqueonita ($MgCO_3 \cdot 3H_2O$) tem se mostrado cada vez mais atraente como fonte de magnésia (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, o MgO é utilizado 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 visou estudar a viabilidade da recuperação do MgO por meio da precipitação da nesqueonita utilizando uma solução sintética de sulfato de magnésio de composição similar ao efluente da indústria de processamento do níquel. Para isso, uma modelagem do sistema de precipitação foi feita para diferentes razões estequiométricas de Mg^{2+}/CO_3^{2-} utilizando o *software* PHREEQC. Assim, 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 calcinado produzirá a magnésia.

PALAVRAS-CHAVE: Recuperação de magnésia; nesqueonita; precipitação; PHREEQC**ABSTRACT**

The nesqueonite ($MgCO_3 \cdot 3H_2O$) 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 nesqueonite 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 of similar composition of the effluent from the nickel processing industry by nesqueonite precipitation. For this, the system was modeling using the software PHREEQC for different stoichiometric ratios of Mg^{2+}/CO_3^{2-} . The study suggests the possibility of using PHREEQC in the modeling of liquor magnesium carbonate for nickel's processing with nesqueonite formation so that it can be later calcined and produce magnesia.

KEYWORDS: Recovery of magnesia, nesqueonite, precipitation, PHREEQC.

1. INTRODUÇÃO

O carbonato de magnésio na forma de nesqueonita ($\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), importante mineral portador de magnésio, 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 (Dong et al., 2018; Cheng et al., 2019, 2009). Além disso, a nesqueonita armazena o CO_2 , ou seja, atua na mineralização do carbono. Essa 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 (Ding et al., 2016; Glasser et al., 2016; Harrison et al., 2019), contribuindo para a economia circular. A nesqueonita também pode ser utilizada no armazenamento de resíduos nucleares (Xiong & Lord, 2008; Chaka et al., 2016) e para aplicação na fabricação de materiais funcionais e de proteção ambiental (Wu et al., 2011).

Como parte do processamento do níquel em várias usinas localizadas na Austrália, o MgO é usado como agente precipitante para hidróxidos de níquel e cobalto criando um produto intermediário, hidróxido rico em níquel-cobalto denominado MHP (*Mixed Hydroxide Precipitate*). Durante a lixiviação do minério de níquel com ácido sulfúrico, impurezas como ferro e alumínio são solubilizadas e são posteriormente removidas do licor por precipitação com carbonato de cálcio. Na sequência, o MHP é precipitado utilizando-se o óxido de magnésio, e em etapas subsequentes este é purificado. A solução residual concentrada em sulfato de magnésio, constitui um efluente do processo e deve ser tratada adequadamente (Harvey et al., 2011). Entretanto, por ser a magnésia um insumo do processo, de custo significativo, associar o tratamento do efluente com a recuperação da magnésia é o foco desse trabalho. Um diagrama simplificado do processo é apresentado na Figura 1.

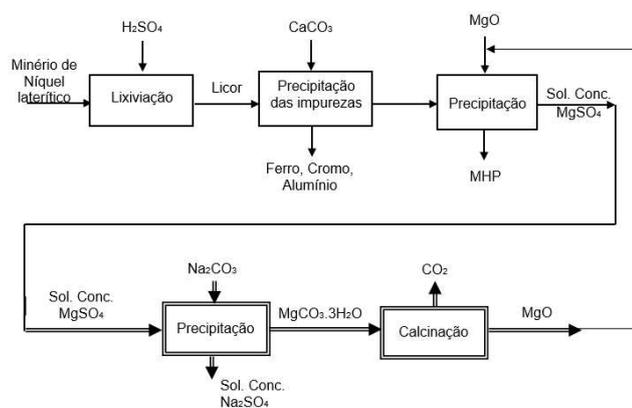


Figura 1. Processo para recuperação de magnésio a partir da magnésia para precipitação de hidróxido de níquel.

