

ESTUDO DE VIABILIDADE DA REDUÇÃO CARBOTÉRMICA DO SULFATO DE MAGNÉSIO

BROCCHI, E.A.¹, DOI, L.P.², SOUZA, R.F.M.², NAVARRO, R.C.S.²

¹Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. ebrocchi@puc-rio.br

²Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

RESUMO

O carvão mineral é um recurso natural cuja composição química, rica em carbono, proporciona uma elevada capacidade redutora, particularmente no que diz respeito aos processos industriais envolvendo óxidos metálicos. Esse elevado desempenho como agente redutor pode viabilizar a sua utilização em reações químicas envolvendo outras espécies, tais como os sulfatos. Um exemplo é o tratamento do MgSO₄, oriundo da rota de extração hidrometalúrgica do níquel, gerando MgO com características específicas. Dentro desse contexto, o presente trabalho tem por objetivo geral estudar o comportamento de um sistema reacional constituído pelo sulfato de magnésio na presença de um carvão mineral, obtido como rejeito de um processo de concentração, a fim de identificar as condições necessárias para a obtenção de MgO. A apreciação termodinâmica identificou uma tendência favorável à seletividade desejada em temperaturas superiores à 600°C. Todavia, o estudo experimental realizado sugere que conversões satisfatórias só são obtidas para ensaios conduzidos em temperaturas superiores a 900°C (≈ 97% a 1000°C). Com o intuito de avaliar a formação do óxido de magnésio, os produtos reacionais foram caracterizados por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-EDS) e Difração de Raios-X (DR-X). Constatou-se que o produto gerado não apresentava quantidades significativas de enxofre na sua composição química, indicando uma remoção satisfatória desse elemento e que o produto majoritário da redução era, de fato, óxido de magnésio com um teor de aproximadamente 96%.

PALAVRAS-CHAVE: redução; carvão mineral; sulfato de magnésio; óxido de magnésio.

ABSTRACT

Coal is a natural resource whose chemical composition, rich in carbon, provides a high reductive capability, particularly regarding industrial processes involving metal oxides. However, this performance as a reducing agent has motivated their use in chemical reactions with other species, such as sulphates. An example is the treatment of MgSO₄, produced in the hydrometallurgical nickel extraction route, generating MgO with specific characteristics. Within this context, this work aims at studying the general behaviour of a reaction system consisting of magnesium sulphate in the presence of coal obtained as industrial waste from a concentration process, in order to identify the suitable conditions to convert MgSO₄ into MgO. The thermodynamic assessment identified a specific trend in favour of the desired selectivity at temperatures above 600°C. However, the experimental study suggests that satisfactory conversions can only be obtained for temperatures above 900°C (≈ 97% at 1000°C). Regarding the magnesium oxide formation analysis, the reaction products were characterized by Scanning Electron Microscopy (SEM-EDS) and X-Ray Diffraction (XDR). It was observed that the generated reaction product showed no significant quantities of sulphur in its composition, indicating a satisfactory removal of this element as well as the presence of magnesium oxide as the major reaction product with approximately 96% of MgO content.

KEYWORDS: reduction, coal, magnesium sulphate, magnesium oxide.

1. INTRODUÇÃO

O carvão mineral é um recurso natural rico em carbono que, por sua vez, possui um elevado desempenho como agente redutor devido a sua marcante afinidade pelo oxigênio. Assim sendo, esse material se apresenta como um importante reagente nos processos industriais de redução, particularmente no que diz respeito àqueles envolvendo óxidos visando à produção de metais (ex: Fe_2O_3 , SnO_2 , PbO). No entanto, essa característica não se restringe apenas à família dos óxidos, estimulando, também, a sua utilização em reações de natureza semelhante envolvendo, porém, outras espécies (ex: sulfatos). Uma utilização em potencial do carvão mineral em reações desse tipo está relacionada com processos de tratamento de MgSO_4 (Scheidema *et al.*, 2011) contido em passivos ambientais oriundos da rota de extração hidrometalúrgica de níquel a partir de minérios de origem laterítica (Habashi *et al.*, 1997). Tal iniciativa, portanto, teria por objetivo contornar a formação de rejeitos com base na geração de um composto com maior valor agregado, no caso o MgO , que, por sua vez, precisa ter características granulométricas específicas para ser utilizado na mesma rota de produção como nucleante. Para tal, a temperatura de síntese não pode ser muito elevada tal como aquela de dissociação à pressão atmosférica.

