

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Instituto de Ciências Exatas
Programa de Pós-graduação em Química

INGLIDY SILVA OLIVEIRA

**TRANSFORMAÇÃO DE SERPENTINITO EM HIDRÓXIDO DE MAGNÉSIO PARA
APLICAÇÕES TECNOLÓGICAS COM MENOR PEGADA DE CARBONO**

Belo Horizonte
2025

INGLIDY SILVA OLIVEIRA

**TRANSFORMAÇÃO DE SERPENTINITO EM HIDRÓXIDO DE MAGNÉSIO PARA
APLICAÇÕES TECNOLÓGICAS COM MENOR PEGADA DE CARBONO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Química.

Orientadora: Profa. Ana Paula de Carvalho Teixeira

Coorientador: Prof. Rochel Montero Lago

Belo Horizonte

2025

Ficha Catalográfica

O48t Oliveira, Inglidy Silva.
2025 Transformação de serpentinito em hidróxido de magnésio para aplicações
D tecnológicas com menor pegada de carbono [manuscrito] / Inglidy Silva Oliveira. 2025.
132 f. : il., gráfs., tabs.

Orientadora: Ana Paula de Carvalho Teixeira.
Coorientador: Rochel Montero Lago.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Minas Gerais – Departamento de Química.

Bibliografia: f. 106-109.

Apêndices: f. 110-132.

1. Química inorgânica – Teses. 2. Hidróxido de magnésio – Teses. 3. Serpentina (Mineralogia) – Teses. 4. Inovações tecnológicas – Teses. 5. Termogravimetria – Teses. 6. Fluorescência de raio X – Teses. 7. Raios X – Difração – Teses. 8. Microscopia eletrônica de varredura – Teses. 9. Espectroscopia de raio X – Teses. I. Teixeira, Ana Paula de Carvalho, Orientadora. II. Lago, Rochel Montero, Coorientador. III. Título.

CDU 043



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

UFMG

Programa de Pós-Graduação em Química
Departamento de Química - ICEx



"Transformação de Serpentinó Em Hidróxido de Magnésio Para Aplicações Tecnológicas Com Menor Pegada de Carbono"

Inglidy Silva Oliveira

Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Profa. Ana Paula de Carvalho Teixeira - Orientadora
UFMG

Prof. Fernando Soares Lameiras
CDTN/CNEN

Profa. Flávia Cristina Camilo Moura
UFMG

Belo Horizonte, 22 de janeiro de 2025.



Magistério Superior, em 31/01/2025, às 14:01, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Flavia Cristina Camilo Moura, Professor(a)**, em 04/02/2025, às 09:19, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Fernando Soares Lameiras, Usuário Externo**, em 04/02/2025, às 17:04, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



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 **3888122** e o código CRC **25EC076E**.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, por me dar força e iluminação, inclusive nos momentos mais difíceis. A minha mãe, Val, por ser meu porto seguro, exemplo de determinação e resiliência. Ao meu pai, Francisco, por sempre me incentivar e acolher em cada conselho.

Agradeço ao meu amor, Luis Felipe, por permanecer ao meu lado e apoiar cada decisão, sempre me ajudando a manter em mente o meu objetivo final – te amo muito. A minha grande amiga, Alexandra, por ter participado de TODOS os momentos e não ter me deixado cair nos mais turbulentos: Xandinha, obrigada por todo apoio, carinho e incentivo, que Deus abençoe grandemente a sua vida, sou muito grata por ela e por compartilharmos o mesmo neurônio.

Aos meus orientadores, agradeço a confiança. Ana, faltam palavras para te agradecer! Você é uma grande inspiração e foi um prazer enorme ser sua orientanda e participar dos momentos de aprendizado que tivemos. Rochel, obrigada pelas reuniões de direcionamento, elas foram muito importantes para determinar a minha forma de trabalho e me guiar profissionalmente.

A toda a minha família que em cada oportunidade que tiveram expressaram o quão orgulhosos estavam de mim, enchendo meu coração daquela sensação de dever cumprido. Amo muito vocês!

Aos amigos que me acompanham desde a graduação (ou antes), é um prazer compartilhar cada conquista com vocês. Agradeço especialmente ao Luan – que sempre abraçou meus desafios como se fossem dele e nunca mediu esforços para me ajudar – a Sarah, Nayra, Isabela, Filipe e Vivi que sempre estiveram à disposição para me ouvir e me ajudar.

À Universidade Federal de Minas Gerais, que foi o local onde eu, de fato, me apaixonei pela ciência e evoluí academicamente. Ao departamento de Química da UFMG, principalmente à equipe da secretaria da pós-graduação, que sempre resolveu minhas demandas com muito profissionalismo e agilidade. A todos os membros do GruTAm, laboratório onde fiz bons amigos que espero levar para toda a vida – vocês também representam grande inspiração para mim. Agradeço especialmente a Carol – que foi a primeira a me receber no laboratório e não mediu esforços para me integrar

na equipe – a Ana Simões, Mari, Maria, Rubens, Ray, Moacyr, Vitor e Kei vocês foram essenciais no meu crescimento ao longo do mestrado.

À Universidade de Åbo, que representou uma experiência única na minha formação profissional e pessoal. Agradeço imensamente ao Professor Ron e sua esposa, Maria, que me receberam da forma mais acolhedora possível enquanto estive na Finlândia. Agradeço também aos amigos que fiz nesta estadia e que tentaram ao máximo me fazer sentir “em casa” – Javier, Nico, Antonio, Eveliina, Jens, Gopal, Kim, Linus, Sofia, Alf e a todos os colegas do Aurum e do Bloco 5C, especialmente a Natacia.

Ao Ottavio, pela oportunidade de trabalhar neste projeto, fornecendo parte da infraestrutura necessária para o seu desenvolvimento e me incentivando em cada uma das etapas. Aos meus colegas da Pedras Congonhas, especialmente Paulo, Joice, Cataryna e Stephani.

À banca avaliadora, Fernando e Flávia, pela disponibilidade e pelas contribuições feitas ao trabalho e, por fim, à todas as pessoas que de alguma forma me impactaram ao longo desses 2 anos de muito aprendizado. Por mais que talvez eu não tenha citado o nome de algumas pessoas, levo no coração cada mão estendida que recebi e espero retribuir a todos em algum momento.

RESUMO

Óxidos e hidróxidos de magnésio possuem várias aplicações tecnológicas, constituindo importantes matérias primas para diversos setores industriais. Atualmente, esses compostos são obtidos principalmente pela decomposição térmica da magnesita (MgCO_3), que demanda alto consumo de energia e libera grandes quantidades de CO_2 , um dos principais gases de efeito estufa (GEE). Neste cenário, uma alternativa vantajosa é o uso da rocha serpentinito, que é uma fonte de magnésio não carbonatada altamente disponível no mundo. Assim, neste trabalho foram otimizadas duas rotas ácidas para a obtenção de hidróxido de magnésio a partir do serpentinito (rotas aquosa e térmica). Na rota aquosa foram testados os ácidos sulfúrico e clorídrico como agentes lixiviantes, enquanto na rota térmica foi utilizado o sulfato de amônio. Ambas as rotas foram divididas em 3 etapas principais, caracterizadas pela obtenção dos sólidos 1, 2 e 3 e a influência dos parâmetros de temperatura, tempo de reação e quantidade de agente lixiviante foi estudada considerando-se como referência a eficiência na extração de magnésio do serpentinito. Na rota aquosa foram realizados experimentos em 3 escalas – 80 mL, 1 L e 5 L chegando à eficiência máxima na extração de magnésio de 79%, com uma recuperação de magnésio na forma de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ de 82%. Análises por FRX mostraram a produção de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ com purezas entre 94-97% de MgO . Já na rota térmica, a eficiência na extração de magnésio do serpentinito foi de 86% e a recuperação de magnésio como $\text{Mg}(\text{OH})_2$ foi de 39% com pureza de 84% de MgO , analisada por MEV/EDS. O uso do serpentinito para obtenção de hidróxido de magnésio se mostrou promissor, pois, a partir de rotas com baixa demanda de energia que apresentaram eficiências na extração de magnésio satisfatórias foi possível a obtenção de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ de pureza elevada.

Palavras-chave: hidróxido de magnésio; serpentinito; aplicações tecnológicas; pegada de carbono.

ABSTRACT

TRANSFORMATION OF SERPENTINITE INTO MAGNESIUM HYDROXIDE FOR TECHNOLOGICAL APPLICATIONS WITH A LOWER CARBON FOOTPRINT

Magnesium oxides and hydroxides have several technological applications and are important raw materials for several industrial sectors. Currently, these compounds are obtained mainly by thermal decomposition of magnesite (MgCO_3), which requires high energy consumption and releases large amounts of CO_2 , one of the main greenhouse gases (GHGs). In this picture, an advantageous alternative is the use of serpentinite rock, which is a highly available source of non-carbonated magnesium in the world. Thus, in this work, two acidic routes were developed to obtain magnesium hydroxide from serpentinite (aqueous and thermal routes). In the aqueous route, sulfuric and hydrochloric acids were tested as leaching agents, while in the thermal route, ammonium sulfate was used. Both routes were divided into 3 main stages, characterized by the production of solids 1, 2 and 3. The influence of the parameters of temperature, reaction time and amount of leaching agent was studied considering as reference the efficiency in the extraction of magnesium from serpentinite. In the aqueous route, experiments were carried out at 3 scales – 80 mL, 1 L and 5 L, reaching a maximum magnesium extraction efficiency of 79%, with a magnesium recovery as $\text{Mg}(\text{OH})_2$ of 82%. Analyses by XRF showed the production of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ with purities between 94-97% of MgO. In the thermal route, the efficiency in the extraction of magnesium from serpentinite was 86% and the recovery of magnesium as $\text{Mg}(\text{OH})_2$ was 39% with a purity of 84% of MgO, analyzed by SEM/EDS. The use of serpentinite to obtain magnesium hydroxide proved to be promising, since, from routes with low energy demand that presented satisfactory magnesium extraction efficiencies, it was possible to obtain $\text{Mg}(\text{OH})_2$ of high purity.

Keywords: magnesium hydroxide; serpentinite; technological applications; carbon footprint.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Visão geral do mercado mundial de $Mg(OH)_2$ entre os anos de 2020-2023, com previsão até o ano de 2032. Adaptado de (STRAITS RESEARCH, 2023).	26
Figura 2 - Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) de partículas de crisotila, antigorita e lizardita, respectivamente. Adaptado de (CARMIGNANO et al., 2020).	27
Figura 3 - Esquema de lixiviação ácida do serpentinito com obtenção de $Mg(OH)_2$ ao final.	30
Figura 4 – Reator instalado na empresa Pedras Congonhas – reator vazio.	36
Figura 5 - Forno rotativo com reator de vidro utilizados nos experimentos da rota térmica.	39
Figura 6 - Reator de vidro utilizado nos experimentos da rota térmica.	39
Figura 7 - Difratoograma de raios X do serpentinito utilizado na rota aquosa.	44
Figura 8 - Curva termogravimétrica do serpentinito utilizado na rota aquosa.	45
Figura 9 – Imagens de MEV com diferentes ampliações (1 mm a 5 μm) do serpentinito utilizado na rota aquosa.	46
Figura 10 – Imagens MEV e mapeamento de elementos por EDS do serpentinito utilizado na rota aquosa.	47
Figura 11 - Sistema de reação para extração ácida aquosa em laboratório em menor escala. Massa de partida de serpentinito: 40 g.	48
Figura 12 – Valores de eficiência na extração de magnésio do serpentinito das reações utilizando os ácidos clorídrico e sulfúrico.	49
Figura 13 - Redução na quantidade de insumos vs redução na eficiência na extração de magnésio considerando condição de síntese anterior e nova condição.	51
Figura 14 - Balanço de massas para síntese em menor escala (laboratório).	52
Figura 15 - Sistema montado para síntese de aumento de escala em laboratório. Massa de partida de serpentinito: 500 g.	56
Figura 16 - Balanço de massas para síntese em maior escala (laboratório).	57
Figura 17 - Difratoograma de raios X do S1A produzido na rota aquosa em maior escala em laboratório.	61
Figura 18 - Curva termogravimétrica do S1A produzido na rota aquosa em maior escala em laboratório.	62
Figura 19 – Imagens de MEV com diferentes ampliações (1 mm a 5 μm) do S1A produzido na rota aquosa em maior escala em laboratório.	63
Figura 20 – Imagens MEV e mapeamento de elementos por EDS do S1A produzido na rota aquosa em maior escala em laboratório.	64
Figura 21 - Curva termogravimétrica do S2A produzido na rota aquosa em maior escala em laboratório.	66

Figura 22 - Imagens de MEV com diferentes ampliações (300 a 5 μm) do S2A produzido na rota aquosa em maior escala em laboratório.	67
Figura 23 - Imagens MEV e mapeamento de elementos por EDS do S2A produzido na rota aquosa em maior escala em laboratório.	68
Figura 24 - Difratoograma de raios X obtido para o S3A obtido na rota aquosa em maior escala em laboratório.	71
Figura 25 - Curva termogravimétrica típica do S3A produzido na rota aquosa em maior escala em laboratório.	71
Figura 26 – Imagens de MEV com diferentes ampliações (300 a 5 μm) do S3A produzido na rota aquosa em maior escala em laboratório.	72
Figura 27 – Imagens MEV e mapeamento de elementos por EDS do S3A produzido na rota aquosa em maior escala em laboratório.	73
Figura 28 - Reator instalado na empresa Pedras Congonhas – reator com reação em andamento. Massa de partida de serpentinito: 2 kg.	74
Figura 29 – Massas de entrada e saída para síntese em escala piloto.	74
Figura 30 - Eficiência na extração de magnésia calculada para as sínteses aquosas em laboratório (menor e maior escala) e em escala piloto.	75
Figura 31 - Difratoograma de raios X do serpentinito utilizado na rota térmica.	78
Figura 32 - Curva termogravimétrica do serpentinito utilizado na rota térmica.	79
Figura 33 – Imagens de MEV com diferentes ampliações (300 a 5 μm) do serpentinito utilizado na rota térmica.	80
Figura 34 – Imagens MEV e mapeamento de elementos por EDS do serpentinito utilizado na rota térmica.	81
Figura 35 - Reator de vidro pós reação térmica, ainda com o sólido não reagido em seu interior.	82
Figura 36 – Eficiências na extração de magnésio para as sínteses da rota térmica.	83
Figura 37 - Balanço de massas para síntese térmica RK4.	84
Figura 38 - Efeito da temperatura e do tempo na eficiência de extração de magnésio, considerando excesso de agente lixiviante de 15%.	88
Figura 39 - Efeito da temperatura e excesso de AS na eficiência na extração de magnésio, considerando o tempo de reação de 45 min.	88
Figura 40 - Efeito do tempo e excesso de AS na eficiência da extração de magnésio, considerando a temperatura de 415 $^{\circ}\text{C}$	89
Figura 41 - Efeito do tempo e excesso de AS na eficiência da extração de magnésio, considerando a temperatura de (a) 390 $^{\circ}\text{C}$; (b) 415 $^{\circ}\text{C}$; (c) 440 $^{\circ}\text{C}$	89
Figura 42 - Efeito da temperatura e excesso de AS na eficiência na extração de magnésio, considerando o tempo de reação de (a) 30 min; (b) 45 min; (c) 60 min.	90
Figura 43 - Efeito da temperatura e do tempo na eficiência de extração de magnésio, considerando o excesso de agente lixiviante de (a) 5% de excesso; (b) 15% de excesso; (c) 25% de excesso.	90
Figura 44 - Difratoograma de raios X do S1T.	92

Figura 45 - Curva termogravimétrica do S1T.	93
Figura 46 - Imagens de MEV com diferentes ampliações (300 a 5 µm) do S1T produzido na rota térmica.	94
Figura 47 - Imagens MEV e mapeamento de elementos por EDS do S1T produzido na rota térmica.	95
Figura 48 - Curva termogravimétrica do S2T.	97
Figura 49 - Imagens de MEV com diferentes ampliações (300 a 5 µm) do S2T produzido na rota térmica.	98
Figura 50 - Imagens MEV e mapeamento de elementos por EDS do S2T produzido na rota térmica.	99
Figura 51 - Difratoograma de raios X do S3T.	101
Figura 52 - Curva termogravimétrica do S3T.	101
Figura 53 - Imagens de MEV com diferentes ampliações (300 a 5 µm) do S3T produzido na rota térmica.	102
Figura 54 - Imagens MEV e mapeamento de elementos por EDS do S3T produzido na rota térmica.	103
Figura 55 – Montagem da unidade piloto para produção de $Mg(OH)_2$. Volume do reator: 500 L.	105

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Nomenclatura utilizada para os compostos gerados ao longo deste trabalho	30
Tabela 2 - Parâmetros fixos definidos para a reação de extração ácida aquosa.....	31
Tabela 3 - Quantidades de ácido clorídrico e sulfúrico definidas para serem testadas na extração aquosa de magnésio do serpentinito	32
Tabela 4 - Condição de síntese testada anteriormente vs nova condição com otimização da quantidade de ácido em laboratório	34
Tabela 5 - Condição de síntese aquosa considerando aumento de escala realizado em laboratório	35
Tabela 6 - Quantidade de insumos utilizados no teste em escala piloto (rota aquosa).....	36
Tabela 7 - Parâmetros definidos para testes da reação de extração ácida térmica.....	37
Tabela 8 - Parâmetros de síntese utilizados nos experimentos realizados no reator de vidro com forno rotativo	38
Tabela 9 - Análise por FRX do serpentinito utilizado na rota aquosa	43
Tabela 10 - Quantidades de ácido clorídrico e sulfúrico utilizadas nos testes para a definição do ácido a ser utilizado.	49
Tabela 11 - Quantidade de insumos e eficiência da condição anterior vs quantidade de insumo e eficiência da nova condição	51
Tabela 12 - Análise de FRX do S1A da reação em laboratório (menor escala).....	53
Tabela 13 - Parâmetros para avaliação da síntese em menor escala (laboratório)	54
Tabela 14 - Parâmetros de eficiências da síntese em menor escala em laboratório vs síntese em maior escala em laboratório	59
Tabela 15 – Análise por FRX do S1A produzido na rota aquosa em maior escala em laboratório	60
Tabela 16 – Análise de FRX do S2A obtido na rota aquosa em maior escala em laboratório.....	65
Tabela 17 - Análise de FRX para o S3A produzido na rota aquosa em maior escala em laboratório	69
Tabela 18 - Análise de FRX do S3A produzido na rota aquosa lavado pós secagem	70
Tabela 19 - Parâmetros de eficiências das síntese em escala de laboratório (menor e maior escala) e escala piloto	76
Tabela 20 – Composição química do serpentinito utilizado na rota térmica obtida via MEV/EDS.....	77
Tabela 21 - Condições experimentais das síntese da rota térmica que apresentaram maior eficiência na extração de magnésio.....	83
Tabela 22 - Teor de SO ₃ e Na ₂ O encontrados nos sólidos S1T, S2T, S3T da rota térmica	85
Tabela 23 - Parâmetros de eficiências das síntese térmica	87
Tabela 24 - Composição química do S1T obtida via MEV/EDS	91

Tabela 25 - Composição química do S2T obtida via MEV/EDS	96
Tabela 26 - Composição química do S3T obtida via MEV/EDS	100