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, com dados termodinâmicos e modelos específicos para soluções eletrolíticas utilizando o *software* PHREEQC, disponibilizado pelo Serviço Geológico dos Estados Unidos (USGS, 2017).

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 para que possa ser calcinado e obter um óxido de magnésio de alta pureza, fechando o ciclo do processo e

reduzindo o consumo de agente precipitante do hidróxido de níquel. Para tanto, como primeiro estudo, as condições operacionais das etapas de precipitação como composição da solução, pH, agitação, níveis de supersaturação foram investigadas para a obtenção de um carbonato de magnésio hidratado.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 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 as possíveis fases que poderiam ser formadas a partir da análise do índice de supersaturação (IS). O banco de dados utilizado, disponível no próprio programa, é baseado no modelo de Pitzer (Pitzer, 1973).

2.2 Preparo das soluções

Com intuito de emular o efluente intermediário proveniente do processamento da indústria do níquel, cuja composição está apresentada na Tabela 1, 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 de balanço de massa prévio, para que a solução tivesse a composição mais próxima possível da solução real.

Tabela 1. Composição inicial da solução sintética de sulfato de magnésio (adaptado Harvey et al., 2011)

		SO_4^{2-}	Mg^{2+}	Na^+	Cl^-
Concentração (g.L ⁻¹)	Real	165	40	18	32
	Simulada	165	43	18	32
Molaridade (mol.L ⁻¹)	Real	1,72	1,65	0,78	0,903
	Simulada	1,72	1,78	0,78	0,903

2.3 Ensaios de Precipitação

Os ensaios de precipitação foram realizados em reator TEC-BIO-FLEX (TECNAL) como ilustra a Figura 2, que possui controladores de pH, temperatura e agitação acoplados. 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.

Para a realização dos ensaios experimentais, uma solução de Na_2CO_3 de 1,78 mol.L⁻¹, respeitando-se a proporção 1:1 ($\text{Mg}^{2+}:\text{CO}_3^{2-}$), foi adicionada, a uma vazão de 8,7 mL.min⁻¹, à solução sintética sob agitação de 300 rpm por um tempo total de 120 minutos. Foram retiradas alíquotas de 15 mL da solução em tempos pré-estabelecidos e filtradas em membrana de 0,45 μm (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, filtrados à vácuo (FANEM DIA-PUMP) em papel filtro faixa azul quantitativo de 12,5 µm (S&S Blauband) para futuras análises.

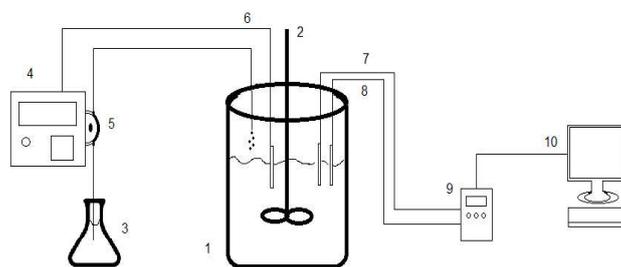


Figura 2. Representação do reator TEC-BIO-FLEX. (1) reator de vidro de 4,5 L (2) Rotor de agitação - impelidor com pás retas a 90°, (3) solução com agente precipitante, (4) monitor de pH e vazão, (5) bomba peristáltica (6) sensor de pH, (7) sensor de temperatura (8) sensor de condutividade (9) condutivímetro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

2.4 Conversão da Precipitação e Índice de Supersaturação

A conversão da precipitação mede a eficiência do processo em relação ao consumo de magnésio da solução, mas não considera o teórico possível, limitado pela solubilidade do soluto no meio. Tanto pelos resultados obtidos na simulação quanto experimentalmente, esta foi calculada pela Equação 1.

$$\text{Conversão da Precipitação (\%)} = \frac{C_o - C_t}{C_o} * 100 \quad (1)$$

Onde C_o e C_t são as concentrações inicial e no tempo t ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), 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 2 para tal.

$$\text{Eficiência}_{TOTAL} (\%) = \frac{C_{f_{TEÓRICO}} - C_{f_{REAL}}}{C_{f_{REAL}}} * 100 \quad (2)$$

Onde $C_{f_{TEÓRICO}}$ e $C_{f_{REAL}}$ são as concentrações final teórico e real ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) de magnésio, respectivamente.