Nesse sentido, o presente trabalho está relacionado com a condução de uma investigação preliminar acerca da possibilidade de utilização de um carvão mineral (obtido como rejeito de um processo de concentração, mas após a devida remoção de umidade e matéria volátil) como redutor do sulfato de magnésio, tendo em vista a produção do respectivo óxido (Doi *et al.*, 2011 e Doi *et al.*, 2012). Dentro desse contexto, os objetivos do estudo estão relacionados com a realização de uma apreciação termodinâmica do sistema reacional, definição de uma metodologia experimental apropriada para a redução assim como realização de ensaios experimentais. Estes, por sua vez, foram conduzidos com o intuito de se estudar aspectos cinéticos básicos dessa reação. De forma complementar, a fim de avaliar a formação do óxido de magnésio, caracterizou-se o produto reacional por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV/EDS) e Difração de Raios-X (DR-X).

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA BÁSICA

A Figura 1 apresenta a variação da energia livre padrão de Gibbs para diferentes reações envolvendo o sulfato de magnésio que possam, eventualmente, ocorrer dentro do sistema reacional Mg-S-C-O. É possível notar que a reação de decomposição térmica do MgSO_4 apresenta uma tendência termodinâmica aparentemente desfavorável para temperaturas inferiores a 1400°C . Por outro lado, observa-se que na presença do carbono é possível converter o sulfato de magnésio em um óxido em temperaturas superiores a 400°C . Todavia, para temperaturas maiores que 1100°C , existe a possibilidade de redução até o magnésio na sua forma metálica.

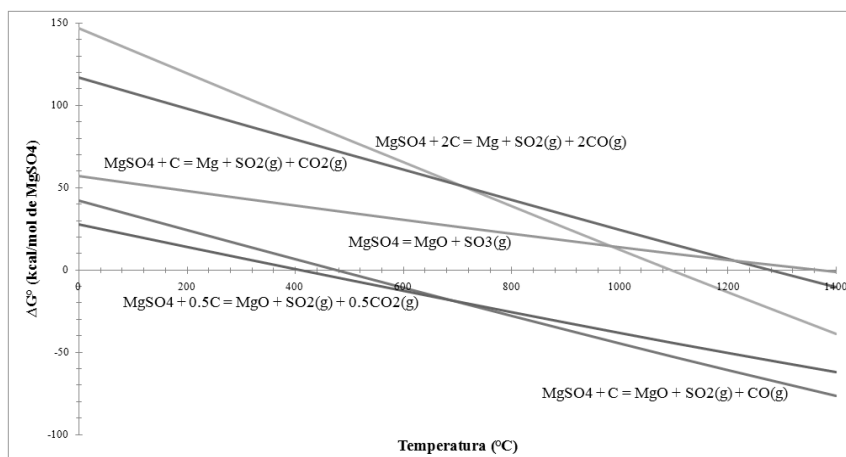


Figura 1. Variação da energia livre padrão de Gibbs, em função da temperatura, para diferentes reações envolvendo o MgSO_4 .

Embora essa primeira abordagem seja válida, é importante mencionar que existe a necessidade de se identificar a viabilidade de formação desses produtos em função da composição da atmosfera reacional (Brocchi *et al.*, 2011). Assim, torna-se pertinente uma apreciação dessas condições de equilíbrio a partir dos diagramas de predominância, conforme apresentado na Figura 2.