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABS – Bissulfato de amônio

AS – Sulfato de amônio

CAGR – *Compound Annual Growth Rate*

COP – *Conference of the Parties*

DRX – Difração de Raios X

EDS – Espectroscopia de Energia Dispersiva

FRX – Fluorescência de Raios X

GEE – Gases do Efeito Estufa

GruTAm – Grupo de Tecnologias Ambientais

GST – *Global Stocktake*

L1A – Licor 1 rota aquosa

L1T – Licor 1 rota térmica

L2A – Licor 2 rota aquosa

L2T – Licor 2 rota térmica

LFA – Licor Final rota aquosa

LFT – Licor Final rota térmica

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

NDC – Contribuição nacionalmente determinada (

S1A – Sólido 1 rota aquosa

S1T – Sólido 1 rota térmica

S2A – Sólido 2 rota aquosa

S2T – Sólido 2 rota térmica

S3A – Sólido 3 rota aquosa

S3T – Sólido 3 rota térmica

TG – Análise termogravimétrica

UFMG – Universidade Federal de Minas Gerais

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	19
1.1	INTRODUÇÃO	19
1.2	OBJETIVOS	22
	Objetivo geral	22
	Objetivos específicos	22
2	CONCEITOS GERAIS E REVISÃO DA LITERATURA.....	23
2.1	AQUECIMENTO GLOBAL	23
2.2	HIDRÓXIDO DE MAGNÉSIO.....	25
2.3	SERPENTINITO.....	26
3	PARTE EXPERIMENTAL (METODOLOGIA).....	29
3.1	MATERIAIS E REAGENTES	29
3.1.1.	Rota aquosa	29
3.1.2.	Rota térmica	29
3.2	NOMENCLATURA DAS AMOSTRAS PRODUZIDAS	29
3.3	ROTA AQUOSA.....	31
3.3.1.	Definição dos parâmetros fixos de reação	31
3.3.2.	Definição do ácido	32
3.3.3.	Otimização da quantidade de ácido em laboratório	33
3.3.4.	Aumento de escala em laboratório.....	34
3.3.5.	Teste em escala piloto.....	35
3.4	ROTA TÉRMICA.....	37
3.4.1.	Definição da condição experimental ótima	37
3.4.2.	Influência dos parâmetros experimentais na eficiência da extração de magnésio.....	40
3.5	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS OBTIDOS	41
3.5.1.	Fluorescência de Raios X (FRX)	41
3.5.2.	Análise termogravimétrica (TG).....	41
3.5.3.	Difração de Raios X (DRX).....	41
3.5.4.	Microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de raios X por dispersão em energia (MEV/EDS)	42
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	43

4.1	ROTA AQUOSA.....	43
4.1.1.	Caracterização do serpentinito utilizado na rota aquosa	43
4.1.2.	Reação em laboratório (menor escala) - definição do ácido	48
4.1.3.	Reação em laboratório (menor escala) – otimização da quantidade de ácido	50
4.1.4.	Aumento da escala da reação aquosa em laboratório	56
4.1.5.	Caracterização do sólido 1A obtido na rota aquosa	60
4.1.6.	Caracterização do sólido 2A obtido na rota aquosa	65
4.1.7.	Caracterização do sólido 3A obtido na rota aquosa	69
4.1.8.	Teste em escala piloto.....	73
4.2	ROTA TÉRMICA	77
4.2.1.	Caracterização do serpentinito utilizado na rota térmica	77
4.2.2.	Definição da condição experimental ótima	82
4.2.3.	Influência dos parâmetros experimentais na eficiência da extração de magnésio.....	87
4.2.4.	Caracterização do sólido 1T obtido na rota térmica	91
4.2.5.	Caracterização do sólido 2T obtido na rota térmica	96
4.2.6.	Caracterização do sólido 3T obtido na rota térmica	100
5	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	104
	REFERÊNCIAS.....	106
	APÊNDICE A – ANÁLISES DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X DOS SÓLIDOS PRODUZIDOS NA ROTA AQUOSA	110
	APÊNDICE B – ANÁLISES DE COMPOSIÇÃO QUÍMICA OBTIDAS VIA MEV/EDS DOS SÓLIDOS PRODUZIDOS NA ROTA TÉRMICA.....	127
	APÊNDICE C – CONSTRUÇÃO DO MODELO MATEMÁTICO NO SOFTWARE DESIGN-EXPERT	128

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1 Introdução

Os gases do efeito estufa (GEE) são substâncias gasosas de ocorrência natural – e.g. dióxido de carbono, metano e óxido nitroso – que absorvem radiação infravermelha com a mesma frequência emitida em grande parte pela superfície terrestre, retendo calor na atmosfera (MANN, 2019). Esse fenômeno é conhecido como efeito estufa e é responsável por manter o planeta aquecido, possibilitando, inclusive, a manutenção da vida. Contudo, devido a ações humanas, está ocorrendo o aumento da concentração dos GEE na atmosfera, o que tem levado ao aumento da temperatura média global, que tem consequências devastadoras relacionadas a mudanças climáticas drásticas (DENCHAK, 2019).

Nesse cenário, iniciaram-se, em 1992, negociações internacionais sobre mudança de clima com a criação da Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre Mudança do Clima, que deu início às reuniões da Conferência das Partes (COP, do inglês *Conference of the Parties*), que congrega anualmente os países-parte em conferências mundiais para tomar decisões coletivas e consensuais sobre temas relacionados à mudança do clima (ADAPTACLIMA, s.d.).

A 28ª edição da Conferência do Clima, a COP28, ocorreu no ano de 2023, nos Emirados Árabes Unidos, e foi marcada pela conclusão do primeiro balanço global (GST, do inglês *Global Stocktake*) que acompanha e avalia a implementação das metas do Acordo de Paris, que incluem limitar o aumento da temperatura global em 1,5 °C até 2050 (INESC, 2022). O balanço mostrou que o progresso nos últimos 5 anos foi muito lento em todas as áreas da ação climática, deixando os governos em alerta para a necessidade de acelerar ações em prol do controle climático até 2030. Isto é, houve um apelo aos governos para tomada de decisões que corroborem para a redução significativa e imediata da emissão dos GEE (UNITED NATIONS, 2024).

A produção de óxidos/hidróxidos de magnésio está dentre os principais setores associados a emissões massivas de dióxido de carbono (CO₂), um dos principais gases de efeito estufa (DEVASAHAYAM; STREZOV, 2018). Isso porque, esses

compostos têm sido obtidos basicamente pela rota de decomposição térmica do carbonato de magnésio ou magnesita (MgCO_3), que é um processo que demanda alto consumo de energia e libera quantidades significativas de CO_2 (DEVASAHAYAM; STREZOV, 2018).

Dessa forma, com a preocupação mundial na redução da emissão dos GEE visando reduzir os impactos do aquecimento global, é interessante para indústrias de diferentes setores buscar rotas alternativas para a obtenção de compostos de magnésio por meio de rotas menos poluidoras, com menor demanda de energia e de fontes de matérias primas mais disponíveis e mais próximas dos grandes centros. Uma alternativa vantajosa para a produção desses compostos seria a prospecção de fontes de magnésio não carbonatadas como o serpentinito.

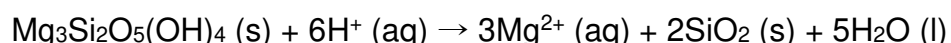
O serpentinito é uma rocha de grande disponibilidade no Brasil com reservas de aproximadamente 160 milhões de toneladas e tem o potencial para produzir MgO e Mg(OH)_2 com baixa emissão de CO_2 . Essa rocha possui fórmula simplificada geral $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ e tem teores aproximados de MgO de 32-40%. No Brasil, suas reservas lavráveis estão localizadas principalmente em Minas Gerais e Paraná (CARMIGNANO et al., 2020).

Ademais, atualmente a maior aplicação do serpentinito consiste em seu uso na construção civil e siderurgia, em que são produzidos/vendidos produtos de baixo valor agregado, como britas e agregados (CARMIGNANO et al., 2020). Nesse sentido, o Grupo de Tecnologias Ambientais (GruTAM) da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG) tem desenvolvido várias tecnologias que utilizam o serpentinito e seus rejeitos para aplicações que gerem produtos de maior valor agregado, como catalisadores, silicato de sódio e o próprio óxido/hidróxido de magnésio (DIOGO et al., 2024; DUARTE PRATES, 2022; PAZ et al., 2018).

O estudo do ataque básico ao serpentinito para a obtenção de silicato de sódio e óxido/hidróxido de magnésio desenvolvido no GruTAM resultou no depósito da patente de número BR102020025755-2. Neste estudo, De Carvalho et al. (2020) utilizaram uma rota sólida para a extração de MgO e obtenção simultânea de Na_2SiO_3 rico em sílica e magnésio a partir do serpentinito e seus rejeitos. Entretanto, a reação levou a formação de materiais com teor de MgO de até 60%, o que limita a aplicação do produto, uma vez que, para aplicações mais nobres – como aplicação em cosméticos ou na indústria farmacêutica – são desejados materiais com maiores

teores de MgO. Também se observou que, para a extração dos compostos de magnésio, a rota utilizada possuía baixo rendimento, o que comprometeria a produção em maior escala desses compostos.

Todavia, alguns estudos demonstram melhor eficiência no ataque ao serpentinito utilizando lixiviação ácida, em que se obtém um sal de magnésio solúvel e um resíduo insolúvel composto principalmente por sílica. A reação da lixiviação ácida é visualizada abaixo.



Segundo Carmignano et al. (2020) o agente lixiviante mais utilizado é o ácido clorídrico. Contudo, também existem estudos como o de Sirota et al. (2018) que descrevem a obtenção de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ cristalino a partir da reação do serpentinito com ácido nítrico à 80 °C ou o de Teir et al. (2007) que utilizou ácidos inorgânicos (HCl, H_2SO_4 e HNO_3) e ácidos orgânicos (HCOOH e CH_3COOH) em temperaturas de 30 a 70 °C para a obtenção de $\text{Mg}(\text{OH})_2$, conseguindo extrair de 3-26% de magnésio.

Portanto, neste trabalho pretende-se otimizar rotas ácidas para a extração de compostos de magnésio do serpentinito e seus resíduos, visando aumento de rendimento na extração dos compostos de magnésio, além da obtenção de sílica amorfa (SiO_2) e possíveis subprodutos que possam possuir aplicações tecnológicas de valor agregado e com baixas emissões de CO_2 .

1.2 Objetivos

Objetivo geral

Transformação de serpentinito e seus resíduos em hidróxido de magnésio de alta pureza para aplicações tecnológicas com menor pegada de carbono.

Objetivos específicos

Para o objetivo geral ser alcançado, os seguintes objetivos específicos foram delimitados:

- Síntese de hidróxido de magnésio a partir do serpentinito utilizando rotas ácidas, sendo uma aquosa e outra térmica;
- Estudo dos parâmetros reacionais como quantidade de reagentes, tempo e temperatura que influenciam na obtenção do Mg(OH)_2 ;
- Estudo dos coprodutos gerados;
- Caracterização dos materiais produzidos por diferentes técnicas físico-químicas, tais como TG, FRX, DRX e MEV/EDS;
- Aumento de escala para a produção de até 1 kg Mg(OH)_2 na rota aquosa.

2 CONCEITOS GERAIS E REVISÃO DA LITERATURA

2.1 AQUECIMENTO GLOBAL

Quando os raios solares incidem na superfície da Terra, parte da energia é refletida imediatamente de volta ao espaço e outra parte é absorvida pelos oceanos e pela superfície terrestre. Uma parcela da energia que é absorvida na Terra é irradiada de volta ao espaço, entretanto é absorvida por gases presentes na atmosfera, caracterizando o efeito estufa (WWF-Brasil, s.d.)

Esse fenômeno é natural e possibilita a vida humana na Terra, uma vez que, caso não existisse, a temperatura média do planeta seria muito baixa, apresentando valores negativos não compatíveis com a vida na superfície terrestre. Os gases que possibilitam o efeito estufa são conhecidos como gases do efeito estufa, sendo os principais o dióxido de carbono (CO_2), o gás metano (CH_4), o óxido nitroso (N_2O) e o hexafluoreto de enxofre (SF_6). Assim, é esta camada de GEE que proporciona uma temperatura média global, próxima a superfície terrestre, de 14 °C (WWF-Brasil, s.d.; MMA, s.d.a)

Em condições normais, em que há um balanço entre a energia solar incidente e a energia emitida na forma de calor pela superfície terrestre, as variações climáticas se mantêm praticamente constantes. Contudo, esse balanço pode ser alterado de diversas formas, em que uma delas se destaca: a alteração na quantidade de energia que é emitida de volta ao espaço devido a mudanças nas concentrações de GEE na atmosfera (MMA, s.d.a)

Essa alteração necessita de uma atenção especial porque está diretamente relacionada ao aumento exacerbado das emissões antrópicas dos GEE, que contribui para o aumento da espessura da camada de gases responsável pelo efeito estufa e, por conseguinte, contribui para o aumento da temperatura da atmosfera terrestre e dos oceanos, ocasionando o aquecimento global (WWF-Brasil, s.d.; MMA, s.d.a).

O aquecimento global, caracterizado pelo aumento acelerado da temperatura média global, é impulsionado desde 1800, período da Revolução Industrial, quando a humanidade passou a utilizar mais intensamente os combustíveis fósseis – como

carvão, petróleo e gás natural – liberando insustentavelmente grandes quantidades de GEE na atmosfera. Assim, este fenômeno é alarmante, pois traz diversas consequências que incluem, entre outras, secas intensas, escassez de água, aumento do nível do mar, incêndios severos, derretimento de geleiras, inundações e enchentes, tempestades catastróficas e declínio da biodiversidade (ONU BRASIL, s.d.)

Nesse cenário, iniciaram-se, em 1992, negociações internacionais sobre mudança de clima com a criação da Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre Mudança do Clima, que deu início às reuniões da Conferência das Partes (COP, do inglês *Conference of the Parties*), que congrega anualmente os países-parte em conferências mundiais para tomar decisões coletivas e consensuais sobre temas relacionados à mudança do clima (ADAPTACLIMA, s.d.).

As COPs têm como principais objetivos mitigar as emissões de GEE – deliberando metas de redução dos GEE incorporadas na legislação de cada país – aumentar a capacidade de adaptação, fortalecer a resiliência e reduzir as vulnerabilidades à mudança do clima (MMA, s.d.b).

A 27ª edição da Conferência do Clima, a COP27, ocorreu no ano de 2022, no Egito, e contou com a participação de 198 países-membros. O evento teve como foco ampliar ambição dos países para conseguir atingir a meta de limitar o aumento da temperatura global em 1,5 °C até 2050 (INESC, 2022). Durante a COP27, o ex-vice-presidente dos Estados Unidos, Al Gore, apresentou um relatório que apontava os campos de gás e petróleo e suas instalações associadas como os principais emissores de GEE, em que se pode citar como exemplos os produtores de petróleo e gás, as usinas geradoras de energia, as indústrias manufatureira e siderúrgica, dentre outros setores que contribuem expressivamente para a emissão dos GEE e intensificação do aquecimento global (MAGDY, 2022).

Todavia, na 28ª Conferência do Clima (COP28), em 2023, foi demonstrado através da apresentação de um balanço que o progresso nos últimos 5 anos foi muito lento em todas as áreas da ação climática, deixando os governos em alerta para a necessidade de acelerar ações em prol do controle climático até 2030. Isto é, houve um apelo aos governos para tomada de decisões que corroborem para a redução significativa e imediata da emissão dos GEE (PLANALTO, 2023).

A NDC brasileira – Contribuição Nacionalmente Determinada, atualizada em 2023, estabelece que o Brasil deve reduzir as suas emissões em 48% até 2025 e 53%

até 2030, em relação as emissões de 2005. Além disso, o país também se comprometeu a alcançar emissões líquidas neutras até 2050, que significa que tudo que o país ainda emitir deverá ser compensado com fontes de captura de carbono, plantio de florestas, recuperação de biomas e outras tecnologias (LUIZ, 2024).

Para ir de encontro com tais compromissos a legislação brasileira inclui leis que regulam o mercado de carbono e emissão de gases de efeito estufa, especialmente em setores industriais. Desta forma, as empresas têm buscado maneiras de implementar tecnologias que tornem seus processos menos danosos à atmosfera sem a perda de eficiência – essas tecnologias envolvem novas fontes não carbonatadas de matéria prima, processos de captura de CO₂, plantio de árvores, dentre outras.

2.2 HIDRÓXIDO DE MAGNÉSIO

O magnésio é o oitavo elemento mais abundante na Terra, correspondendo a cerca de 2% da crosta terrestre em peso. Também é o terceiro elemento mais abundante na água do mar e desempenha um papel fundamental no ciclo da vida. Ele é o elemento central da molécula de clorofila nas folhas verdes das plantas, possibilitando a fotossíntese e o desenvolvimento de toda uma cadeia alimentar (NIH, 2022; TROPEAKA, 2021).

O hidróxido de magnésio é considerado um composto ímpar por sua ação antibacteriana, natureza não tóxica e estabilidade térmica, o que lhe proporciona um variado número de aplicações (PILARSKA; KLAPISZEWSKI; JESIONOWSKI, 2017). Entre outras funções, o hidróxido de magnésio é utilizado como um agente antibacteriano, neutralizador de poluentes ácidos da água, resíduos líquidos e gases, enchimento na indústria de papel, agente neutralizante em produtos farmacêuticos, aditivo de fertilizante, precursor para a produção de óxido de magnésio e como um retardante de chamas de nova geração (PILARSKA; KLAPISZEWSKI; JESIONOWSKI, 2017).

Outra versatilidade do Mg(OH)₂ que o torna particular é a sua diversidade de formas morfológicas, que foram descritas como agulhas, tubos, fibras, plaquetas, bastonetes e até mesmo “flores” (L.L. LEBLANC, 2010). O mercado mundial de hidróxido de magnésio foi avaliado em 678,19 milhões de dólares em 2023 e possui

previsão de atingir a marca de 991,48 milhões de dólares até 2032, com uma taxa de crescimento anual composta de 4,31% (CAGR, do inglês *Compound Annual Growth Rate*) (STRAITS RESEARCH, 2023) (Figura 1).

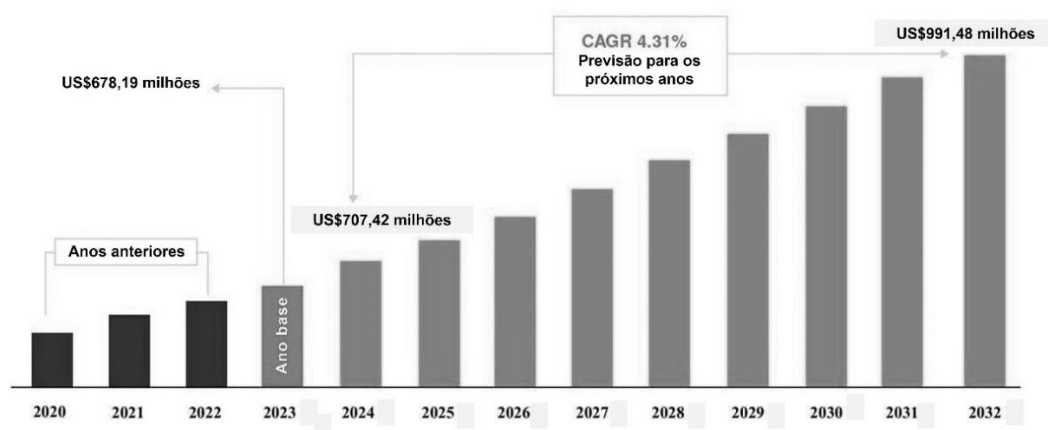


Figura 1 - Visão geral do mercado mundial de $Mg(OH)_2$ entre os anos de 2020-2023, com previsão até o ano de 2032. Adaptado de (STRAITS RESEARCH, 2023).

Segundo a Straits Research (2023), uma das organizações de Pesquisa de Mercado Global e Inteligência de Mercado mais bem avaliadas internacionalmente, as aplicações que se destacam no consumo de $Mg(OH)_2$ mundialmente são o uso para tratamento de água, indústria farmacêutica, aplicação como retardante de chamas, indústria química e aditivos de combustíveis.

2.3 SERPENTINITO

O serpentinito é uma rocha pertencente ao grupo das serpentinas, formada a partir da hidratação de minerais primários ricos em magnésio (e.g. olivina, ortopiroxênio e clinopiroxênio) a temperaturas relativamente baixas (EVANS; HATTORI; BARONNET, 2013)

Essa rocha possui teores aproximados de 32-40% de MgO e 35-40% de SiO_2 , apresentando fórmula simplificada geral $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$. Em sua composição estão presentes os minerais lizardita e antigorita, podendo conter também crisotila, talco e

alguns óxidos de ferro, como a magnetita (EVANS; HATTORI; BARONNET, 2013; GILBERTO COSTA; SANTOS CAMPELLO, s.d.).