O índice de supersaturação (IS) foi calculado baseado nas concentrações das espécies Mg^{2+} e CO_3^{2-} obtidas experimentalmente pelos testes experimentais e pela simulação no PHREEQC por meio da equação 3.

$$IS = \log \frac{[\text{Mg}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]}{K_{ps}} \quad (3)$$

Onde K_{ps} é o produto de solubilidade do $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Mg}^{2+}]$ e $[\text{CO}_3^{2-}]$ são as concentrações do magnésio e carbonato, respectivamente. Para o cálculo do IS, o valor de $\log K_{ps} = -5.17$ ($\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) foi usado (banco de dados do PHREEQC).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Simulação - PHREEQC

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 , uma simulação do processo utilizando o *software* PHREEQC sem e com o controle de pH foi realizada e o comportamento durante todo o processo foi registrado. Para a simulação, alguns parâmetros foram analisados e comparados com a solução sintética preparada, como apresentado na Tabela 2. 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 2. 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	25	24,7±1,2
pH Inicial	8	8	8,3±0,1
pH Final	8	11,4	10,5±0,3
Densidade inicial ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	1,2	1,2	1,2±0,1
Força Iônica ($\text{mol}\cdot(\text{kgH}_2\text{O})^{-1}$)	6,3	6,3	7,5

Através da análise dos resultados, observou-se que o controle do pH=8 não elevou a eficiência da precipitação, o que foi relevante, 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.

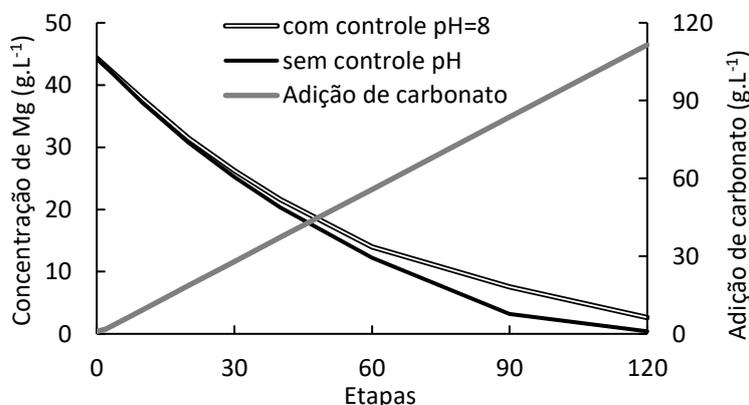


Figura 3. Comportamento da concentração do magnésio pela simulação no PHREEQC na precipitação a 25°C com e sem o controle de pH curva de adição de Na_2CO_3 – banco de dados Pitzer.

A eficiência da precipitação se baseou na variação da concentração de magnésio da solução, durante a precipitação com a adição de Na_2CO_3 , como apresenta a Figura 3. Sabendo-se que a concentração inicial de magnésio presente na solução é de $43 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 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. Cada etapa corresponde a uma condição que pode ser identificada na linha cinza da Fig. 3. O pH afeta a supersaturação do sistema, uma vez que a espécie ativa para a precipitação é o carbonato.

O efeito da razão estequiométrica carbonato-magnésio na precipitação da nesqueonita também foi analisado (Figura 4). Diferentes razões estequiométricas implicam

em diferentes razões de supersaturação. As condições estudadas foram 0,5:1; 1:1 e 2:1 CO_3^{2-} / Mg, respectivamente.