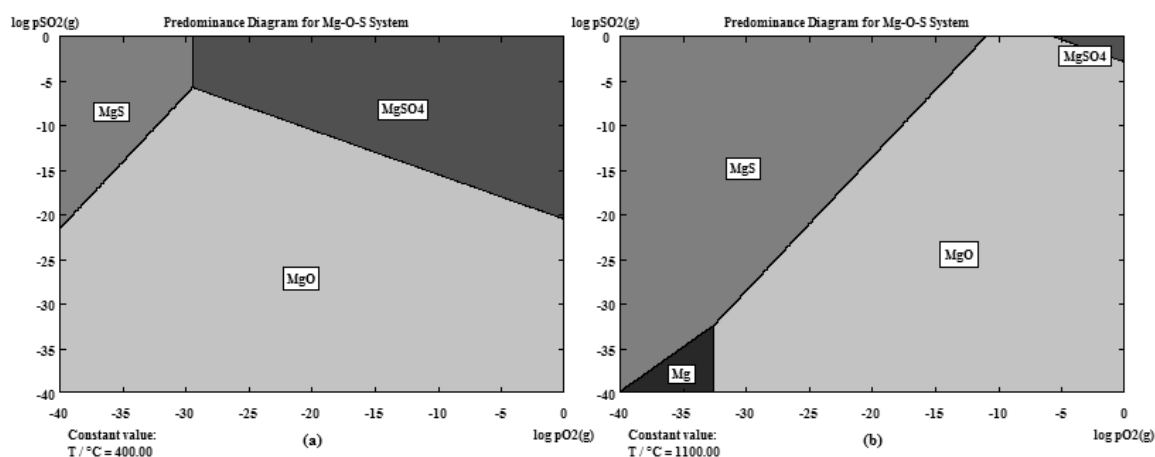


Figura 2. (a) Diagrama de predominância do sistema Mg-O-S a 400°C (b) Diagrama de predominância do sistema Mg-O-S a 1100°C .

Nota-se que o aumento de temperatura está fortemente associado a uma perda de estabilidade do MgSO_4 frente aos demais compostos, favorecendo, em particular, o MgO em pressões parciais de $\text{O}_2(\text{g})$ mais elevadas e o MgS em atmosferas com menos oxidantes. Verifica-se, também, que a obtenção do magnésio na forma metálica depende da implementação de uma atmosfera bastante redutora e com uma baixa concentração de $\text{SO}_2(\text{g})$, dada uma temperatura mais elevada.

Ainda que a utilização desses diagramas seja extremamente útil e, ao mesmo tempo, bastante empregada no estudo teórico de processos extrativos, é interessante complementar essa apreciação do comportamento termoquímico desse sistema por um estudo da composição de equilíbrio em função da temperatura. Tal avaliação, por sua vez, é bastante válida uma vez que incorpora a possibilidade de formação simultânea de espécies, tal como no caso do sistema reacional do cobre (Brocchi *et al.*, 2011). A Figura 3, portanto, apresenta o diagrama resultante da composição de equilíbrio em função da temperatura considerando uma proporção molar inicial entre MgSO_4 e

carbono de 1:1, conforme proposto pelo balanço estequiométrico da reação: $\text{MgSO}_4 + \text{C} \leftrightarrow \text{MgO} + \text{SO}_2(\text{g}) + \text{CO}(\text{g})$.

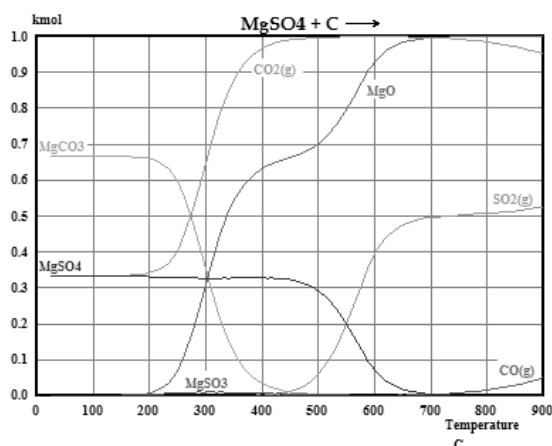


Figura 3. Composição de equilíbrio resultante da interação entre MgSO_4 e C.