A lizardita, antigorita e crisotila possuem a mesma composição química, diferindo apenas em sua apresentação mineralógica – a crisotila possui partículas fibrosas, a antigorita partículas lamelares e a lizardita partículas alongadas, como apresentado na Figura 2.

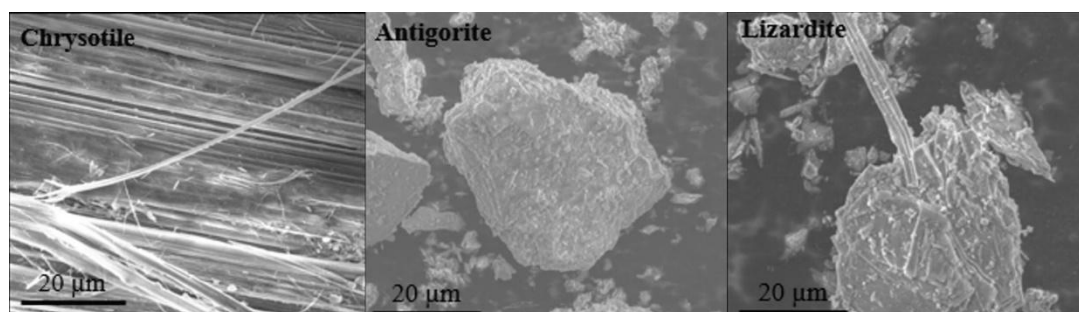


Figura 2 - Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) de partículas de crisotila, antigorita e lizardita, respectivamente. Adaptado de (CARMIGNANO et al., 2020).

O serpentinito é encontrado mundialmente, contabilizando reservas de centenas de milhares de toneladas. No Brasil, suas reservas possuem aproximadamente 160 milhões de toneladas e estão distribuídas principalmente nos estados do Paraná e Minas Gerais (CARMIGNANO et al., 2020). Em Minas Gerais, uma importante reserva lavrável de serpentinito é explorada pela empresa Pedras Congonhas, que divulgou em seu site um portfólio que atende as áreas de agricultura, siderurgia e construção civil (PEDRAS CONGONHAS, s.d.).

As aplicações do serpentinito incluem seu uso na construção civil e na produção de cerâmica, principalmente por suas propriedades mecânicas e sua cor verde escura. Também é utilizado na agricultura como fonte de sílica, magnésio e macronutrientes ou utilizado para produção de fertilizantes, agente de fluxo na produção de aço, aditivo, enchimento para polímeros, adsorção de metais e de orgânicos, precursor na produção de catalisadores, entre outras (CARMIGNANO et al., 2020; GILBERTO COSTA; SANTOS CAMPELLO, s.d.).

Outra aplicação do serpentinito que vem ganhando destaque é sua utilização para o sequestro de CO₂, por meio de adsorção, em um processo denominado carbonatação mineral, que se mostra interessante pois define um novo caminho que

corroborar para a diminuição dos níveis de CO₂ presentes na atmosfera. (ALVES et al., 2013; DICHICCO et al., 2015).

Embora possua diversas aplicações, a área de maior atuação do serpentinito consiste em seu uso na construção civil e siderurgia, em que são produzidos/vendidos produtos de baixo valor agregado, como britas e agregados (CARMIGNANO et al., 2020). Dessa forma, o serpentinito se tornou um valioso objeto de pesquisas voltadas para a inovação e desenvolvimento de novos produtos de elevado valor agregado provenientes de matérias primas altamente disponíveis, como é o caso.

O ataque ácido ao serpentinito é amplamente explorado na literatura para obtenção de compostos de ferro, magnésio e sílica amorfa (CARMIGNANO et al., 2020). Teir et al. (2007) estudaram o ataque ácido ao serpentinito para a extração de ferro e magnésio utilizando ácidos orgânicos e inorgânicos. Seu trabalho concluiu que os ácidos inorgânicos possuem melhor capacidade de ataque à rocha e destacou que a magnetita presente na rocha foi mais complexa de ser extraída que outros minerais, como a lizardita.

Sirota et al. (2018) descrevem a obtenção de nano-pó cristalino de hidróxido de magnésio a partir do ataque ácido ao serpentinito obtido na Rússia. A rota descrita utilizou ácido nítrico sob aquecimento para a obtenção de uma solução contendo magnésio, seguida da precipitação de Mg(OH)₂ utilizando-se hidróxido de amônio.

Já Yalçın Çakan et al. (2022) desenvolveram uma rota de extração ácida no serpentinito visando a obtenção de sílica amorfa de alta pureza e sulfato de magnésio. Além disso, em um estudo posterior de análise de mercado, concluíram que a rota desenvolvida, se aplicada industrialmente, demoraria 4,8 anos para gerar retorno financeiro do investimento utilizado na instalação (Çakan & Gönen, 2024).

O ataque básico ao serpentinito também é descrito na literatura, especialmente para a obtenção de silicato de sódio e óxido de magnésio (PRATES, 2022). Além disso, outra aplicação explorada para o serpentinito é o seu uso como precursor para a obtenção de compostos de magnésio que serão utilizados na captura de CO₂, em um processo denominado carbonatação mineral (ZEVENHOVEN et al., 2013, 2016).

3 PARTE EXPERIMENTAL (METODOLOGIA)

3.1 Materiais e reagentes

3.1.1. Rota aquosa

Os seguintes reagentes foram utilizados no desenvolvimento experimental da rota de extração aquosa: Ácido Sulfúrico 98% P.A. (Dinâmica, Sigma-Aldrich e Hanaoka), Ácido Clorídrico 37% P.A (Fmaia) e Hidróxido de Sódio micro perolado P.A. (Neon). O serpentinito de partida foi o serpentinito fornecido pela empresa Pedras Congonhas.

3.1.2. Rota térmica

Para o desenvolvimento experimental da rota térmica, foram utilizados os seguintes reagentes: Sulfato de Amônio P.A. (Sigma-Aldrich), Hidróxido de Amônio (25% em água, VWR) e Hidróxido de Sódio em pérolas P.A. (Fisher Scientific). O serpentinito de partida foi o serpentinito fornecido pela empresa Pedras Congonhas.

3.2 Nomenclatura das amostras produzidas

De forma geral, tanto a rota aquosa quanto a térmica podem ser esquematizadas como mostrado na Figura 3 – sendo divididas em 3 etapas principais, caracterizadas pela obtenção dos sólidos 1, 2 e 3.

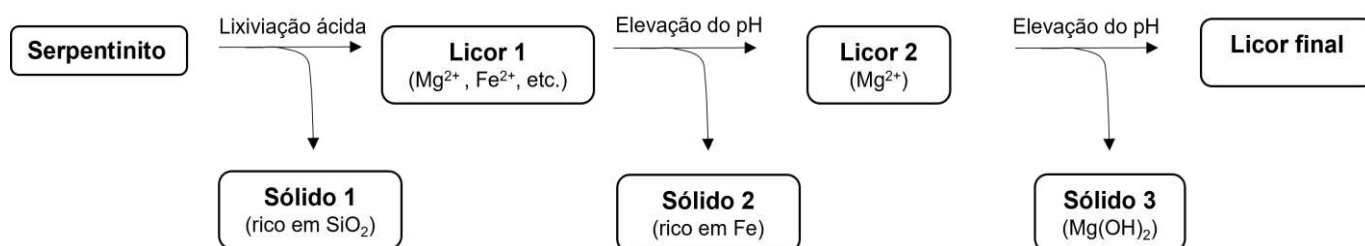


Figura 3 - Esquema de lixiviação ácida do serpentinito com obtenção de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ao final.

Primeiramente o serpentinito é submetido a lixiviação ácida aquosa ou térmica. Em seguida, de forma simplificada, obtém-se um sólido não reagido – denominado sólido 1 – e um licor constituído pelos íons dos metais que foram extraídos da rocha, como íons Mg^{2+} e Fe^{2+} , denominado licor 1.

Após a filtração do sólido 1, o pH do licor 1 é elevado para pH 8,5 e ocorre a precipitação de um sólido denominado sólido 2, rico em ferro. A partir da filtração do sólido 2 obtém-se o licor 2, rico em íons de magnésio. Por fim, o pH do licor 2 é elevado até o pH de precipitação do magnésio (pH ~12,5) para a precipitação do sólido 3, constituído majoritariamente por hidróxido de magnésio. O licor resultante da filtração do sólido 3 é denominado licor final.

Como neste trabalho foram desenvolvidas 2 rotas distintas (aquosa e térmica), para a diferenciação dos sólidos e licores gerados em cada rota, adotou-se a nomenclatura apresentada na Tabela 1.

Tabela 1 - Nomenclatura utilizada para os compostos gerados ao longo deste trabalho

Rota de extração	Sólido	Licor
Aquosa	Sólido 1A (S1A)	Licor 1A (L1A)
	Sólido 2A (S2A)	Licor 2A (L2A)
	Sólido 3A (S3A)	Licor final A (LFA)
Térmica	Sólido 1T (S1T)	Licor 1T (L1T)
	Sólido 2T (S2T)	Licor 2T (L2T)
	Sólido 2T (S2T)	Licor final T (LFT)

3.3 Rota aquosa

3.3.1. Definição dos parâmetros fixos de reação

A rota aquosa foi otimizada nos laboratórios do Grupo de Tecnologias Ambientais da UFMG (GruTAm/UFMG). Para esta rota, seguiu-se as metodologias descritas pelos autores Teir et al. (2007) e Vieira et al. (2022) que consistem em rotas ácidas aquosas para extração de magnésio e ferro do serpentinito. Em ambos os trabalhos a condição que levou a maior porcentagem de extração de magnésio foi à 70 °C por 2 h. Ademais, a metodologia estudada por Teir et. al (2007) testou ácidos orgânicos e inorgânicos, concluindo que os que apresentaram melhor desempenho na extração de magnésio foram os ácidos sulfúrico (H₂SO₄) e clorídrico (HCl), portanto, selecionados para este trabalho.

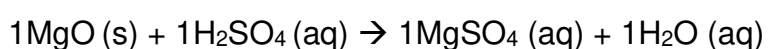
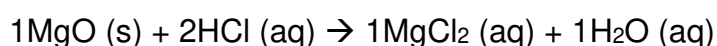
Também foi definido que para as etapas de precipitação de sólidos por meio da elevação de pH seria utilizada a base hidróxido de sódio (NaOH), devido à sua alta disponibilidade em laboratório e baixo preço de mercado comparado as demais bases (e.g. hidróxido de potássio, hidróxido de amônio). Assim, na Tabela 2 podem ser visualizados os parâmetros fixos da reação aquosa.

Tabela 2 - Parâmetros fixos definidos para a reação de extração ácida aquosa

Parâmetro	Valor
Temperatura	70 °C
Tempo	2 h
Agente lixiviante	H ₂ SO ₄ e HCl
Base	NaOH

3.3.2. Definição do ácido

A massa de partida do serpentinito para os primeiros testes foi de 40,0 g e a quantidade de água 200,0 mL. Considerando que no serpentinito há uma porcentagem de MgO analisada por FRX, as quantidades de ácido sulfúrico e clorídrico testadas foram definidas segundo as reações:



Nota-se que a estequiometria para a solubilização do magnésio presente no serpentinito ao utilizado o ácido clorídrico é 1:2 mol e para o ácido sulfúrico 1:1 mol. Desta forma, os testes foram realizados na quantidade estequiométrica e em quantidades de ácido abaixo e acima da quantidade estequiométrica, como apresentado na Tabela 3.

Tabela 3 - Quantidades de ácido clorídrico e sulfúrico definidas para serem testadas na extração aquosa de magnésio do serpentinito

Ácido	Teste	Volume (mL)	Relação estequiométrica (%)
Ácido Clorídrico	1C	87,00	27% de excesso
	2C	70,00	Quantidade estequiométrica
	3C	52,00	77% da quantidade estequiométrica
Ácido Sulfúrico	1S	28,00	27% de excesso
	2S	22,00	Quantidade estequiométrica
	3S	17,00	77% da quantidade estequiométrica

A reação foi processada a 70 °C sob agitação magnética vigorosa em um balão de fundo redondo acoplado a um sistema de refluxo e, após a lixiviação, o S1A foi filtrado e lavado. Em seguida, o pH do L1A (filtrado) foi elevado para 8,5 com uma solução de NaOH 10 mol.L⁻¹, em que ocorreu a precipitação do S2A. Após a filtração do S2A, o pH do L2A foi elevado para 12,5 com a solução de NaOH 10 mol.L⁻¹ possibilitando a precipitação do S3A.

Todos os sólidos foram filtrados à vácuo e secos a 80 °C em forno estufa por 12 h. Posteriormente, os sólidos gerados foram analisados por Fluorescência de Raios X (FRX) no laboratório da empresa Pedras Congonhas e, a partir dos resultados obtidos, as eficiências das reações foram calculadas em termos de extração de magnésio, segundo Equação 1 abaixo:

$$\text{Eficiência na extração de Mg (\%)} = \left(1 - \frac{(\text{massa S1} \times \% \text{MgO no S1})}{\text{massa inicial serp.} \times \% \text{MgO no serp.}}\right) \times 100 \quad \text{Equação 1}$$

*S1: sólido 1 (para rota aquosa, S1A; para a rota térmica, S1T)

*Serp.: serpentinito

Em posse dos valores de eficiência na extração de magnésio, o ácido e condição inicial para o desenvolvimento da rota aquosa foram definidos.

3.3.3. Otimização da quantidade de ácido em laboratório

Após a definição do ácido, foi realizada uma nova tentativa de otimização dos insumos, em que a quantidade de ácido foi reduzida em 40% do volume selecionado previamente e a quantidade de água foi reduzida em de 75% – sendo a nova condição descrita na Tabela 4 e processada a 70 °C por 2 h sob agitação constante.

Tabela 4 - Condição de síntese testada anteriormente vs nova condição com otimização da quantidade de ácido em laboratório

Insumo	Condição anterior	Nova condição
Serpentinito	40,0 g	40,0 g
H ₂ SO ₄	28,0 mL	17,0 mL
Água	200,0 mL	50,0 mL

As precipitações dos sólidos S2A e S3A foram realizadas de acordo com o procedimento descrito no item 3.3.2. e todos os sólidos obtidos foram filtrados à vácuo, lavados e analisados por FRX. O balanço de massas foi calculado e, novamente, utilizou-se a eficiência na extração de Mg descrita na Equação 1 para avaliar a condição testada.

Para esta reação foi realizado o balanço de massas e, além da eficiência na extração de Mg, outros parâmetros foram calculados, sendo eles: eficiência da dissolução e eficiência na recuperação de Mg como Mg(OH)₂ – as equações utilizadas para o cálculo dos demais parâmetros são descritas abaixo (Equações 2 e 3).

Equação 2:

$$\text{Eficiência de dissolução ácida (\%)} = \left(1 - \frac{(\text{massa S1})}{\text{massa inicial serp.}} \right) \times 100$$

Equação 3:

$$\text{Eficiência na recuperação de Mg como Mg(OH)}_2 = \left(1 - \frac{(\text{massa S3} \times \% \text{MgO no S3})}{\text{massa inicial serp.} \times \% \text{MgO no serp.}} \right) \times 100$$

3.3.4. Aumento de escala em laboratório

Nesta etapa, a escala da reação foi aumentada considerando a massa de partida do serpentinito de 500,0 g – 12,5 vezes maior que a reação anterior. Para tal, passou-se a utilizar como reator um béquer de 2,0 L de volume sob chapa de

aquecimento a 70 °C e agitação mecânica vigorosa por 2 h. A quantidade de cada insumo utilizada no aumento de escala pode ser visualizada na Tabela 5. Ao final da reação, os sólidos S2A e S3A foram precipitados com uma solução de NaOH 10 mol.L⁻¹. Todos os sólidos foram filtrados, lavados e secos em forno estufa a 80 °C.

Tabela 5 - Condição de síntese aquosa considerando aumento de escala realizado em laboratório

Insumo	Quantidade
Serpentinito	500,0 g
Ácido Sulfúrico	213,0 mL
Água	625,0 mL

Novamente, as eficiências na extração de Mg, na dissolução e na recuperação de Mg como Mg(OH)₂ foram calculadas segundo as Equações 1, 2 e 3, considerando os resultados de FRX dos sólidos gerados. Em seguida, os resultados foram comparados com aqueles obtidos em escala menor para avaliação do efeito do aumento de escala na extração de magnésio. Por fim, para esta reação também foi realizado o balanço de massas, bem como a caracterização completa dos sólidos gerados (FRX, DRX, TG e MEV-EDS).

3.3.5. Teste em escala piloto

Nas instalações da mineradora Pedras Congonhas foi construída uma planta piloto com um reator encamisado de vidro de capacidade de 5 L – este reator possui controle interno de temperatura, fundo cônico, agitador mecânico em teflon e entradas que permitem a inserção de eletrodos para acompanhamento de pH e adição controlada de reagentes utilizando-se dosadores. O reator descrito pode ser visualizado na Figura 4.



Figura 4 – Reator instalado na empresa Pedras Congonhas – reator vazio.

Assim, baseado nas condições definidas a partir do teste descrito na sessão 3.3.3., foi realizado um teste de escalonamento utilizando o reator da Pedras Congonhas em sua capacidade máxima de volume. A temperatura utilizada foi de 70 °C e a reação foi processada por 2 h sob agitação vigorosa. As quantidades dos insumos utilizados para o teste são visualizadas na Tabela 6.

Tabela 6 - Quantidade de insumos utilizados no teste em escala piloto (rota aquosa)

Insumo	Quantidade
Serpentinito	2,00 kg
H ₂ SO ₄	0,85 L
Água	2,50 L

Os materiais S2A e S3A foram precipitados com uma solução de NaOH 10 mol.L⁻¹ em pH 8,5 e 12,5, respectivamente. Todos os sólidos obtidos nesta reação (S1A, S2A e S3A) foram filtrados, lavados, secos em forno estufa a 80 °C e analisados

por FRX. Por fim, as eficiências na extração do magnésio, na dissolução e na recuperação de magnésio como $\text{Mg}(\text{OH})_2$ foram calculados (Equações 1, 2 e 3) – os resultados das eficiências foram comparados aos resultados obtidos em laboratório anteriormente.

3.4 Rota térmica

3.4.1. Definição da condição experimental ótima

Os experimentos da rota térmica foram realizados na Universidade de Åbo, em Turku, na Finlândia. Essa rota é descrita como a primeira etapa do processo denominado *ÅA Route*, desenvolvido pelo grupo de pesquisa do Professor Ron Zevenhoven, na Finlândia, com o objetivo de extrair magnésio do serpentinito para a realização de captura de CO_2 – nesta primeira etapa da *ÅA Route* ocorre a extração térmica do magnésio do serpentinito por meio de uma reação sólido-sólido utilizando sulfato de amônio $((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ou AS) como agente lixiviante (ZEVENHOVEN et al., 2013). Como bases para a precipitação dos sólidos S2T e S3T utilizaram-se hidróxido de amônio (NH_4OH) e hidróxido de sódio (NaOH), respectivamente. Os parâmetros experimentais testados para a rota térmica neste trabalho são vistos na Tabela 7.

Tabela 7 - Parâmetros definidos para testes da reação de extração ácida térmica

Parâmetro	Valor
Temperatura	390, 415 e 440 °C
Tempo	30, 45 e 60 min
Agente lixiviante	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
Excesso do agente lixiviante	5, 15 e 25%
Base para precipitação S2T	NH_4OH
Base para precipitação S3T	NaOH

Como na reação térmica os parâmetros temperatura, tempo e excesso de agente lixiviante foram variados em 3 níveis cada, um planejamento fatorial de terceiro grau foi aplicado, resultando em 9 experimentos (e.g. DUNN, 2023). A relação dos parâmetros utilizados em cada experimento é visualizada na Tabela 8.