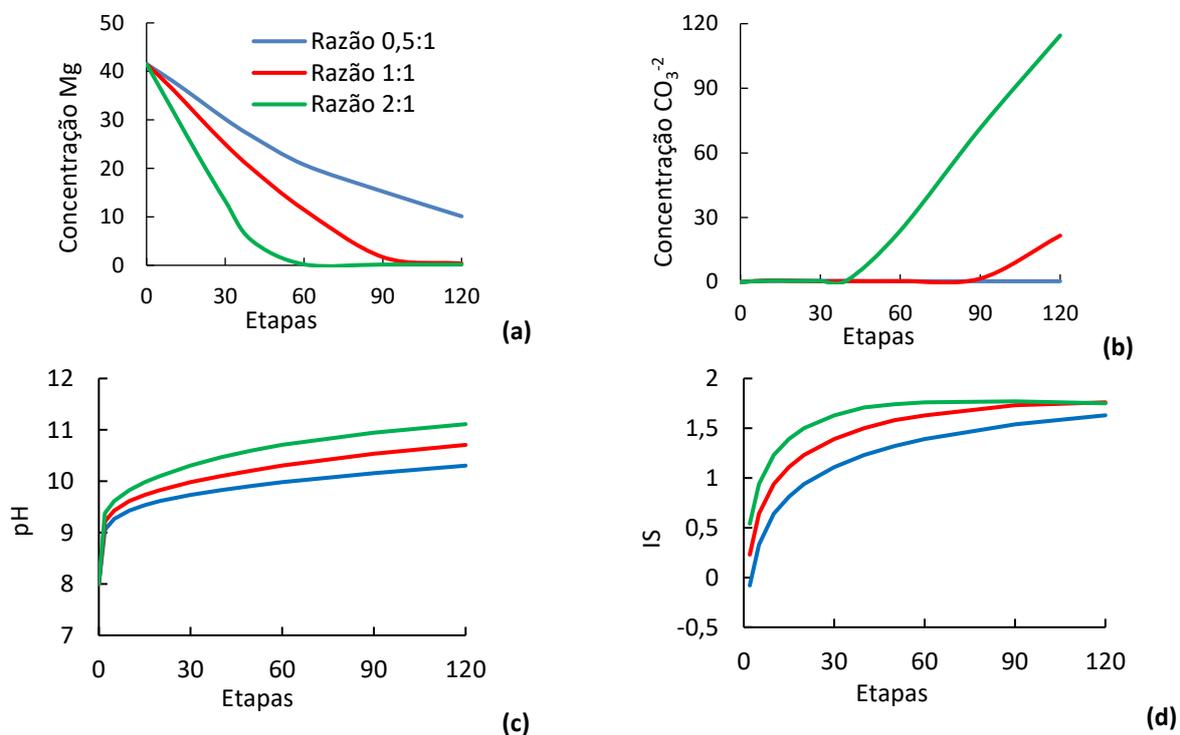


Figura 4. Comportamento (a) da concentração de magnésio, (b) da concentração de carbonato, (c) do pH e (d) índice de supersaturação pela simulação no PHREEQC na precipitação a 25°C sem o controle de pH em razões estequiométricas de 0,5:1; 1:1 e 2:1 (CO_3^{2-} / Mg, respectivamente) e banco de dados Pitzer.

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.

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. 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. 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, podem ser formadas, como hidróxido de magnésio – brucita, carbonato de magnésio anidro - magnesita e hidratado - hidromagnesita

3.2. Ensaio de Precipitação

Para avaliar o processo de precipitação do carbonato de magnésio hidratado de interesse, o comportamento das espécies presentes na solução foi avaliado. Os resultados da simulação foram comparados com os experimentais, como mostra a Figura 5. A extensão da precipitação com base na variação da concentração de magnésio experimental foi de 95,4%, que é semelhante à eficiência teórica de 96,2% obtida na simulação do PHREEQC. Exceto para a concentração de cloreto, foram encontrados desvios significativos entre os valores experimentais e simulados para Na^+ e SO_4^{2-} , embora a tendência de diminuição da concentração de SO_4^{2-} tenha sido confirmada. Isso ocorre porque na simulação apenas a nesqueonita foi prevista para ser formada. Os resultados experimentais sugerem a formação de uma fase de sulfato de sódio, além da nesqueonita.