Observa-se que, para temperaturas inferiores a 250°C, existe uma tendência de formação majoritária de MgCO_3 em paralelo com o MgSO_4 não reagido. Entretanto, para temperaturas superiores a 400°C, constatou-se que o MgO se apresenta como a espécie sólida predominante. É possível notar, ainda, que na faixa de temperaturas de 500 a 700°C o sulfato remanescente tende a dissociar-se completamente [3;4]. Tal informação, por sua vez, está de acordo com o comportamento observado nos diagramas de predominância, onde se nota um sensível efeito da temperatura sobre a perda de estabilidade do MgSO_4 . Nesse sentido, entende-se que para reduzir o sulfato de magnésio com o carbono, visando um composto na forma oxidada, devem ser implementadas reações acima de 600°C, visto que essa temperatura se caracteriza, aparentemente, como um limite termodinâmico inferior para a seletividade desejada, conforme ilustrado nos diagramas. Tais conceitos foram utilizados na definição das condições utilizadas no estudo experimental.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

No que diz respeito ao material responsável pela redução, utilizou-se o produto da secagem e destilação de uma amostra de rejeito de carvão mineral em atmosfera inerte à 900°C ao passo que o sulfato de magnésio seria de origem sintética, heptahidratado e com pelo menos 98% de pureza. Concluída a etapa de preparação do agente redutor, foram conduzidos procedimentos de cominuição e mistura mecânica de ambos os reagentes (sulfato e carvão na proporção aproximada de 90% e 10%, respectivamente). Em seguida, os testes de redução foram levados à efeito em diversas temperaturas utilizando um forno horizontal tubular, onde um recipiente do tipo barquete, acomodando a mistura resultante, era submetido a um fluxo de 0,3L/min de $\text{N}_2(\text{g})$. O acompanhamento dos resultados experimentais foi realizado a partir da medida das massas de amostra ao longo do tempo e da relação destas com o peso previsto, teoricamente, para uma conversão máxima. Desta forma, foram obtidas as curvas cinéticas utilizadas na avaliação do efeito da temperatura. Além disso, no que diz respeito à caracterização dos materiais obtidos, algumas amostras específicas foram analisadas por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV/EDS) e Difração de Raios-X (DR-X).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Avaliação cinética

Em função dos resultados obtidos na apreciação termodinâmica do sistema reacional, definiu-se um conjunto de ensaios na faixa de temperaturas entre 600 e 1000°C para intervalos de no máximo 120 minutos. Assim sendo, a Figura 4 apresenta o acompanhamento dos resultados experimentais em termos de conversão de $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ em MgO ao longo do tempo.

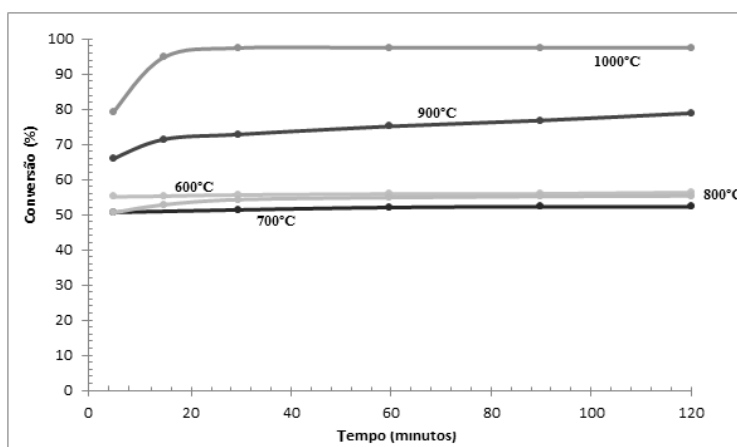


Figura 4. Conversão percentual do $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ em MgO ao longo do tempo.

Observou-se que as conversões máximas, para cada temperatura, são obtidas em tempos relativamente curtos. Para os testes entre 600 e 800°C estes valores de conversão (cerca de 50%) estão associados prioritariamente com a perda de água de hidratação do sulfato e pouco com a transformação do sulfato em óxido, uma vez que esse número é semelhante à respectiva perda de massa estequiométrica. Para o teste conduzido a 900°C observa-se que valores de conversão mais expressivos são obtidos, todavia ainda limitado à 80% em duas horas de ensaio. No caso dos testes conduzidos a 1000°C observa-se uma conversão próxima a 98% indicando a formação majoritária de MgO como produto reacional. É interessante mencionar que para esta temperatura a redução carbotérmica em estudo pode ter ocorrido em paralelo com a própria dissociação do sulfato, visto que o valor da constante de equilíbrio para esta reação já é da ordem de 10^{-1} à 1000°C.