Tabela 8 - Parâmetros de síntese utilizados nos experimentos realizados no reator de vidro com forno rotativo

Experimento	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Excesso de (NH₄)₂SO₄ (%)
RK1	440	60	5
RK2	440	45	25
RK3	440	30	15
RK4	415	60	15
RK5	415	45	5
RK6	415	30	25
RK7	390	60	25
RK8	390	45	15
RK9	390	30	5

Os experimentos foram divididos em duas partes: extração térmica e remoção dos sólidos. A extração térmica foi realizada em um reator de vidro de forno rotativo, onde o sulfato de amônio ((NH₄)₂SO₄) foi misturado com o serpentinito para a extração do magnésio. A quantidade inicial de serpentinito foi de 25,0 g para todos os experimentos; tamanho de partícula do serpentinito de <63 µm; velocidade de rotação constante; fluxo de nitrogênio (N₂) de 2 L/min. O forno rotativo e reator de vidro utilizados nos experimentos pode ser visualizado nas Figuras 5 e 6.



Figura 5 - Forno rotativo com reator de vidro utilizados nos experimentos da rota térmica.

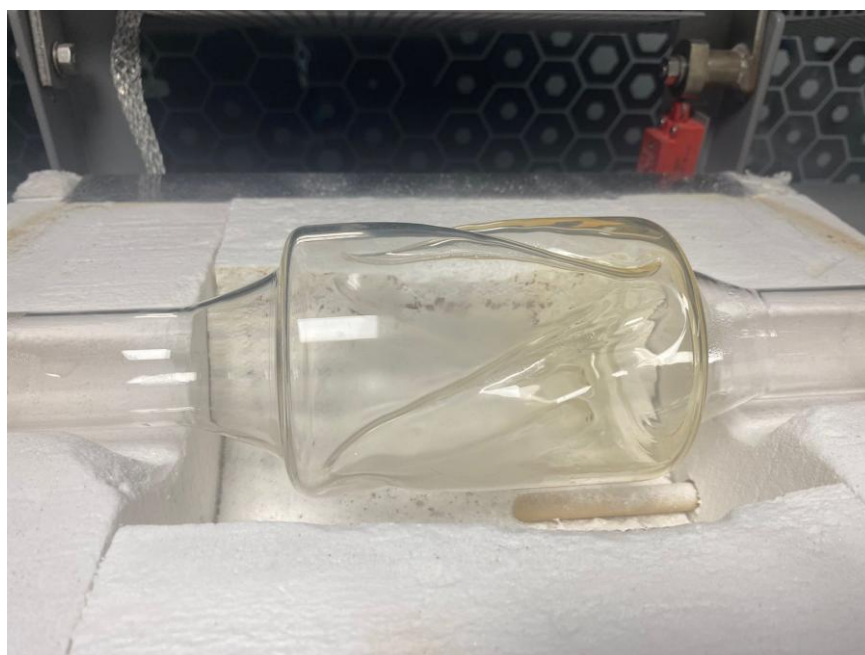


Figura 6 - Reator de vidro utilizado nos experimentos da rota térmica.

Após a extração térmica, os sólidos foram removidos do forno rotativo com 400,0 mL água e a solução formada foi colocada sob agitação a 50 °C durante 1 h. Em seguida, a solução foi filtrada à vácuo para separar o sólido não reagido do licor. O sólido foi lavado e, finalmente, seco em um forno estufa a 80 °C por

aproximadamente 12 h. A precipitação dos S2T gerados foi realizada utilizando uma solução concentrada de NH_4OH e os S3T foram precipitados utilizando-se NaOH sólido perolado.

De forma semelhante à rota aquosa, na rota térmica as eficiências das reações foram calculadas de acordo com as eficiências na extração de magnésio, comparando-se o material de partida e o sólido após cada reação (S1T) segundo a Equação 1. Contudo, as análises dos sólidos, neste caso, foram realizadas por meio de medidas MEV/EDS – disponível na infraestrutura da Universidade de Åbo.

Utilizando-se o cálculo das eficiências na extração de magnésio, a melhor condição de síntese para a rota térmica foi definida e, para esta condição, foi realizado o balanço de massas, o cálculo das eficiências na dissolução, extração de magnésio e recuperação de magnésio como $\text{Mg}(\text{OH})_2$, além da caracterização completa dos sólidos gerados.

3.4.2. Influência dos parâmetros experimentais na eficiência da extração de magnésio

Para uma discussão mais detalhada sobre a influência da temperatura, tempo de reação e excesso de agente lixiviante na rota térmica, alguns experimentos adicionais foram realizados – suas condições experimentais podem ser visualizadas no Apêndice C. Em seguida, utilizando-se os dados experimentais de todos os experimentos realizados na rota térmica e suas respectivas eficiências na extração de magnésio, foi construído um modelo estatístico utilizando-se o *software* Design-Expert – este programa é um pacote de *software* contido na Start Ease Inc. que é especificamente direcionado à realização de planejamento de experimentos, oferecendo, dentre outras ferramentas, a otimização de resultados.

3.5 Caracterização dos materiais obtidos

3.5.1. Fluorescência de Raios X (FRX)

As análises de Fluorescência de Raios X por energia dispersiva foram realizadas no laboratório de qualidade da mineradora Pedras Congonhas em um equipamento Shimadzu modelo EDX-720 e as amostras foram preparadas segundo procedimento interno da empresa.

3.5.2. Análise termogravimétrica (TG)

As curvas termogravimétricas foram obtidas em um equipamento Shimadzu Simultaneous TGA/DTA Analyzer DTG-60H, no laboratório do Grupo de Tecnologias Ambientais (GruTAm), do Departamento de Química – UFMG. As análises foram feitas em um cadinho de alumina e as seguintes programações do forno foram utilizadas: razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C.min}^{-1}$, partindo da temperatura ambiente até $900\text{ }^{\circ}\text{C}$, em atmosfera de ar sintético com fluxo de 50 mL.min^{-1} . As massas de amostras medidas foram entre 1 e 5 mg.

3.5.3. Difração de Raios X (DRX)

As medidas de Difração de Raios X (DRX) foram realizadas na Escola de Engenharia de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais em um difratômetro Philips-PANalytical modelo PW3710. As medidas foram feitas utilizando radiação $\text{CrK}\alpha$ e um monocromador de grafite, faixa 3 a $90\text{ }2\theta/^{\circ}$, passo $0,02^{\circ}\text{ }2\theta$ tempo por contagem 3 seg. Os difratogramas foram analisados e os picos característicos identificados utilizando o programa *Search Match*.

3.5.4. Microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de raios X por dispersão em energia (MEV/EDS)

A morfologia e a composição química dos sólidos foram estudadas com as imagens obtidas de Microscopia Eletrônica de varredura com Espectroscopia por Energia Dispersiva (MEV-EDS). As amostras foram preparadas segundo rotina interna do Centro de Microscopia da UFMG e as análises foram conduzidas em um microscópio eletrônico feixe duplo – FEI. Quanta 200 3D FEG. As análises de MEV/EDS realizadas na Universidade de Åbo foram conduzidas em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) LEO 1530 Gemini acoplado ao Thermo Scientific UltraDry Silicon Drift Detector (SDD, detector de raios X).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Rota aquosa

4.1.1. Caracterização do serpentinito utilizado na rota aquosa

A rocha serpentinito utilizada no desenvolvimento da rota aquosa apresentou uma composição química, por análise de Fluorescência de Raios X (FRX), de 42,85% de MgO, 40,78% de SiO₂ e 10,97% de Fe₂O₃, com pequenas concentrações de outros metais como Al, Ca, Ni e Mn, como apresentado na Tabela 9.

Tabela 9 - Análise por FRX do serpentinito utilizado na rota aquosa

Composto	Teor (%)
MgO	42,85
SiO ₂	40,78
Fe ₂ O ₃	10,97
Al ₂ O ₃	2,60
Cr ₂ O ₃	1,32
CaO	1,01
NiO	0,27
MnO	0,12
SO ₃	0,08

O serpentinito também foi analisado por Difração de Raios X (DRX) para identificação das fases minerais presentes. O difratograma de raios X obtido é visualizado na Figura 7.

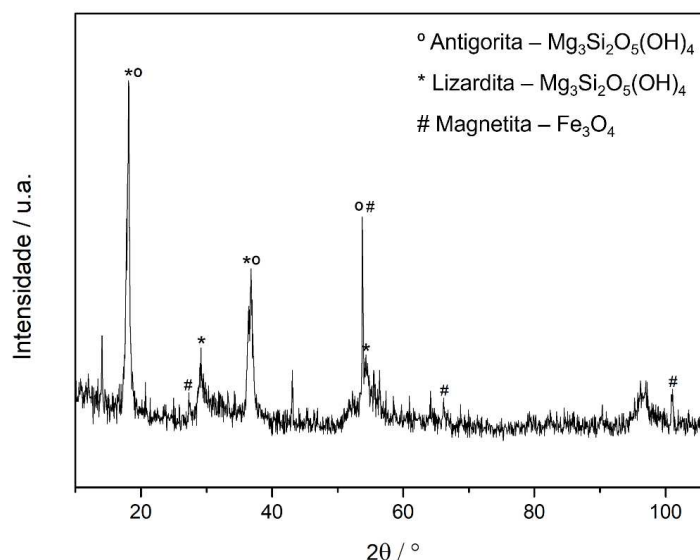


Figura 7 - Difratoograma de raios X do serpentinito utilizado na rota aquosa.

No difratograma de raios X acima foram observados picos característicos das fases antigorita – $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ (JCDPS 52-1573), lizardita – $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ (JCDPS 50-1625) e magnetita - Fe_3O_4 (JCDPS 89-2355). A antigorita e lizardita são as fases minerais que caracterizam o serpentinito e a magnetita é um mineral acessório comumente encontrado em rochas metamórficas como o serpentinito (CARMIGNANO et al., 2020; EVANS; HATTORI; BARONNET, 2013).

O comportamento térmico do serpentinito também foi analisado e a curva termogravimétrica obtida (Figura 8) mostrou uma perda de massa de aproximadamente 11% entre as temperaturas 520 °C e 760 °C, atribuída à desidroxilação dos minerais constituintes dessa rocha, com uma perda de massa de água em decorrência da formação de novas fases de silicatos de magnésio não hidratados (HRSAK; SUČIK, 2017).

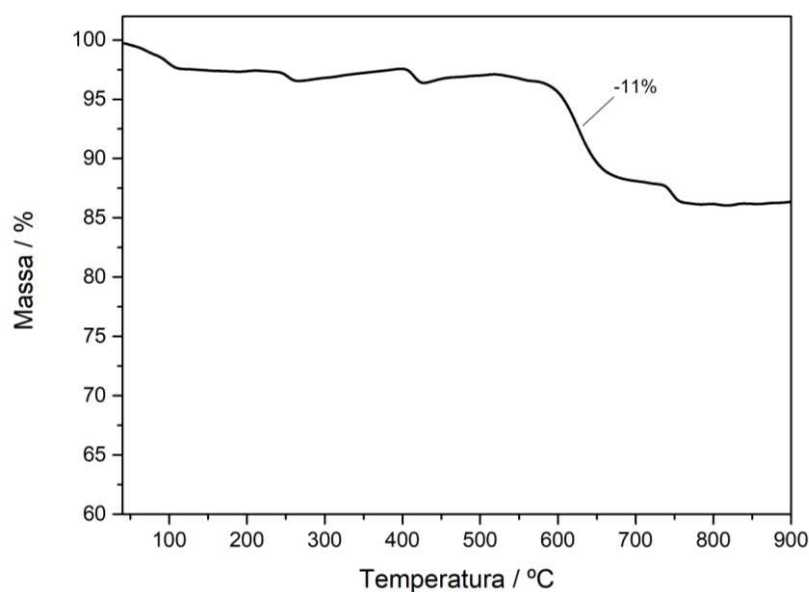


Figura 8 - Curva termogravimétrica do serpentinito utilizado na rota aquosa.

Na Figura 9 são apresentadas as imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do serpentinito. Observou-se grande heterogeneidade nas partículas da amostra de serpentinito analisado, em que foram observadas partículas com tamanhos na ordem de milímetros e micrometros, demonstrando que o serpentinito era composto por partículas de grande variedade de tamanhos. Além das imagens de MEV também foi realizado o mapeamento dos elementos presentes no serpentinito por Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS) que indicou a presença de, principalmente, magnésio, silício, oxigênio e ferro como visto na Figura 10 – elementos tipicamente encontrados em serpentinito (EVANS; HATTORI; BARONNET, 2013).

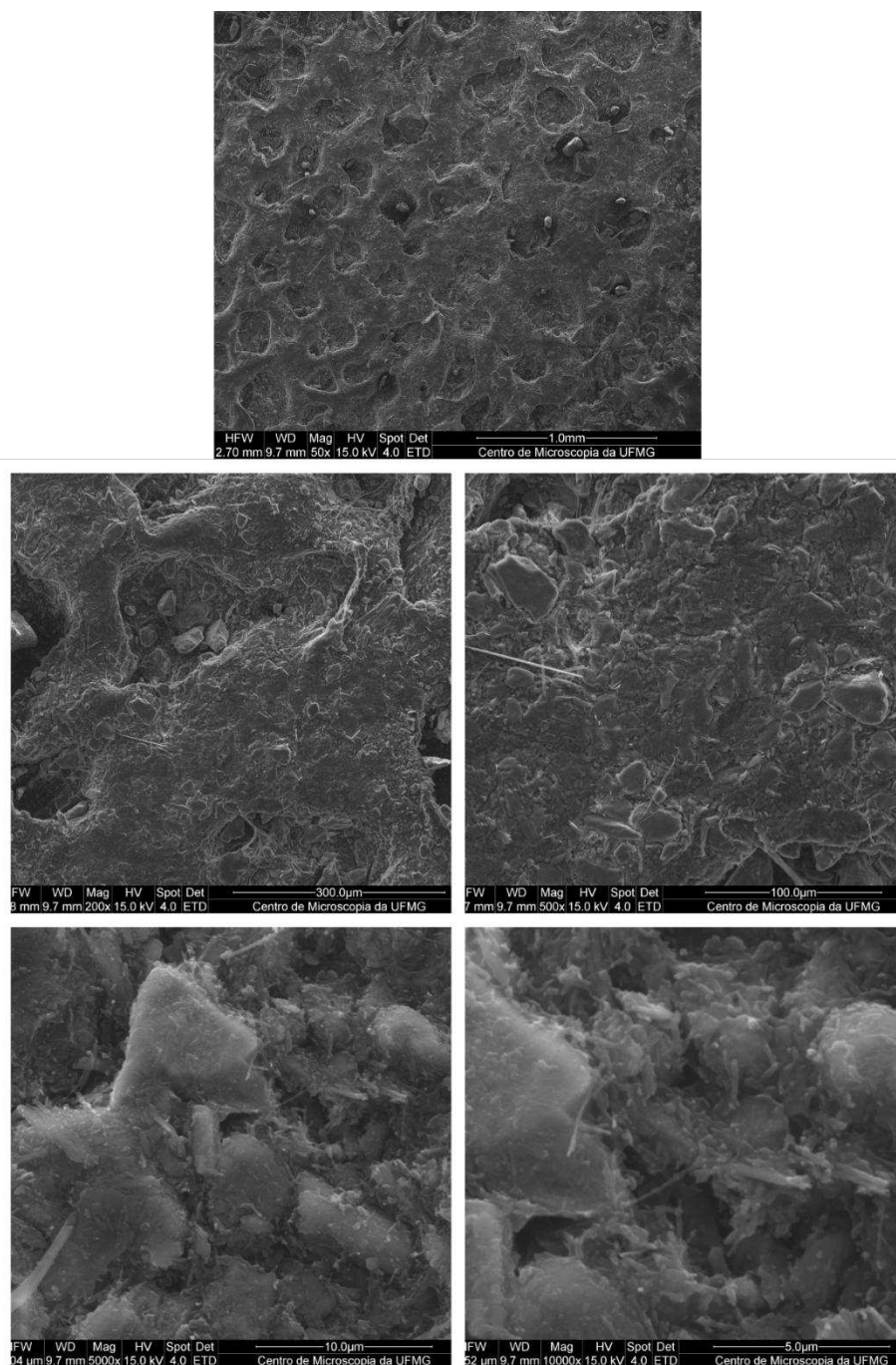


Figura 9 – Imagens de MEV com diferentes ampliações (1 mm a 5 μm) do serpentinito utilizado na rota aquosa.

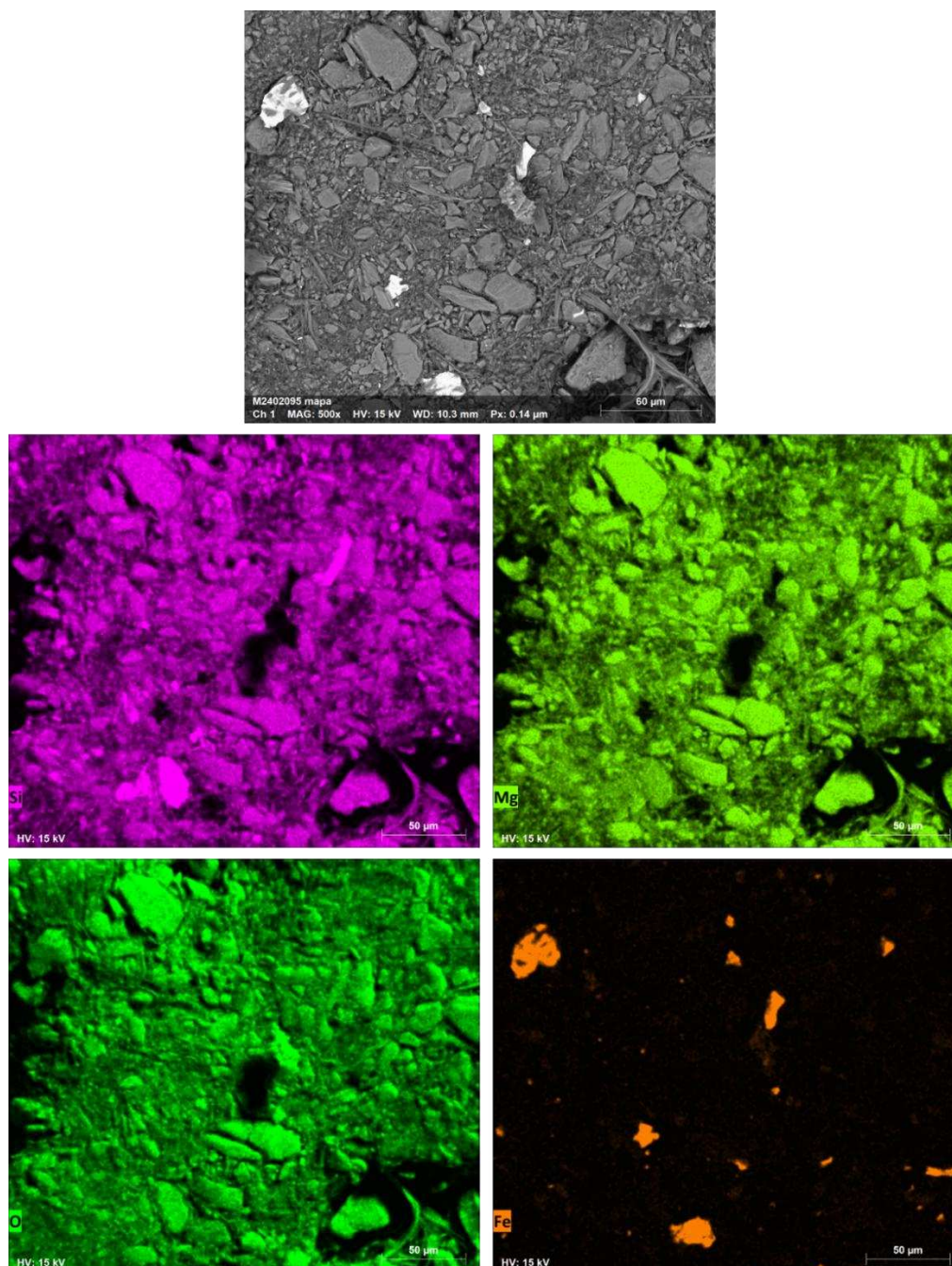


Figura 10 – Imagens MEV e mapeamento de elementos por EDS do serpentinito utilizado na rota aquosa.

Na rota aquosa, o serpentinito foi submetido a lixiviação ácida que gerou um sólido não reagido (S1A) e um licor constituído pelos íons dos metais que foram extraídos da rocha (L1A). Na segunda etapa da rota, o L1A teve seu pH elevado para pH 8,5, resultando no sólido S2A – rico em ferro – e no licor L2A rico em íons de

magnésio. Por fim, o pH do L2A foi elevado para pH 12,5 ocasionando a precipitação do S3A, formado majoritariamente por $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (Vide esquema na Figura 3).