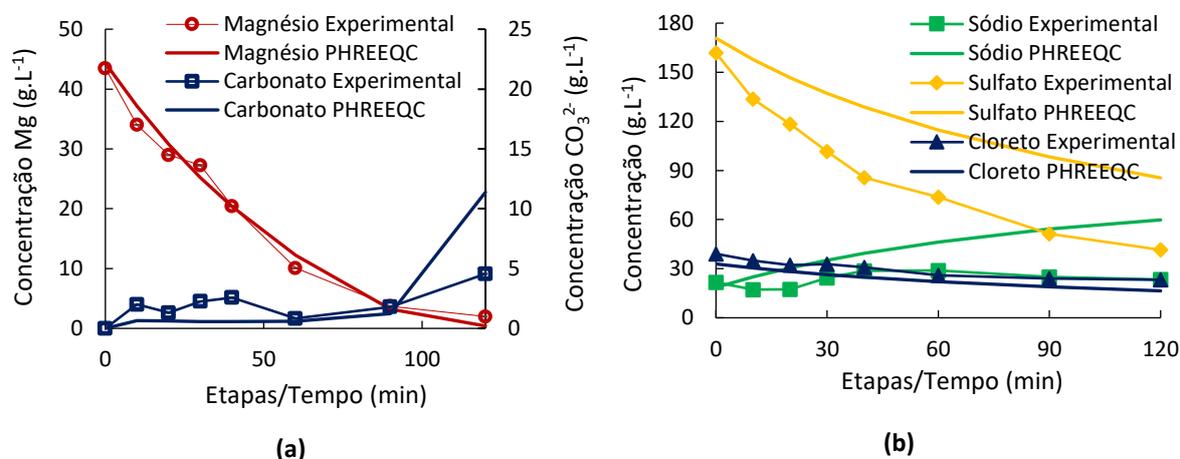


Figura 5. Relação entre a variação da concentração (a) de magnésio e carbonato e (b) de sódio, sulfato e cloreto obtidos experimentalmente no ensaio de precipitação à $24,7\pm 1,2^\circ\text{C}$ e rotação de 300rpm e na simulação com o PHREEQC a 25°C e banco de dados Pitzer (SOUZA, 2020).

O estudo completo para o sistema foi feito por Souza e colaboradores (2021) e discute os resultados de caracterização do sólido obtido na precipitação e da calcinação mesmo, com a obtenção de uma magnésia com reatividade similar à comercial.

4. 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 $\text{pH} = 8,0$ até o comportamento das espécies em solução e estimar condições experimentais adequadas. Os resultados obtidos nesta etapa foram condizentes aos obtidos experimentalmente. Além disso, 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, apresentando uma eficiência de 99,1%. Já na simulação em que houve o controle do pH em $\text{pH} = 8,0\pm 0,1$ 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%.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer a Agência Brasileira CAPES e CNPq pelo apoio financeiro.

6. REFERÊNCIAS

- 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.
- 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.
- 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
- 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, 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.
- GLASSER, F. P.; JAUFFRET, G.; MORRISON, J.; GALVEZ-MARTOS, J-L; PATTERSON, N.; IMBABI, MS-E. Sequestering CO₂ by Mineralization into Useful Nesquehonite-Based Products. *Frontiers Energy Research*, v. 4, n. 3, 2016, doi: 10.3389/fenrg.2016.00003.
- 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
- 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.
- 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.
- 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.
- 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
- SOUZA, C. R. Recuperação da magnésia a partir de solução de sulfato de magnésio por precipitação e calcinação da nesqueonita [Dissertação de Mestrado]. Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2020.
- SOUZA, C. R., VAUGHAN, J. ROCHA, S. D. F., BIRCHALL, V. Manufacturing reactive magnesia from nickel laterite waste solution via nesquehonite precipitation. *Hydrometallurgy*, v. 204, 105725, 2021, doi: 10.1016/j.hydromet.2021.105725.
- USGS. “Mineral Commodity Summaries”. *US Geological Survey*, 2017.
- 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.
- 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.