4.2. Caracterização dos produtos reacionais

A título de ilustração, a Figura 5 apresenta imagens associadas com dois momentos distintos do procedimento experimental: imediatamente antes do ensaio (a) e após a pesagem final da amostra (b).

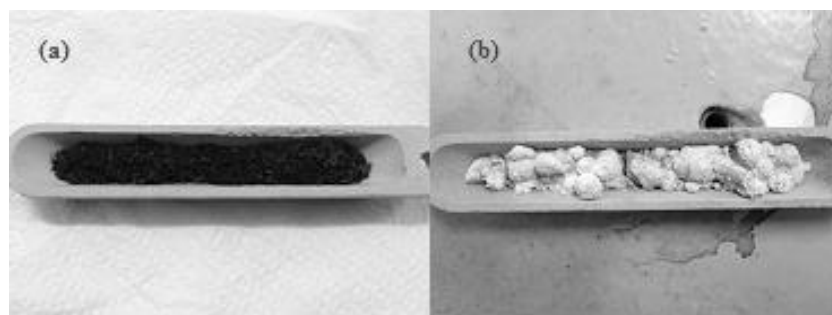


Figura 5. Aspecto macroscópico das amostras (a) Antes do ensaio (b) Após a pesagem final.

Observa-se que a amostra da mistura a ser reagida possui uma cor escura, principalmente devido à presença do carbono, e uma condição morfológica majoritária na forma de pó, decorrente da etapa de cominuição dos materiais envolvidos. A amostra de material reduzido, por sua vez, possui uma coloração mais esbranquiçada e é possível notar a presença de pequenas estruturas no formato de bolhas. Essa característica do produto reacional pode, por sua vez, estar relacionada com o escape das moléculas de água ao longo do ensaio. Outra informação relevante, constatável pelas imagens, está relacionada à sinterização do produto final.

A Figura 6, por sua vez, apresenta o aspecto morfológico de uma amostra do produto reacional de uma redução conduzida a 1000°C quando observado em um Microscópio Eletrônico de Varredura em quatro aumentos distintos (250, 600, 1200 e 1800 vezes).