Ademais, o principal parâmetro utilizado para avaliar as sínteses desenvolvidas neste trabalho foi a eficiência na extração de magnésio, em que foi comparada a quantidade de magnésio contida no serpentinito antes da reação e a quantidade de magnésio contida no sólido após a reação (rota aquosa: sólido 1A). Essa comparação possibilitou estimar a quantidade de magnésio que foi extraída do serpentinito durante a reação, possibilitando o cálculo da eficiência na extração desse metal, como descrito na Equação 1, encontrada na metodologia.

4.1.2. Reação em laboratório (menor escala) - definição do ácido

O sistema de reação utilizado nas etapas de definição do ácido e otimização da reação em menor escala em laboratório pode ser visualizado na Figura 11.



Figura 11 - Sistema de reação para extração ácida aquosa em laboratório em menor escala.

Massa de partida de serpentinito: 40 g.

Neste primeiro momento, foram realizados testes com os ácidos clorídrico e sulfúrico seguindo as quantidades apresentadas na Tabela 10 – a quantidade de água foi fixada em 200 mL para cada teste.

Tabela 10 - Quantidades de ácido clorídrico e sulfúrico utilizadas nos testes para a definição do ácido a ser utilizado.

Ácido	Teste	Volume (mL)
Ácido Clorídrico	1C	87,00
	2C	70,00
	3C	52,00
Ácido Sulfúrico	1S	28,00
	2S	22,00
	3S	17,00

Na Figura 12 estão contidos os valores de eficiência na extração de magnésio dos 6 testes realizados para a definição de qual ácido seria utilizado no desenvolvimento da rota aquosa – 3 testes utilizando ácido sulfúrico (1S, 2S e 3S) e 3 utilizando ácido clorídrico (1C, 2C e 3C).

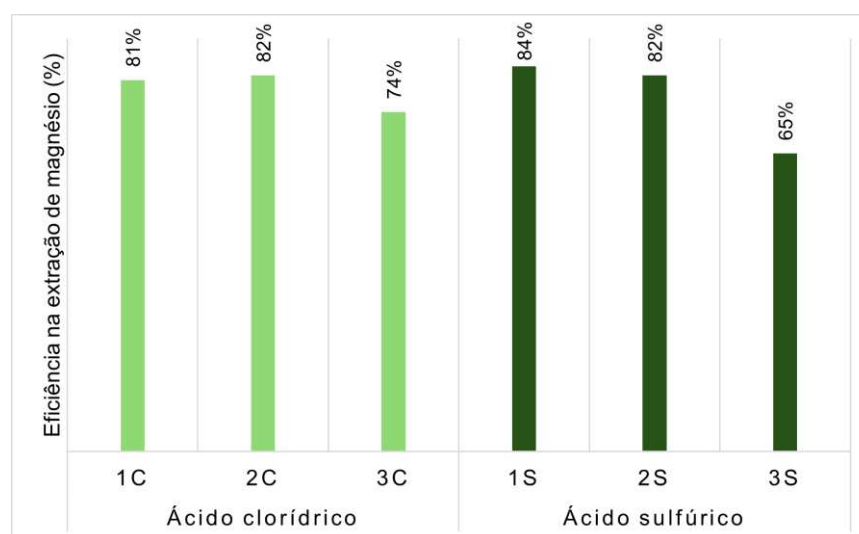


Figura 12 – Valores de eficiência na extração de magnésio do serpentinito das reações utilizando os ácidos clorídrico e sulfúrico.

Embora observe-se a melhor performance do ácido sulfúrico em relação ao clorídrico na maioria dos testes, nota-se que os valores de eficiência se mantiveram parecidos em relação aos dois ácidos. Ademais, para ambos os ácidos, notou-se que, quando a quantidade de ácido foi reduzida, o rendimento da reação também foi reduzido.

Outro ponto a ser considerado é que a quantidade da solução de ácido clorídrico necessária para reação foi consideravelmente maior que a quantidade da solução de ácido sulfúrico (cerca de 3x mais de HCl em relação ao H₂SO₄), isso se deve a menor concentração do reagente HCl P.A. (37%) em relação ao reagente H₂SO₄ P.A. (98%). Por último, também é interessante destacar que o ácido clorídrico é mais agressivo à infraestrutura das plantas industriais, provocando maior corrosão e proporcionando menor vida útil a equipamentos e tubulações, além de possuir maior valor de custo em relação ao ácido sulfúrico (INTRATEC, s.d.a; INTRATEC, s.d.b; RESINTECH, s.d.)

Dito isto, como a diferença de desempenho dos ácidos na extração do magnésio não foi significativa, o ácido sulfúrico foi selecionado, considerando que além de provocar menor corrosão, o volume necessário para o escalonamento da reação em laboratório e em uma futura planta piloto ou industrial seria menor em consideração ao volume que seria necessário do ácido clorídrico, reduzindo algumas operações unitárias e facilitando o processo de aumento de escala. A condição selecionada foi a da síntese 1S (40 g de serpentinito; 28 mL de H₂SO₄; 200 mL de H₂O; 70 °C; 2 h; agitação vigorosa). As análises de FRX realizadas nesta etapa podem ser visualizadas no Apêndice A.

4.1.3. Reação em laboratório (menor escala) – otimização da quantidade de ácido

Na otimização da quantidade de ácido em laboratório, a quantidade de água foi reduzida de 200,0 mL para 50,0 mL, a quantidade de H₂SO₄ de 28,0 mL para 17,0 mL e as demais condições foram mantidas (40,0 g serpentinito; 70 °C; 2 h sob agitação). Após a realização do teste, a eficiência na extração de magnésio foi calculada e, na

Tabela 11, é apresentada a comparação entre a eficiência obtida na condição de síntese anterior e na nova condição citada acima.

Tabela 11 - Quantidade de insumos e eficiência da condição anterior vs quantidade de insumo e eficiência da nova condição

	Sínteses testadas	
	Condição anterior	Nova condição
Quantidade de ácido (mL)	28,0	17,0
Quantidade de água (mL)	200,0	50,0
Eficiência na extração de Mg	84%	76%

Pela análise dos dados acima, na nova tentativa de otimização dos insumos (nova condição), a quantidade de ácido sulfúrico utilizada foi reduzida em 40% e a quantidade de água em 75%. Contudo, observou-se também que a redução dos insumos ocasionou uma queda de 8% na eficiência da reação se comparada a reação da condição anterior. Para melhor visualização deste fato, foi construído o gráfico apresentado na Figura 13.

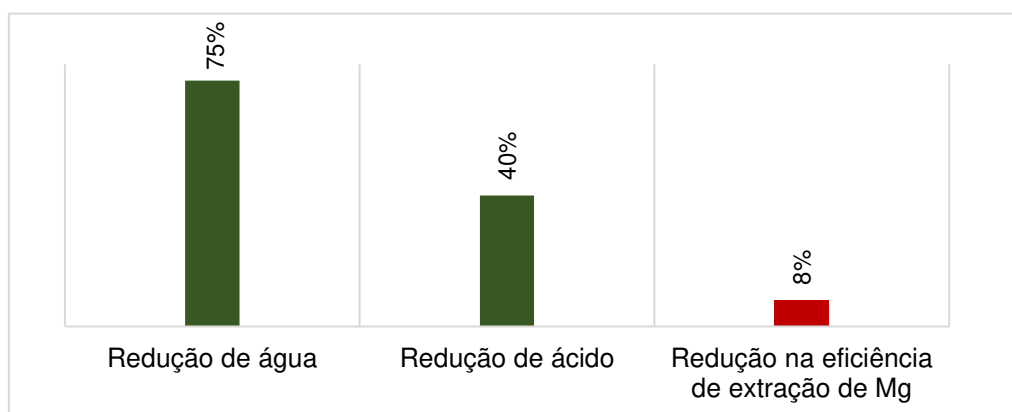
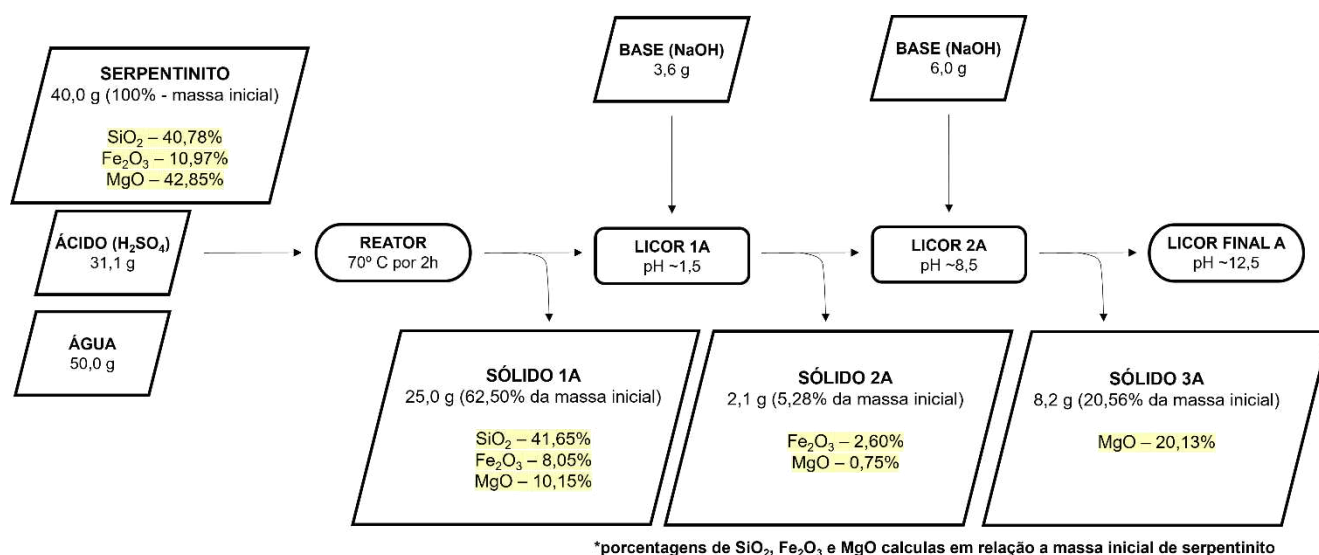


Figura 13 - Redução na quantidade de insumos vs redução na eficiência na extração de magnésio considerando condição de síntese anterior e nova condição.

Embora a nova condição tenha proporcionado a redução na eficiência de extração de magnésio, quando comparada a redução significativa dos insumos considerou-se vantajoso adotá-la como padrão, devido ao menor gasto de insumos, sendo assim definida: 40,00 g de serpentinito, 17,0 mL de ácido sulfúrico, 50,0 mL de

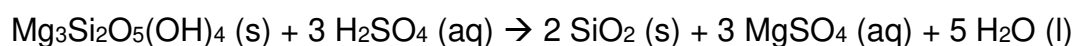
água à 70 °C por 2 h sob agitação vigorosa. O balanço de massas desta síntese é apresentado na Figura 14, ao qual foi destacada a porcentagem das espécies SiO₂, Fe₂O₃ e MgO em relação a massa inicial de serpentinito (40,0 g).

Figura 14 - Balanço de massas para síntese em menor escala (laboratório).



A princípio observou-se que a soma das massas dos sólidos S1A, S2A e S3A (76%) é consideravelmente inferior a 100% no balanço de massa. Essa diferença foi atribuída a perda de massa ao longo do processo de pesagem dos sólidos, especialmente do S3A, que após seco se apresentou como um sólido rígido que aderiu fortemente ao papel filtro. À vista disso, nas sínteses seguintes o manuseio dos sólidos pós secagem foi realizado de forma minuciosa, a fim de se evitar perdas de massa que poderiam impactar nos cálculos de balanço de massas e eficiências.

A equação química abaixo representa os resultados esperados da reação do serpentinito com o ácido sulfúrico – reação que resultou no sólido 1A e licor 1A.



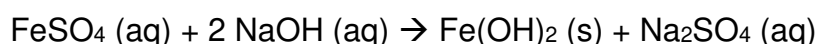
Logo, no sólido 1A era esperada apenas a presença de sílica. Entretanto, embora o S1A seja constituído majoritariamente de sílica como esperado, ainda é observada a presença de alguns metais como magnésio e ferro, que mostra que a eficiência de solubilização desses íons não foi completa. A análise de FRX desse sólido é visualizada na Tabela 12.

Tabela 12 - Análise de FRX do S1A da reação em laboratório (menor escala)

Composto	Teor (%)
SiO ₂	66,64
MgO	16,24
Fe ₂ O ₃	12,87
Al ₂ O ₃	2,40
Cr ₂ O ₃	0,88
CaO	0,50
SO ₃	0,18
NiO	0,18
MnO	0,13

Assim, os 16,24% de MgO detectados por FRX no S1A estão presentes juntamente à 15,46% de SiO₂, caracterizando um serpentinito não atacado durante a reação. Em outras palavras, dos 66,64% de SiO₂ analisados no sólido 1A, 15,46% de SiO₂ foi considerada parte do serpentinito não reagido e 51,18% considerada sílica (SiO₂) extraída.

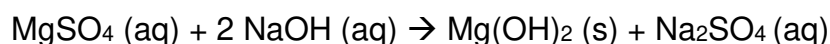
Ademais, pela análise de FRX do serpentinito utilizado (Vide Apêndice A), sabe-se que outros metais, além do magnésio, estavam presentes em sua composição. Por isso, adicionou-se a etapa de precipitação do sólido 2A, em que o pH do licor pós reação (L1A) foi elevado para 8,5, proporcionando a precipitação seletiva de metais como ferro que, assim como o magnésio, também foram lixiviados pelo ácido sulfúrico. A equação química abaixo representa a principal reação esperada para a precipitação do sólido 2A.



Contudo, embora haja a presença de ferro no S2A, nem todo ferro presente inicialmente no serpentinito foi atacado pelo ácido sulfúrico, pois na FRX do S1A ainda foi observada a presença desse elemento.

O ferro presente no S1A pode estar associado ao serpentinito não reagido, se tratando de partículas de magnetita aprisionadas à estrutura da rocha não lixiviada, visto que o S1A também apresenta característica magnética (GAHLAN et al., 2006). Além disso, é possível inferir a presença de ferro estrutural no S1A, que por estar protegido pela estrutura do silicato é mais difícil de ser atacado neste tipo de reação. Finalmente, também é observado a presença de magnésio no S2A, indicando a sua co-precipitação durante a precipitação do ferro.

A precipitação e filtração do S2A resultou no licor 2A, rico em íons de magnésio. Dessa forma, com a elevação do pH para ~12,5 esperava-se a precipitação de Mg(OH)_2 , denominado sólido 3A, segundo a seguinte equação química:



Como previsto, o S3A é composto predominantemente por magnésio. Todavia, a massa experimental de MgO (31,03% - MgO presente nos S1A, S2A e S3A) foi menor do que a massa esperada (42,85% - MgO presente no serpentinito inicial), indicando que nem todo o magnésio presente no L2A foi recuperado como Mg(OH)_2 – podendo ter permanecido/seguindo para o licor final A ou ter sido perdido ao longo dos processos de filtração e pesagem de sólidos.

Outrossim, os demais parâmetros de avaliação da extração de magnésio e sua recuperação como Mg(OH)_2 são apresentados na Tabela 13.

Tabela 13 - Parâmetros para avaliação da síntese em menor escala (laboratório)

Parâmetro	Resultado
Eficiência na dissolução	63%
Eficiência na extração de magnésio	76%
Eficiência na recuperação de Mg como Mg(OH)_2	62%

A eficiência na dissolução teve como objetivo avaliar qual o teor do material de partida foi efetivamente lixiviado, considerando qualquer espécie que tenha passado

para sua forma iônica (e.g. Mg^{2+} , Fe^{2+} , Ca^{2+} , dentre outros). Assim, pela comparação da massa inicial de serpentinito e da massa obtida de sólido 1A após a reação, calculou-se que 63% do material de partida foi lixiviado, isto é, 63% da massa inicial de serpentinito passou do estado sólido para aquoso após extração ácida.

Como explicado na descrição da Equação 1, a eficiência na extração de magnésio considera, além da massa do material de partida e da massa S1A pós reação, a porcentagem de MgO presente nestes sólidos. Neste caso, a eficiência na extração de Mg foi de 76% – assim dizendo, 76% do magnésio presente no serpentinito antes da reação foi extraído para a solução aquosa denominada licor 1A, enquanto 23% permaneceram no S1A.

Embora, em teoria, todo o magnésio presente no licor 1A estaria disponível para ser precipitado como $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (S3A), antes da precipitação do S3A ocorre a precipitação do sólido 2A e parte do magnésio é precipitada juntamente com este sólido. Além disso, parte do licor 2A também é perdida no processo de filtração do S2A e isso reduz a quantidade de íons magnésio disponíveis para a precipitação do S3A. Logo, para mensurar o quanto de magnésio foi recuperado do licor 1A como $\text{Mg}(\text{OH})_2$ foi calculada a eficiência na recuperação de Mg como $\text{Mg}(\text{OH})_2$ – o cálculo levou em consideração a quantidade de Mg^{2+} presente no L1A e a quantidade de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ precipitada ao final da reação. Neste caso, a eficiência na recuperação foi de 62%, ou seja, de todo o magnésio lixiviado inicialmente do serpentinito, 62% foram recuperados como $\text{Mg}(\text{OH})_2$, o que corrobora para a hipótese de que parte do magnésio lixiviado inicialmente foi perdida ao longo dos processos de filtração e na precipitação do S2A.

Uma hipótese levantada para a precipitação de magnésio no S2A é de que a adição de NaOH altamente concentrada (10 mol.L^{-1}) eleva o pH fortemente em alguns pontos, o que leva a precipitação indesejável de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ no licor 1A. Nessa situação, essas partículas de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ficam aprisionadas em meio as partículas do S2A, ocasionando a co-precipitação do magnésio juntamente ao S2A. Para sanar este problema, uma possibilidade seria a adição da base de forma mais lenta e controlada e sob agitação extremamente vigorosa, além de testes com diferentes bases para a precipitação do S2A.

Também é possível investigar um valor de pH que otimize a precipitação do ferro e reduza a co-precipitação de magnésio, como realizado por Stasiulaitiene et al.

(2014) – neste trabalho, o objetivo era avaliar os parâmetros que afetam a extração de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ de serpentinitos para posterior processo de carbonatação. Nele foi concluído que o pH ótimo para remoção do ferro e extração de magnésio era o de 9,5 e os autores ainda frisam que o pH consiste no parâmetro mais importante para o controle e otimização neste tipo de experimento.

Além disso, outras abordagens podem ser adotadas para melhorar a eficiência na recuperação de magnésio como $\text{Mg}(\text{OH})_2$, como a utilização de um sistema de filtragem mais eficiente que retire mais umidade do S2A durante a filtração, aumentando o volume de licor 2A para a precipitação do magnésio (e.g. filtro prensa).

As análises de Fluorescência de Raios X produzidas nesta etapa do processo são visualizadas no Apêndice A.

4.1.4. Aumento da escala da reação aquosa em laboratório

O sistema de reação utilizado no aumento da escala da reação aquosa em laboratório é apresentado na Figura 15.



Figura 15 - Sistema montado para síntese de aumento de escala em laboratório.

Massa de partida de serpentinito: 500 g.

Neste aumento de escala em laboratório, reação descrita no tópico 4.1.3, foi aumentada em 12,5 vezes. O balanço de massas da reação de aumento de escala em laboratório pode ser visualizado na Figura 16.