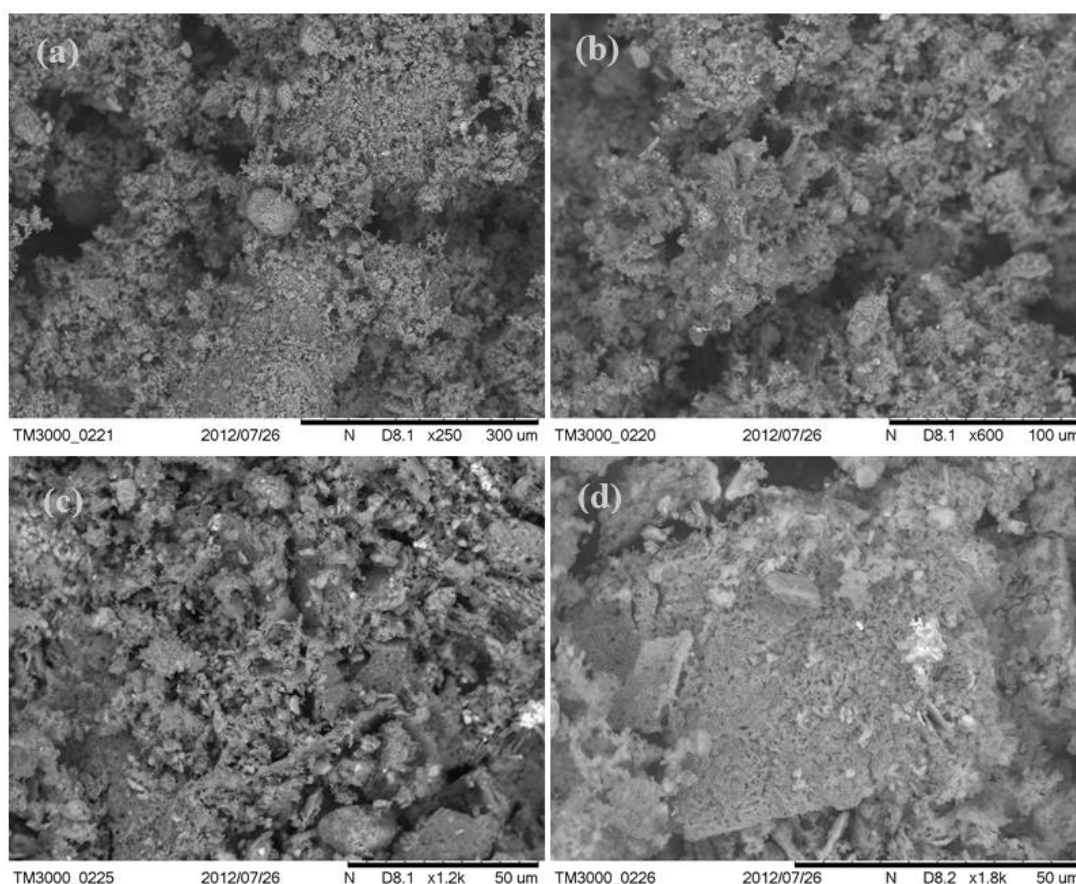


Figura 6. Aspecto microscópico (MEV) em diferentes aumentos: (a) 250x (b) 600x (c) 1200x (d) 1800x.

Verifica-se, a partir destas imagens, que o material, a princípio, não apresenta uma morfologia típica, uma vez que não se observam cristais bem definidos ou com uma geometria em particular. Todavia, é possível notar que o relevo da amostra é constituído, essencialmente, por aglomerados de pequenas partículas e que o material, aparentemente, é bastante poroso. No caso específico da imagem (d) é apresentada em destaque uma partícula do produto reacional, também caracterizado pela marcante porosidade. Tal característica, no caso da obtenção do óxido de magnésio, pode ser interessante para a sua utilização na rota hidrometalúrgica de extração do níquel. A fim de avaliar a composição química do produto reacional, particularmente no que diz respeito à presença de magnésio e oxigênio assim como a remoção de enxofre, foram realizadas análises de EDS em regiões distintas da amostra. Desta forma, foi possível obter uma composição química elementar média que, por sua vez, se encontra apresentada na Tabela I.

Tabela I. Resultados de EDS de uma amostra reduzida a 1000°C

Elementos	O	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Ti	Fe
Composição Média (%)	46,34	42,55	3,14	4,86	0,16	0,28	0,54	0,23	1,90

É possível notar que a amostra possui um teor pouco significativo de enxofre, provavelmente resultante do procedimento de redução. De forma complementar, observa-se que elementos de interesse, como magnésio e oxigênio, se apresentam em quantidades significativas. Essas duas constatações podem se apresentar como indícios de uma formação preferencial do óxido de magnésio. Todavia, a presença desse composto só pode ser confirmada a partir de uma caracterização desse produto via Difração de Raios-X. É válido mencionar que a presença de outros elementos (ex: Si, Al, K, Ca) está relacionada, possivelmente, com as cinzas existentes no carvão mineral utilizado no procedimento experimental. Assim, a fim de avaliar a conversão do sulfato de magnésio em seu respectivo óxido, o produto de uma redução a 1000°C foi caracterizado por meio de Difração de Raios-X, conforme apresentado na Figura 7.

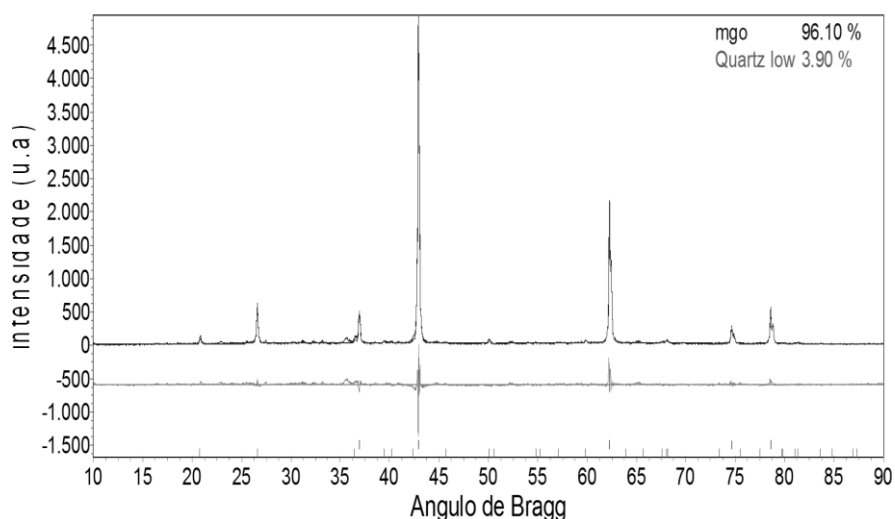


Figura 7. Difratograma de um produto de uma redução conduzida a 1000°C.

Observa-se que as curvas teórica e experimental de difração se encontram bem ajustadas, uma vez que a curva associada com a diferença entre estas não possui variações muito significativas. As avaliações semi-quantitativas do difratograma indicaram uma formação majoritária de MgO (96,10%) o que, por sua vez, corrobora a expectativa associada à análise via EDS. A presença de quartzo nesse difratograma pode estar associada a uma possível presença de outros elementos além do carbono no carvão mineral utilizado no estudo.

5. CONCLUSÕES

As reações de sulfato de magnésio com carbono visando à obtenção do óxido ocorrem, teoricamente, a partir de 400°C. O diagrama de distribuição de espécies no equilíbrio para a mesma reação confirma que, para temperaturas superiores a 400°C, o MgO, se apresenta como a espécie sólida predominante. No que se refere à dissociação do sulfato, a mesma deve se iniciar em

temperaturas inferiores a 1000°C, contribuindo com a formação do MgO. Desta forma, não é necessária, então, uma temperatura de 1400°C, conforme indicado pelo diagrama de variação de energia livre. Verificou-se que as conversões máximas, para cada temperatura, são obtidas em tempos relativamente curtos. A partir das curvas cinéticas obtidas, pode-se observar que a reação a 1000°C apresenta o melhor resultado em termos de conversão (cerca de 98%). As imagens de MEV mostram que o produto obtido, aparentemente, não possui uma morfologia típica e possui um aspecto bastante poroso. A análise via EDS indicou uma perda considerável de enxofre, sendo o seu teor médio inferior 0,5%. Observa-se, também, uma marcante presença de elementos como oxigênio e magnésio o que, por sua vez indica fortemente uma possibilidade de formação de óxido de magnésio. Essa expectativa foi confirmada pelos resultados de DR-X, onde se observou uma formação majoritária de MgO (96,10%). Por fim, pode-se dizer que a pequena quantidade de quartzo, detectado nessa análise, está associada com a presença de impurezas (cinzas) no carvão mineral empregado neste estudo.

6. AGRADECIMENTOS

Os autores são extremamente gratos ao CNPq e a FAPERJ pelo suporte financeiro e bolsa de pesquisa.

7. REFERÊNCIAS

BROCCHI, E.A.; SOUZA, R.F.M.; WIMMER, A.C.S.; Comportamento termoquímico de sulfetos metálicos em processos pirometalúrgicos de extração. In: XXIV Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, 2011, Salvador. XXIV Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa. Salvador: UFB, 2011.

DOI, L.P.; BROCCHI, E.A.; SOUZA, R.F.M.; Estudo da Utilização do Carvão Mineral Como Redutor do Sulfato de Magnésio, Anais do XIX Seminário de Iniciação Científica da PUC-Rio, pp.385-386, 2011.

DOI, L.P.; BROCCHI, E.A.; SOUZA, R.F.M.; Utilização do Carvão Mineral Como Redutor do Sulfato de Magnésio, Submetido ao XX Seminário de Iniciação Científica da PUC-Rio, 2012.

HABASHI, F. (Ed.); Handbook of Extractive Metallurgy. Weinheim: WILEY-VCH, 1997, 2000p.

SCHEIDEMA, M.; TASKINEN, P.; Reductive Decomposition of Magnesium Sulfate, In: European Metallurgical Conference, 2011, Düsseldorf, Alemanha. Proceedings of the European Metallurgical Conference 2011, Düsseldorf, Alemanha: GDMB, 2011, v.3, p.1023 - 1032, 2011.