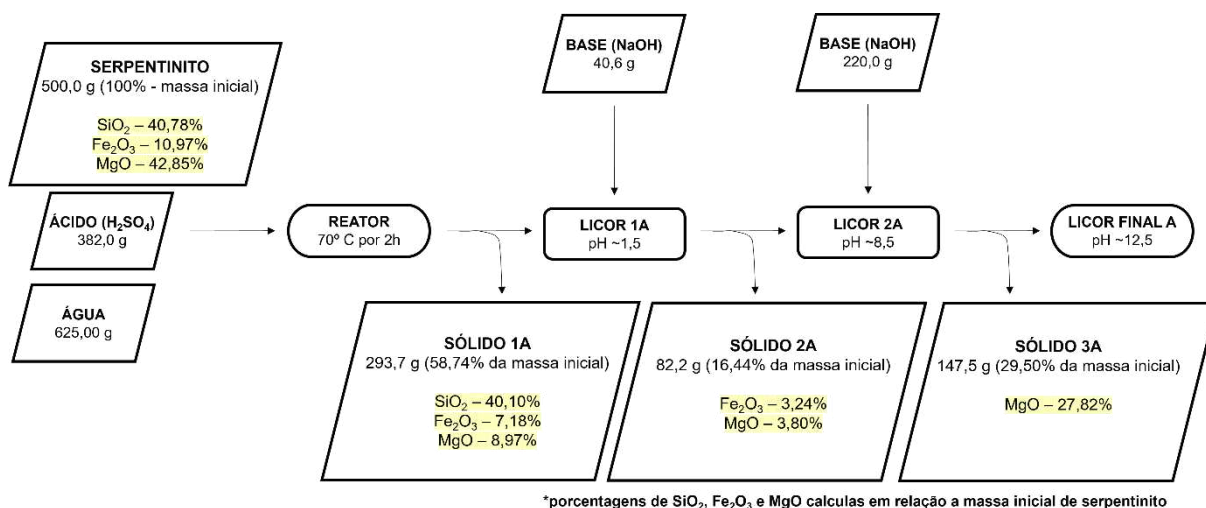
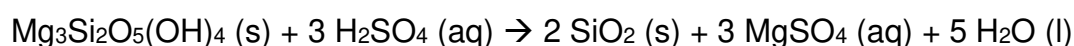


Figura 16 - Balanço de massas para síntese em maior escala (laboratório).

Assim como discutido no tópico anterior, a equação química que representa os resultados esperados da reação do serpentinito com o ácido sulfúrico pode ser visualizada abaixo:

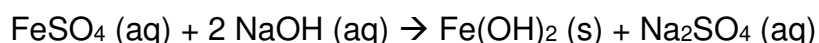


Novamente, no sólido 1A era esperada apenas a presença de sílica. Contudo, a tendência observada anteriormente se repetiu e, pela análise de FRX do S1A, foi constatada a presença metais que não foram completamente lixiviados. Neste caso, os 15,27% de MgO detectados na FRX do S1A estavam presentes juntamente à 14,53% de SiO₂, caracterizando o serpentinito não reagido durante a lixiviação – ou seja, dos 68,27% de SiO₂ estimados pela FRX no S1A, 14,53% constituem o serpentinito que não foi atacado durante a reação, enquanto 53,74% representam a porcentagem de sílica extraída na lixiviação.

Neste primeiro aumento de escala, a precipitação do sólido 2A foi realizada por meio da elevação do pH do L1A para 8,5 e objetivava precipitar seletivamente outros metais extraídos da rocha, especialmente o ferro. Entretanto, observou-se mais uma vez que nem todo o ferro foi lixiviado durante a reação, restando determinado teor de

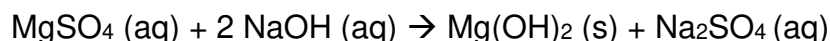
ferro no S1A – esse ferro pode ser uma mistura de ferro estrutural, não atacado pelo ácido e magnetita presente no serpentinito não reagido, uma vez que o S1A também apresenta característica magnética.

Considerando o ferro que foi extraído do serpentinito, a equação química abaixo representa a principal reação esperada para a precipitação do S2A.



Pela análise de FRX do S2A da reação em laboratório em maior escala também foi observada a presença de magnésio (Vide Apêndice A), indicando que parte do magnésio do L1A foi precipitada antecipadamente neste sólido.

A precipitação e filtração do S2A resultou no licor 2A, rico em íons de magnésio. Por fim, com a elevação do pH para ~12,5 esperava-se a precipitação de $\text{Mg}(\text{OH})_2$, denominado S3A, segundo a seguinte equação química:



Como esperado, o S3A é composto majoritariamente de MgO, contudo, observa-se que sua massa experimental (40,59% - MgO presente no S1A, S2A e S3A) foi menor que a teórica/esperada (42,85%) indicando que nem todo o MgO foi precipitado, ou seja, certa quantidade de magnésio seguiu para o licor final A.

Outro ponto observado foi que a soma das massas experimentais dos sólidos S1A, S2A e S3A no balanço de massas ultrapassa 100%. Este fato é justificado pela grande quantidade de sulfato que permanece nos sólidos após a reação com ácido sulfúrico, especialmente no S2A – 39,54% de SO_3 . Desconsiderando a contaminação de sulfato do S2A, a massa teórica do S2A seria 49,70 g, representando 9,94% no balanço de massas e a soma das massas resultaria em 98,18%.

Os resultados das eficiências de dissolução, extração de Mg, recuperação de Mg como $\text{Mg}(\text{OH})_2$ e precipitação de Mg como $\text{Mg}(\text{OH})_2$ são apresentados na Tabela 14 juntamente com os resultados obtidos para as mesmas eficiências na síntese em menor escala em laboratório.

Tabela 14 - Parâmetros de eficiências da síntese em menor escala em laboratório vs síntese em maior escala em laboratório

Parâmetro	Resultados (%)	
	Síntese em menor escala	Síntese em maior escala
Eficiência na dissolução	63%	59%
Eficiência na extração de Mg	76%	79%
Eficiência na recuperação de Mg como $Mg(OH)_2$	62%	82%

De forma geral, observou-se que o aumento de escala não trouxe impactos significativos para os parâmetros avaliados na síntese, destacando-se ainda uma melhoria nos parâmetros que avaliavam unicamente o magnésio – aumento na eficiência da extração de Mg e recuperação como $Mg(OH)_2$, indicando melhor domínio na execução da reação neste segundo momento.

A melhora na recuperação de magnésio como $Mg(OH)_2$ é atribuída principalmente a dois fatores: a adição lenta e controlada da solução de NaOH durante a precipitação do S2A, que visou reduzir a co-precipitação de magnésio neste sólido; e a filtração do S2A utilizando-se uma bomba à vácuo mais eficiente, de forma que a torta do S2A possuísse baixo teor de umidade, ou seja, disponibilizando um maior volume do L2A (rico em íons magnésio) para a precipitação do $Mg(OH)_2$ em comparação com a síntese em menor escala no laboratório.

Portanto, pode-se dizer que os resultados obtidos em menor escala em laboratório foram reprodutíveis ao aumentar-se a escala da reação ainda em laboratório. Novamente, as análises de FRX produzidas nesta etapa podem ser encontradas no Apêndice A e as demais caracterizações dos sólidos produzidos é apresentada a seguir nos tópicos 4.1.5 ao 4.1.7.

4.1.5. Caracterização do sólido 1A obtido na rota aquosa

O sólido 1A (S1A) é resultado da lixiviação ácida do serpentinito com ácido sulfúrico. Na análise de FRX do S1A obtido na síntese em laboratório em maior escala foram observados 68,27% de SiO_2 , 15,25% de MgO e 12,23 de Fe_2O_3 , além de outros elementos como visto na Tabela 15.

Tabela 15 – Análise por FRX do S1A produzido na rota aquosa em maior escala em laboratório

Composto	Teor (%)
SiO_2	68,27
MgO	15,27
Fe_2O_3	12,23
Al_2O_3	2,17
Cr_2O_3	0,76
CaO	0,67
SO_3	0,33
NiO	0,16
MnO	0,11
ZnO	0,01

Um indicativo de que a lixiviação ácida ocorreu é a redução da quantidade dos compostos metálicos em relação a massa de partida (e.g. MgO , Fe_2O_3 , NiO , CaO) e aumento na porcentagem de SiO_2 , indicando que os metais ficaram solúveis e passaram para a solução denominada licor 1A. Contudo, a presença de magnésio indica que nem toda a rocha foi atacada pelo ácido, restando, portanto, serpentinito não reagido.

Para verificar as fases minerais presentes no S1A foi realizada a análise de DRX. O difratograma de raios X obtido é apresentado na Figura 17.

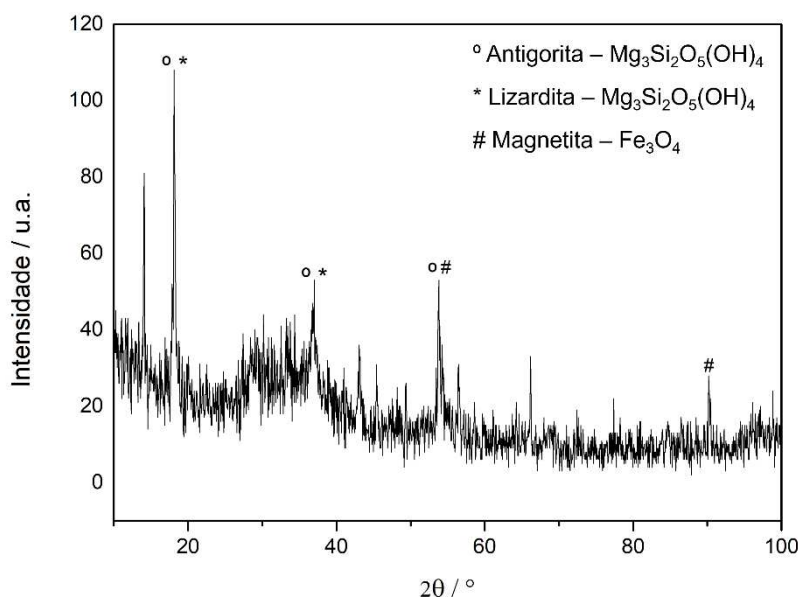


Figura 17 - Difratoograma de raios X do S1A produzido na rota aquosa em maior escala em laboratório.

No difratograma de raios X do S1A foram observados picos característicos das fases antigorita – $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ (JCDPS 52-1573), lizardita – $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ (JCDPS 50-1625) e magnetita - Fe_3O_4 (JCDPS 89-2355), assim como no serpentinito, reforçando que, de fato, parte da rocha não foi atacada pelo ácido sulfúrico.

Além disso, esperava-se a identificação de picos característicos do dióxido de silício, que era previsto como produto da lixiviação ácida do serpentinito (YALÇIN ÇAKAN et al., 2022), porém tais picos não foram identificados. Ainda assim, o perfil ruidoso observado no difratograma, especialmente a maior protuberância do sinal no eixo 2θ entre 20° e 30° pode ser um indicativo de que a sílica extraída durante o ataque ácido seja amorfa (MUSIĆ; FILIPOVIĆ-VINCEKOVIĆ; SEKOVANIĆ, 2010; RÊGO et al., 2015).

A curva termogravimétrica do S1A é apresentada na Figura 18.

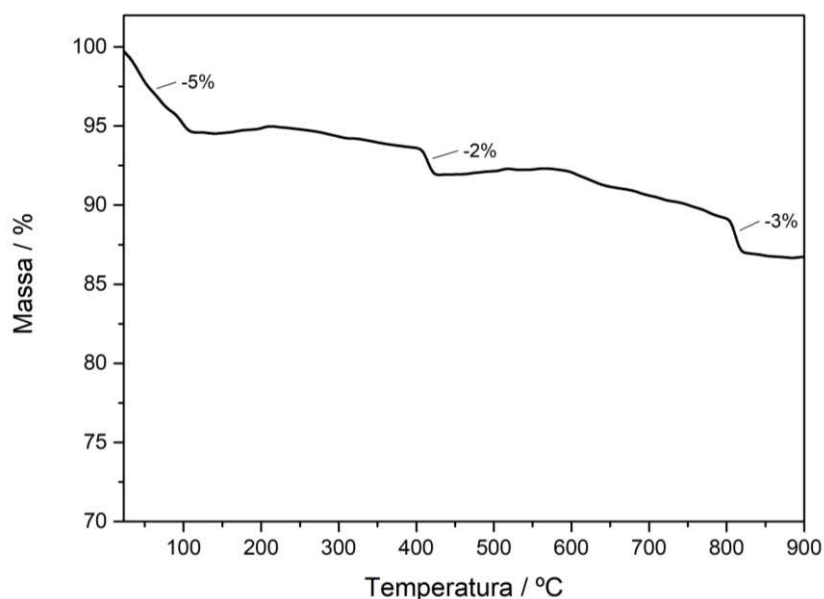


Figura 18 - Curva termogravimétrica do S1A produzido na rota aquosa em maior escala em laboratório.

Como esperado, foram observadas pequenas perdas de massa neste material. A perda de 5% entre as temperaturas 23-108 °C foi atribuída a presença de água superficial no material. Enquanto a perda de 2% de massa ocorrida entre as temperaturas 390-432 °C são referentes a desidroxilação do serpentinito não reagido (HRSÁK; SUČÍK, 2017). Por fim, observou-se a perda de 3% de massa entre as temperaturas 782-826 °C que foram atribuídas a degradação de sais de sulfato que ainda podem estar presentes no S1A, mesmo após a sua lavagem (PELOVSKI; PETKOVA; NIKOLOV, 1996; PETERSON, 2008).

Na Figura 19 são apresentadas as imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do S1A, em que foi observada grande heterogeneidade de partículas, com a presença de placas e agregados de diferentes dimensões, apresentando, de forma geral, certa similaridade com imagens obtidas para o serpentinito antes da reação, que também apresentou grande heterogeneidade de partículas, com dimensões e morfologias variados.

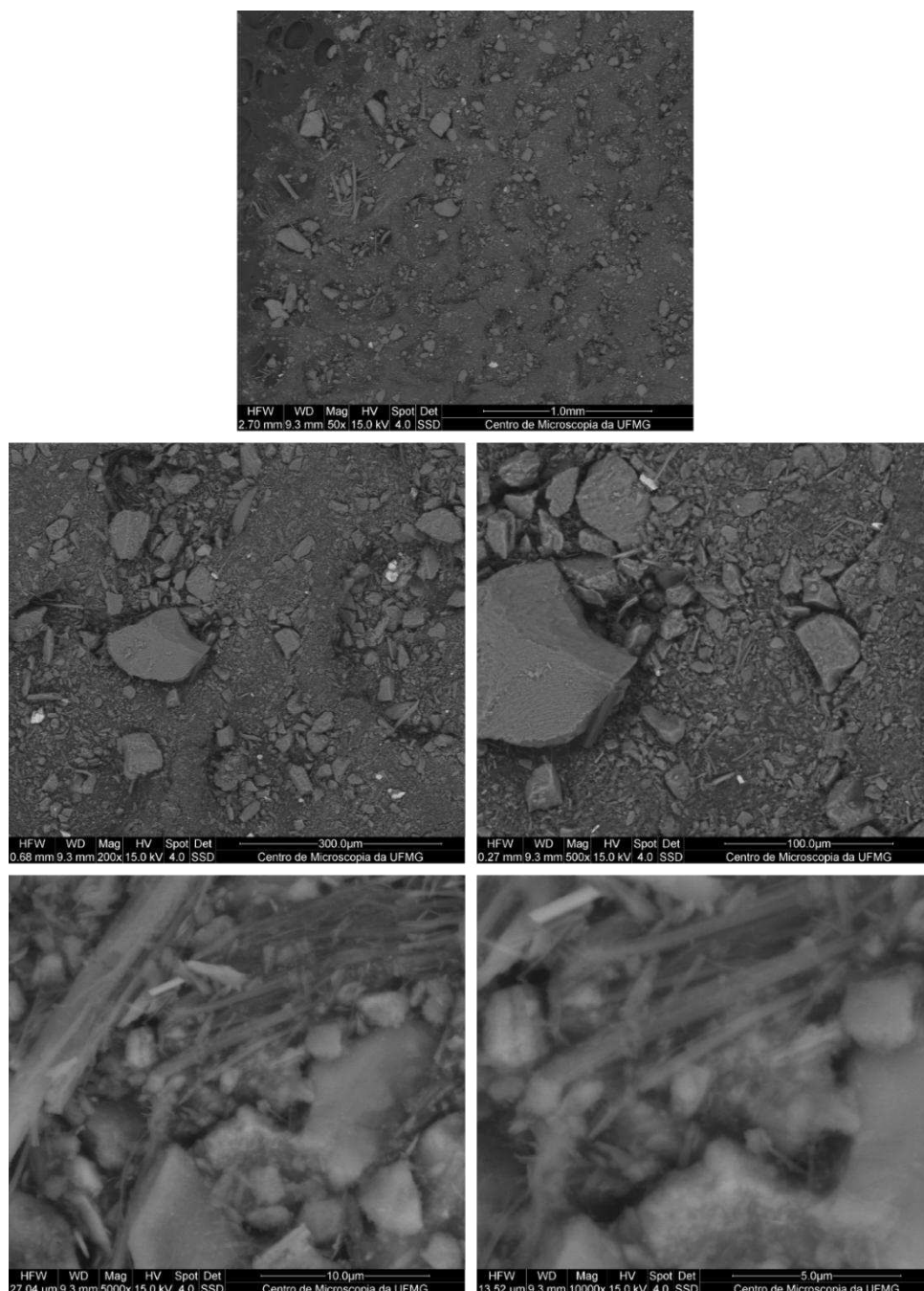


Figura 19 – Imagens de MEV com diferentes ampliações (1 mm a 5 µm) do S1A produzido na rota aquosa em maior escala em laboratório.

No mapeamento EDS (Figura 20), os principais elementos encontrados foram o silício, oxigênio, ferro e magnésio. Em comparação a análise de MEV/EDS do serpentinito antes da reação, observou-se que no serpentinito o ferro se encontrava concentrado em algumas regiões do material, enquanto no S1A o ferro está distribuído pelo sólido de forma mais uniforme, o que pode ser um indicativo que o ferro restante

no S1A é sobretudo o ferro que estava contido na estrutura do silicato de magnésio originalmente e não foi atacado pelo ácido sulfúrico.

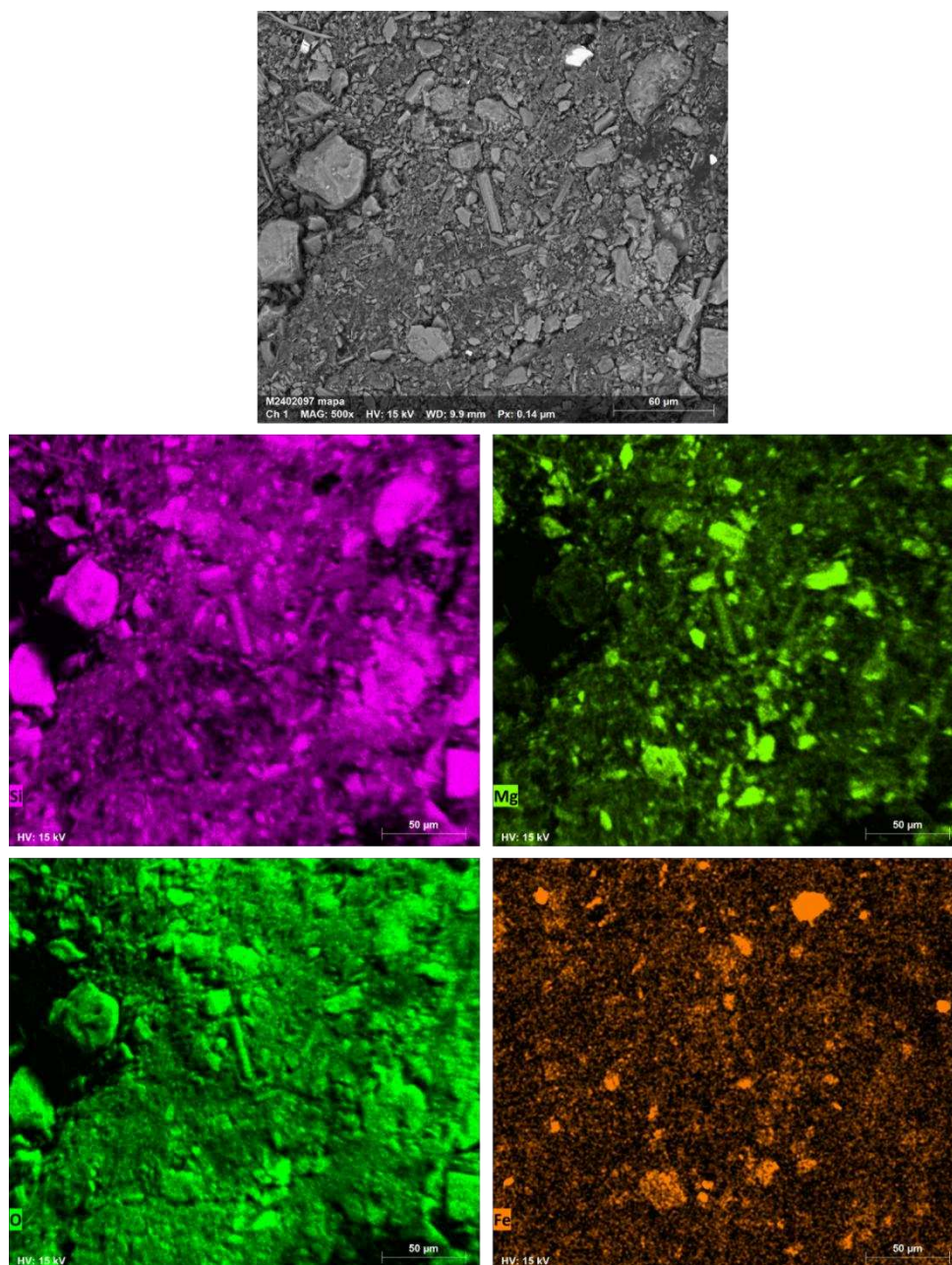


Figura 20 – Imagens MEV e mapeamento de elementos por EDS do S1A produzido na rota aquosa em maior escala em laboratório

4.1.6. Caracterização do sólido 2A obtido na rota aquosa

A segunda etapa da síntese aquosa desenvolvida consistiu na elevação do pH do licor 1A, resultado da lixiviação ácida, para pH 8,5 – resultando no sólido 2A (S2A) – neste caso, o S2A caracterizado foi o da síntese em laboratório em maior escala. Na Tabela 16 é apresentado o resultado da análise por FRX do S2A, que é constituído majoritariamente de ferro e magnésio, além de alta quantidade residual de sulfato.

Tabela 16 – Análise de FRX do S2A obtido na rota aquosa em maior escala em laboratório

Composto	Teor (%)
SO ₃	39,54
MgO	23,10
Fe ₂ O ₃	19,71
Cr ₂ O ₃	4,71
Al ₂ O ₃	3,51
Na ₂ O	3,10
SiO ₂	2,85
P ₂ O ₅	1,90
NiO	1,15
CaO	0,23
MnO	0,21

O objetivo da precipitação do S2A era precipitar metais que foram lixiviados do serpentinito para o L1A, exceto o magnésio. Entretanto, embora note-se a presença de vários metais (e.g. ferro, cálcio, níquel, cromo) também é observada a presença de magnésio, resultado da co-precipitação deste metal de forma antecipada e fora do seu pH de precipitação, que é acima de pH 10 (AMARAL et al., 2007).

Finalmente, alto teor de SO_3 (39,54%) detectado na FRX indica a presença de sais de sulfato encontrados neste sólido, que é justificado pelo uso do ácido sulfúrico como agente lixiviante e poderia ser reduzido por meio da lavagem deste sólido com água pós filtração. Também foi detectada uma quantidade residual de sódio (3,10%), proveniente da base hidróxido de sódio que foi utilizada para a precipitação do S2A.

O comportamento térmico do S2A também foi avaliado e é apresentado na curva termogravimétrica da Figura 21.

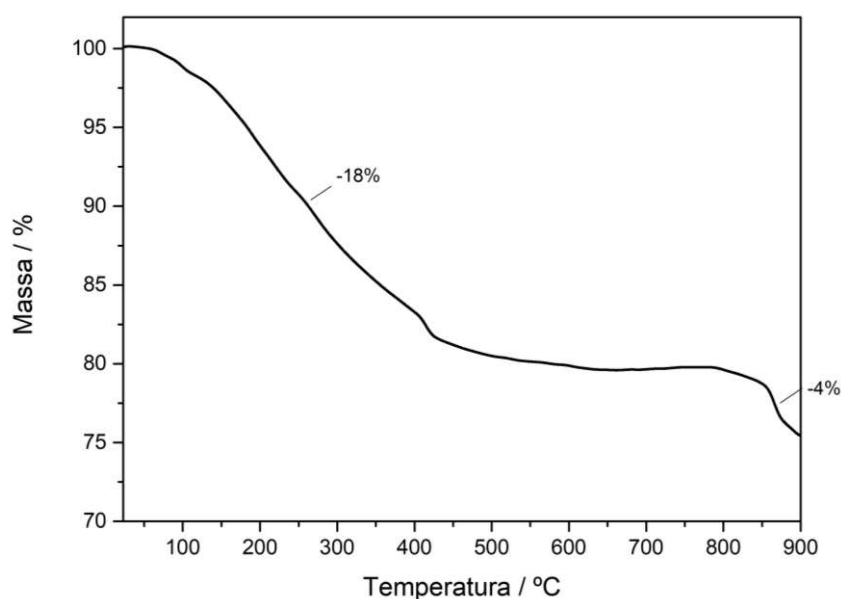


Figura 21 - Curva termogravimétrica do S2A produzido na rota aquosa em maior escala em laboratório.

Foi observada inicialmente uma perda de aproximadamente 18% da massa inicial entre as temperaturas de 30-430 °C referentes a perda de água superficial seguida da desidroxilação dos hidróxidos que compõe o sólido 2A, especialmente hidróxidos de ferro e magnésio (CAMENAR et al., 2018; CHEN et al., 2015). Por fim, foi observada a perda de 4% de massa ao final da análise termogravimétrica, com início da perda próximo a temperatura de 830 °C – essa perda foi atribuída a degradação de sulfato, contaminante presente no S2A que se decompõe à altas temperaturas (PELOVSKI; PETKOVA; NIKOLOV, 1996).

Na Figura 22 são apresentadas as imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do S2A, em que foram observadas partículas com grande variação de tamanhos e agregados com morfologia típica de óxidos.

No mapeamento EDS (Figura 23), os principais elementos encontrados foram o magnésio, ferro, oxigênio e enxofre. A distribuição uniforme do Mg, Fe e O indica uniformidade dos óxidos de magnésio e ferro formados na precipitação do S2T e a presença de enxofre por toda amostra analisada é mais um indicativo da contaminação deixada pelo uso de ácido sulfúrico na etapa de lixiviação do serpentinito.

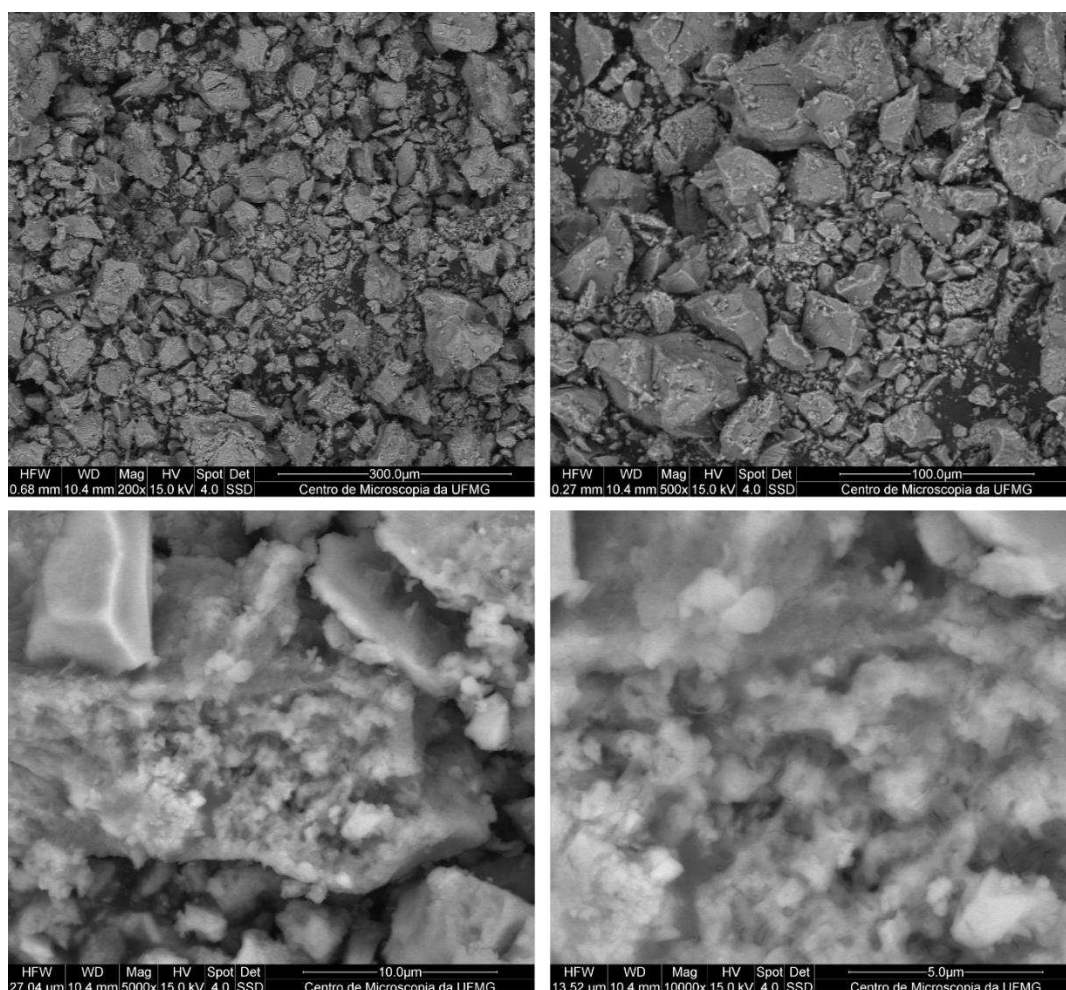


Figura 22 - Imagens de MEV com diferentes ampliações (300 a 5 µm) do S2A produzido na rota aquosa em maior escala em laboratório.

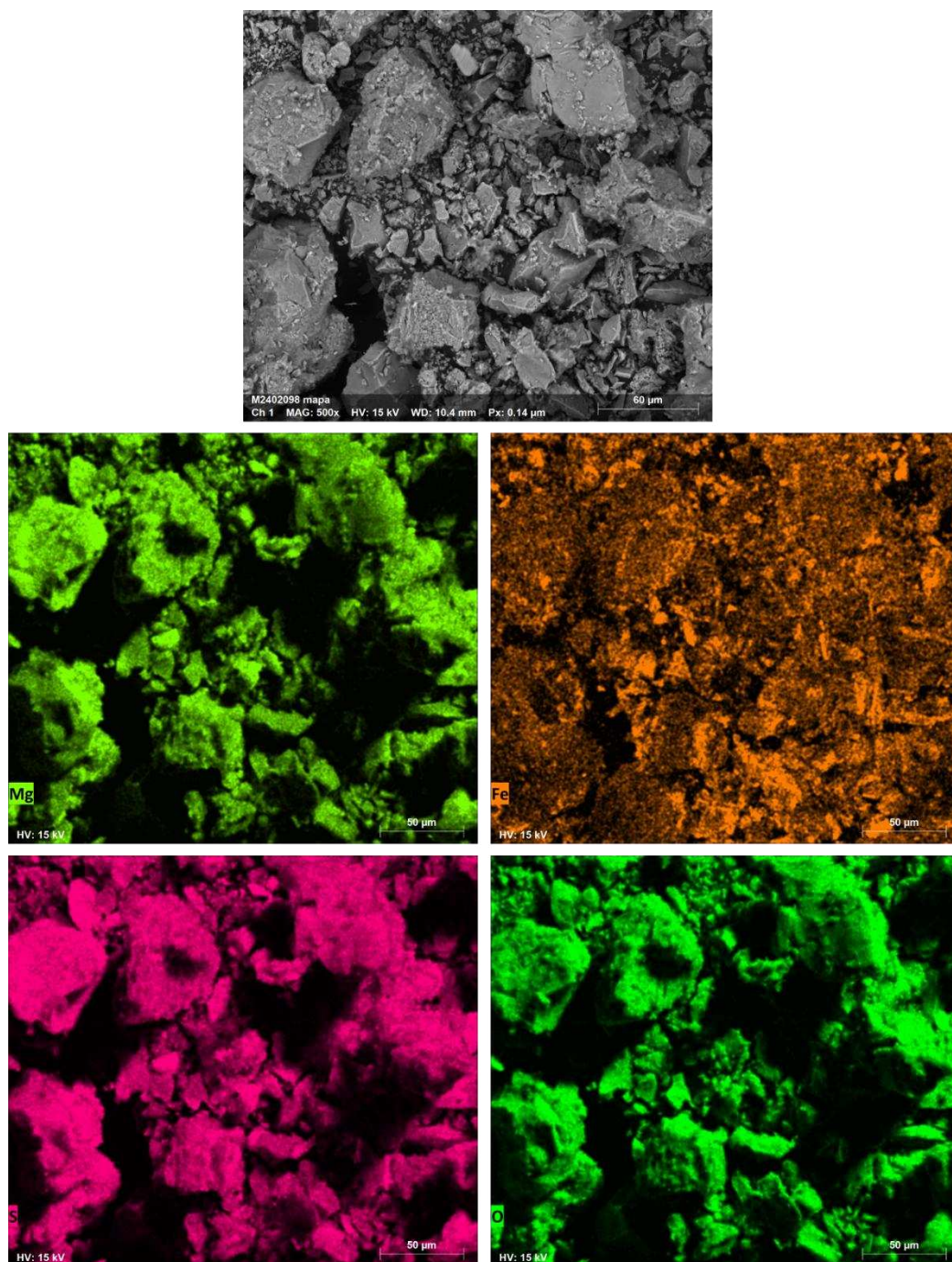


Figura 23 - Imagens MEV e mapeamento de elementos por EDS do S2A produzido na rota aquosa em maior escala em laboratório.

4.1.7. Caracterização do sólido 3A obtido na rota aquosa

O objetivo geral deste trabalho foi a obtenção de hidróxido de magnésio a partir do serpentinito. Na rota aquosa, esse composto foi obtido por meio da precipitação do sólido 3A (S3A), etapa final da síntese desenvolvida. Assim, como esperado, o S3A é composto majoritariamente de MgO, como visto na Tabela 17, em que é apresentado o resultado da análise por FRX deste sólido.

Tabela 17 - Análise de FRX para o S3A produzido na rota aquosa em maior escala em laboratório

Composto	Teor (%)
MgO	94,29
SiO ₂	3,02
CaO	1,43
Fe ₂ O ₃	0,43
K ₂ O	0,35
SO ₃	0,23
MnO	0,13
V ₂ O ₅	0,05
Cr ₂ O ₃	0,03
CuO	0,03
NiO	0,02

Mesmo que o S3A seja constituído sobretudo de MgO, esperava-se um teor superior a 96%, que não foi atingido. A hipótese trabalhada foi de que o sólido não foi lavado o suficiente, considerando que o sulfato proveniente da lixiviação ácida com ácido sulfúrico e o sódio proveniente da precipitação em pH 12,5 do S3A são contaminantes de difícil retirada – como não houve a presença de potássio em

nenhuma etapa do processo, considerou-se que a leitura de K_2O era, na verdade, Na_2O já que os sinais referentes ao sódio e potássio aparecem em regiões próximas na leitura por FRX.

Para a validação da hipótese acima, o S3A foi lavado novamente com água, resultando na composição presente na análise de FRX da Tabela 18, em que foi observada a redução dos teores de sódio e enxofre e, conseqüentemente, aumento no teor de MgO .

Tabela 18 - Análise de FRX do S3A produzido na rota aquosa lavado pós secagem

Composto	Teor (%)
MgO	96,01
SiO_2	1,89
CaO	1,33
K_2O	0,36
MnO	0,13
SO_3	0,12
Fe_2O_3	0,07
Yb_2O_3	0,04
CuO	0,03
WO_3	0,02

Em seguida, também foi realizada a Difração de Raios X do S3A. O difratograma pode ser visualizado na Figura 24 e apresentou picos característicos do mineral brucita ou $Mg(OH)_2$ (JCDPS 74-2220), como esperado.

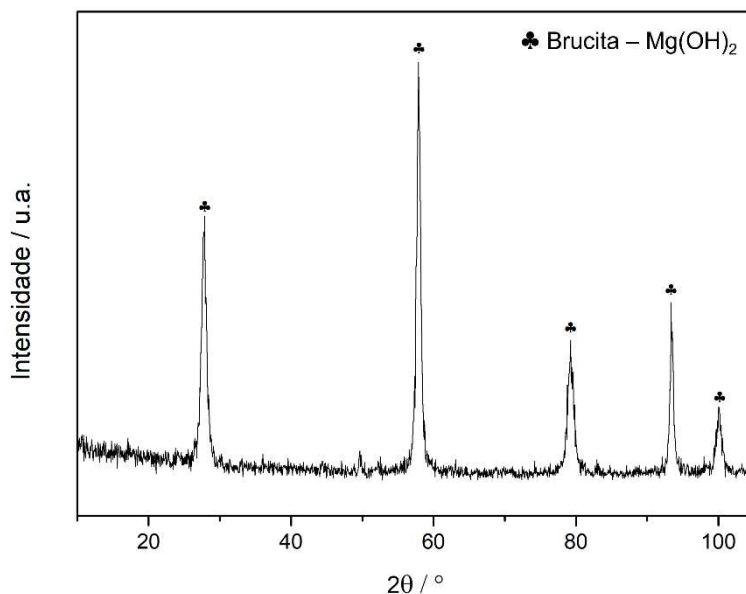


Figura 24 - Difratoograma de raios X obtido para o S3A obtido na rota aquosa em maior escala em laboratório.

A análise térmica do S3A (Figura 25) resultou em uma curva termogravimétrica típica do Mg(OH)_2 (CHEN et al., 2015; HAN; XU; HUA, 2023). Nela, observou-se a perda de 26% da massa inicial entre as temperaturas 304 – 424 °C, resultado da desidratação do hidróxido através da perda de água, resultando em MgO ao final da análise.

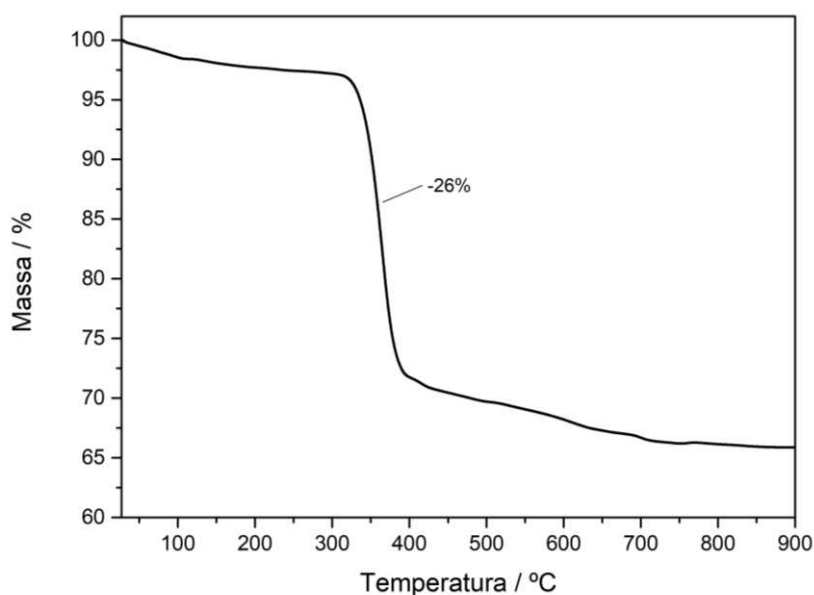


Figura 25 - Curva termogravimétrica típica do S3A produzido na rota aquosa em maior escala em laboratório.

As imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do S3A são visualizadas na Figura 26.

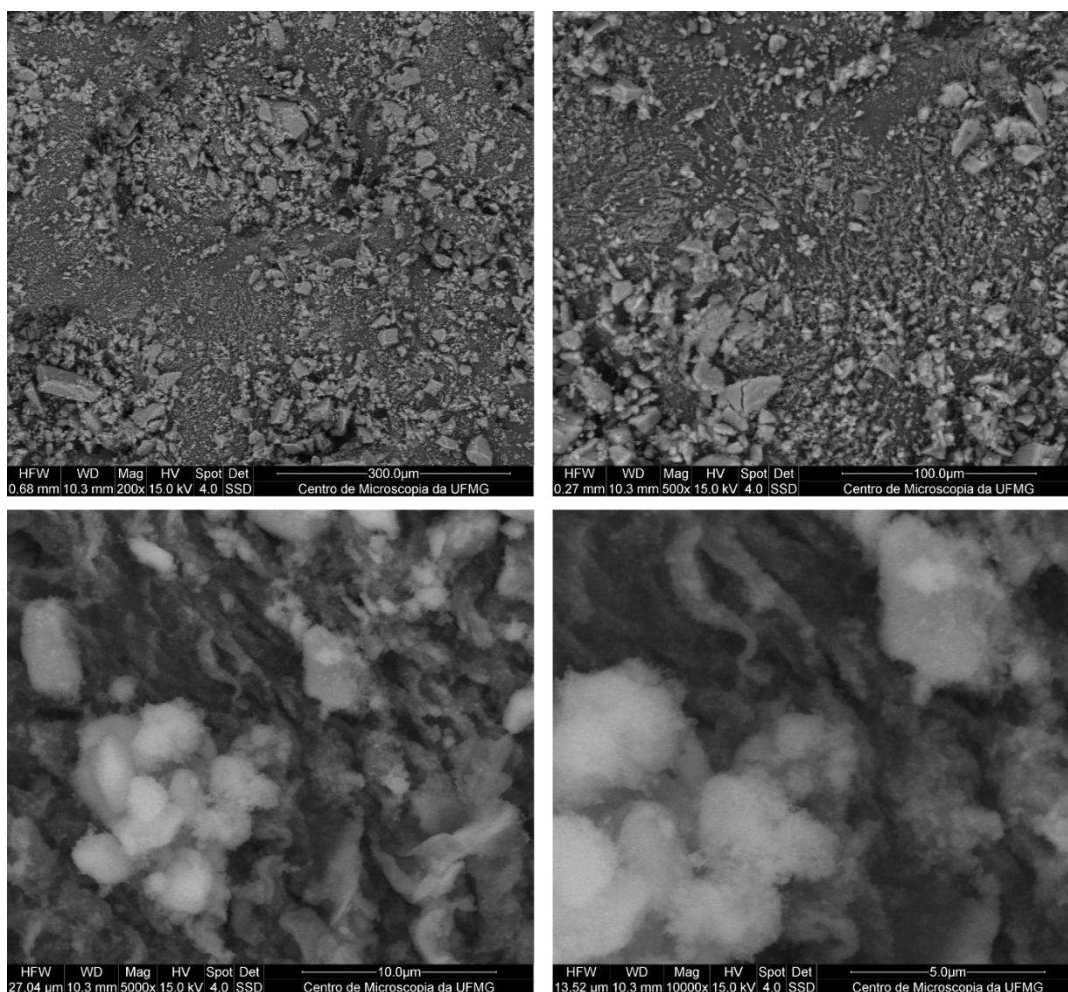


Figura 26 – Imagens de MEV com diferentes ampliações (300 a 5 μm) do S3A produzido na rota aquosa em maior escala em laboratório.

O hidróxido de magnésio possui a versatilidade de precipitar apresentando variadas formas morfológicas, a depender dos parâmetros adotados em sua precipitação (PILARSKA; KLAPISZEWSKI; JESIONOWSKI, 2017). Neste caso, o único parâmetro adotado no momento da precipitação do S3A foi o controle de pH e, nas imagens obtidas, observa-se grande irregularidade de partículas com diferentes tamanhos e morfologias. Por fim, no mapeamento EDS, apresentado na Figura 27, foi observada uma distribuição uniforme dos elementos Mg e O, que constituem majoritariamente o S3A.

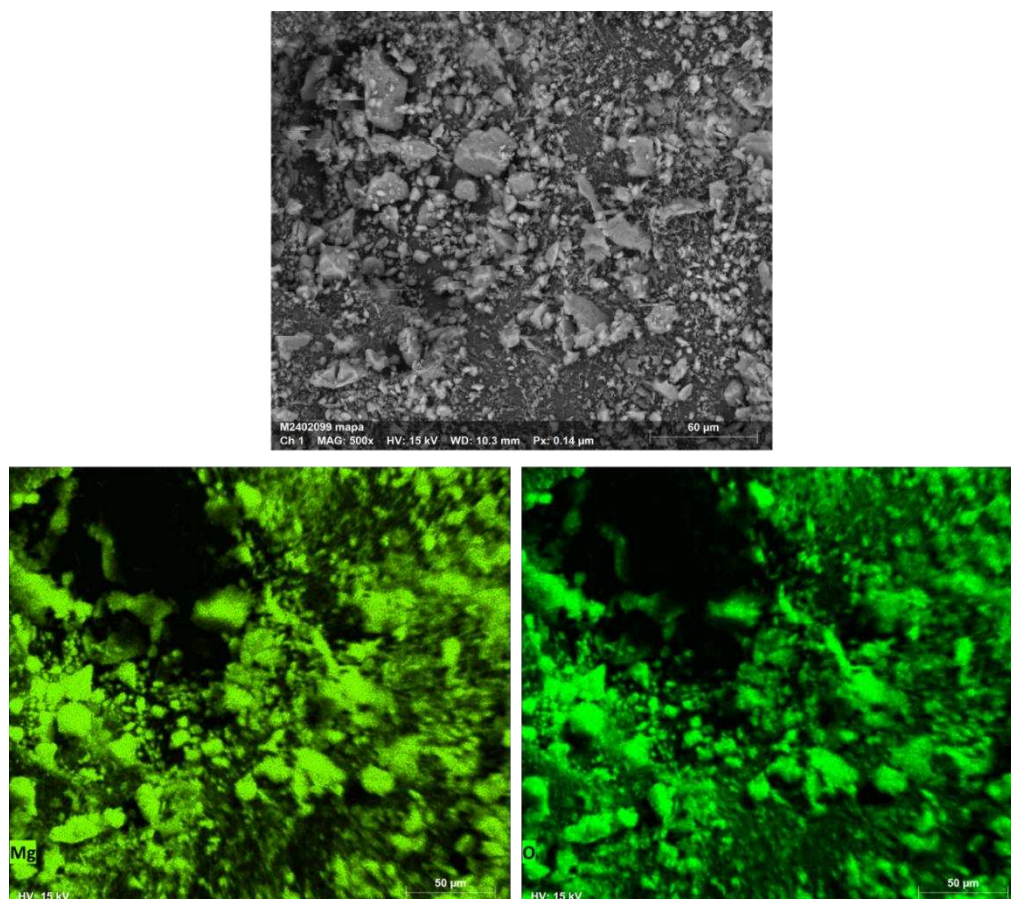


Figura 27 – Imagens MEV e mapeamento de elementos por EDS do S3A produzido na rota aquosa em maior escala em laboratório.

4.1.8. Teste em escala piloto

A reação aquosa em escala piloto foi processada no reator encamisado de vidro localizado na empresa Pedras Congonhas e aumentou em 50 vezes a reação inicial feita em laboratório, descrita no item 4.1.3. O sistema de reação pode ser visualizado na Figura 28.



Figura 28 - Reator instalado na empresa Pedras Congonhas – reator com reação em andamento. Massa de partida de serpentinito: 2 kg.

As massas de entrada e saída da reação em escala piloto são apresentadas na Figura 29.

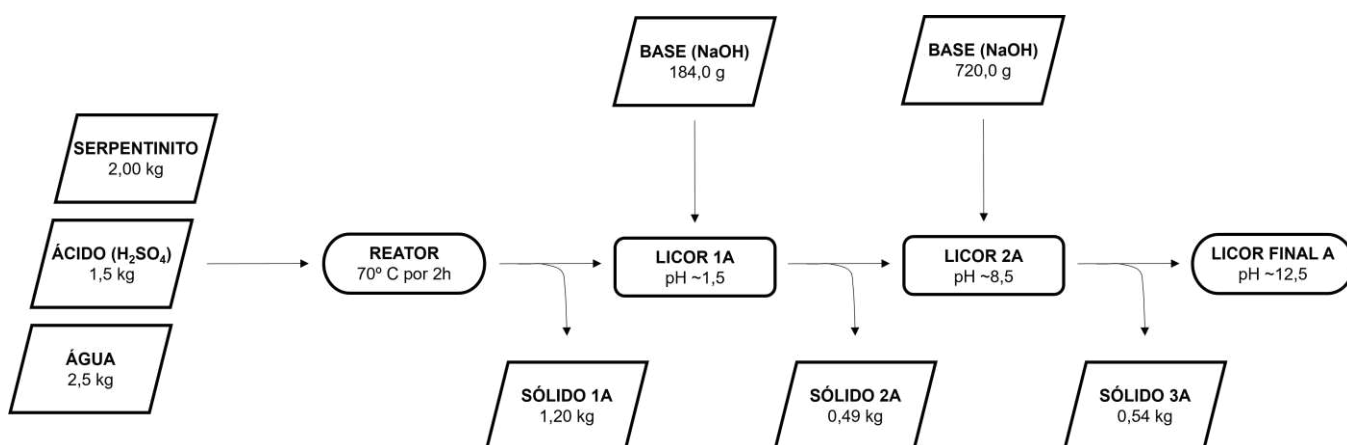


Figura 29 – Massas de entrada e saída para síntese em escala piloto.

Analisando-se a quantidade de magnésio presente no serpentinito antes da reação e no S1A após a reação foi calculada a eficiência na extração de Mg, que foi comparada às eficiências na extração de magnésio calculadas para as reações realizadas em laboratório (menor e maior escala), como apresentado na Figura 30.

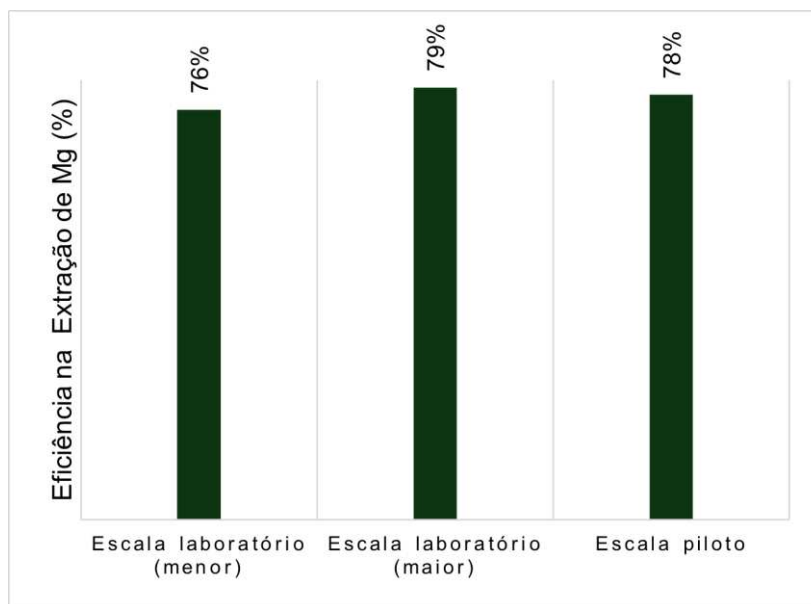


Figura 30 - Eficiência na extração de magnésia calculada para as sínteses aquosas em laboratório (menor e maior escala) e em escala piloto.

Como observado no gráfico, a eficiência na extração de magnésio apresentou pequenas variações de uma síntese para outra, podendo-se considerar a rota desenvolvida reproduzível após aumento de escala feito em laboratório e em teste em escala piloto.

Ademais, os resultados dos parâmetros eficiência na dissolução e eficiência na extração de magnésio foram organizados na Tabela 19 para comparação com os resultados desses parâmetros calculados para as sínteses realizadas em escala de laboratório (maior e menor).

Tabela 19 - Parâmetros de eficiências das síntese em escala de laboratório (menor e maior escala) e escala piloto

Parâmetros	Resultados (%)		
	Escala laboratório (menor)	Escala laboratório (maior)	Escala Piloto
Eficiência na dissolução	63%	59%	59%
Eficiência na extração de Mg	76%	79%	78%
Eficiência na recuperação de Mg como $Mg(OH)_2$	62%	82%	76%

Observou-se que, após o primeiro aumento de escala, a eficiência na dissolução se manteve constante, logo, pode-se dizer que o reator testado na escala piloto conseguiu reproduzir satisfatoriamente as condições estudadas em laboratório, ou seja, o aumento significativo de escala (gramas para quilogramas de serpentinito) não impactou na eficiência na dissolução ácida da reação.

Além disso, como já discutido acima, a eficiência na extração de magnésio também não sofreu impactos negativos com o aumento de escala, reforçando a reprodutibilidade da síntese.

A eficiência na recuperação de magnésio como $Mg(OH)_2$ foi o parâmetro que mais variou entre as sínteses. Observou-se um aumento deste parâmetro após a primeira síntese, que foi atribuído a adição lenta e controlada da solução de NaOH realizada na segunda síntese em laboratório (maior escala), já que se estudava a hipótese de que a adição lenta da base poderia evitar a co-precipitação de magnésio junto ao S2A, além do emprego de uma filtração mais eficiente, reduzindo a umidade do S2A pós filtração e aumentando a disponibilidade de íons magnésio no L2A.

Contudo, na escala piloto este parâmetro sofreu uma queda de 82% para 76% e outros testes como o uso de uma base mais fraca que o NaOH para a precipitação do S2A, agitação mais vigorosa, um sistema de filtração mais eficiente que o a vácuo ou estudo detalhado do pH ideal de precipitação do S2A podem ser realizados para avaliar o impacto na recuperação de magnésio como $Mg(OH)_2$ – as análises de FRX de todos os sólidos produzidos na escala piloto podem ser visualizadas no Apêndice A.

4.2 Rota térmica

4.2.1. Caracterização do serpentinito utilizado na rota térmica

Embora todas as amostras de serpentinito utilizadas neste trabalho tenham sido cedidas pela empresa Pedras Congonhas, as áreas de escavação das amostras utilizadas nas rotas aquosa e térmica foram diferentes e, por isso, optou-se por fazer as análises de caracterização das amostras utilizadas na rota aquosa e das amostras utilizadas na rota térmica separadamente. A composição química do serpentinito utilizado na rota térmica foi determinada por Microscopia Eletrônica de varredura com Espectroscopia por Energia Dispersiva (MEV-EDS) e pode ser visualizada na Tabela 20.

Tabela 20 – Composição química do serpentinito utilizado na rota térmica obtida via MEV/EDS

Composto	Teor (%)
MgO	43,49
SiO ₂	46,00
Fe ₂ O ₃	8,24
Al ₂ O ₃	0,88
Cr ₂ O ₃	1,40

Além disso, para a identificação das fases minerais presentes, o serpentinito também foi analisado por Difração de Raios X (DRX) e o difratograma de raios X obtido é visualizado na Figura 31.

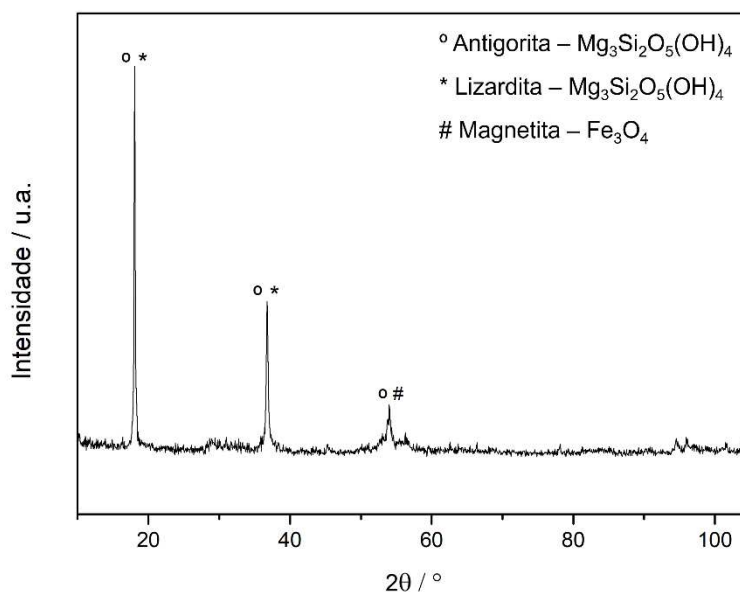


Figura 31 - Difratoograma de raios X do serpentinito utilizado na rota térmica.

No difratograma de raios X acima foram observados picos característicos das fases antigorita – Mg₃Si₂O₅(OH)₄ (JCDPS 7-417) e lizardita – Mg₃Si₂O₅(OH)₄ (JCDPS 52-1573), além de um pico de menor intensidade coincidente com o mineral magnetita - Fe₃O₄ (JCDPS 89-2355). A antigorita e lizardita são as fases minerais que caracterizam o serpentinito e a magnetita é um mineral comumente encontrado em rochas metamórficas como o serpentinito (CARMIGNANO et al., 2020; EVANS; HATTORI; BARONNET, 2013).

O comportamento térmico da rocha também foi analisado e a curva termogravimétrica obtida é apresentada na Figura 32.

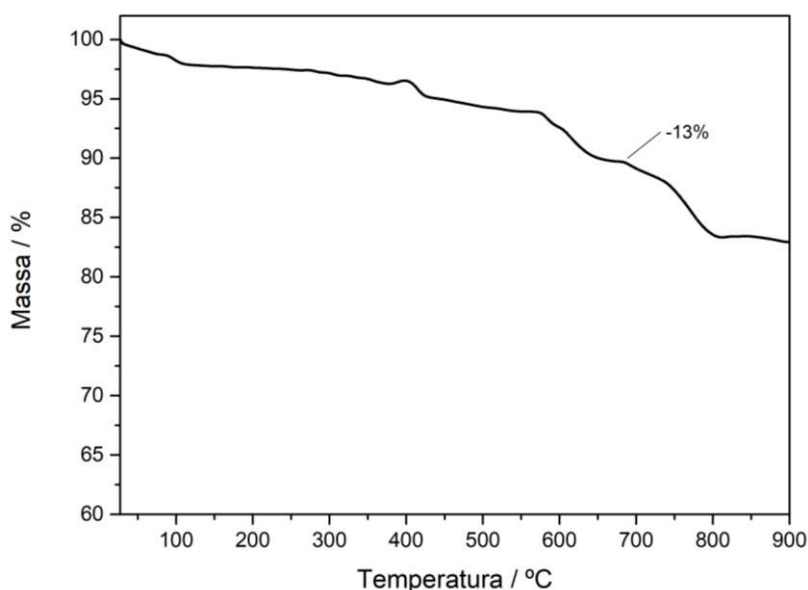


Figura 32 - Curva termogravimétrica do serpentinito utilizado na rota térmica.

A curva termogravimétrica mostrou uma perda de massa de aproximadamente 13% entre as temperaturas 397 °C e 806 °C que, assim como no serpentinito utilizado na rota aquosa, foi atribuída à desidroxilação dos minerais constituintes dessa rocha, com uma perda de massa de água em decorrência da formação de novas fases de silicatos de magnésio não hidratados (HRSÁK; SUČÍK, 2017).

As imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), assim como o mapeamento do elementos presentes no serpentinito por Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS) são apresentados nas Figuras 33 e 34.

Nas imagens obtidas, observou-se que o serpentinito utilizado na rota térmica possuía grande diversidade de tamanho de partículas e foi possível visualizar diversas partículas de morfologia lamelar, semelhantes a apresentação do mineral antigorita, uma das fases comumente encontradas no serpentinito (CARMIGNANO et al., 2020).

Já o mapeamento EDS mostrou como principais elementos constituintes da rocha o silício, magnésio, ferro e oxigênio – compatíveis com os resultados obtidos anteriormente indicando no serpentinito basicamente a presença de silicato de magnésio e magnetita (CARMIGNANO et al., 2020; EVANS; HATTORI; BARONNET, 2013).

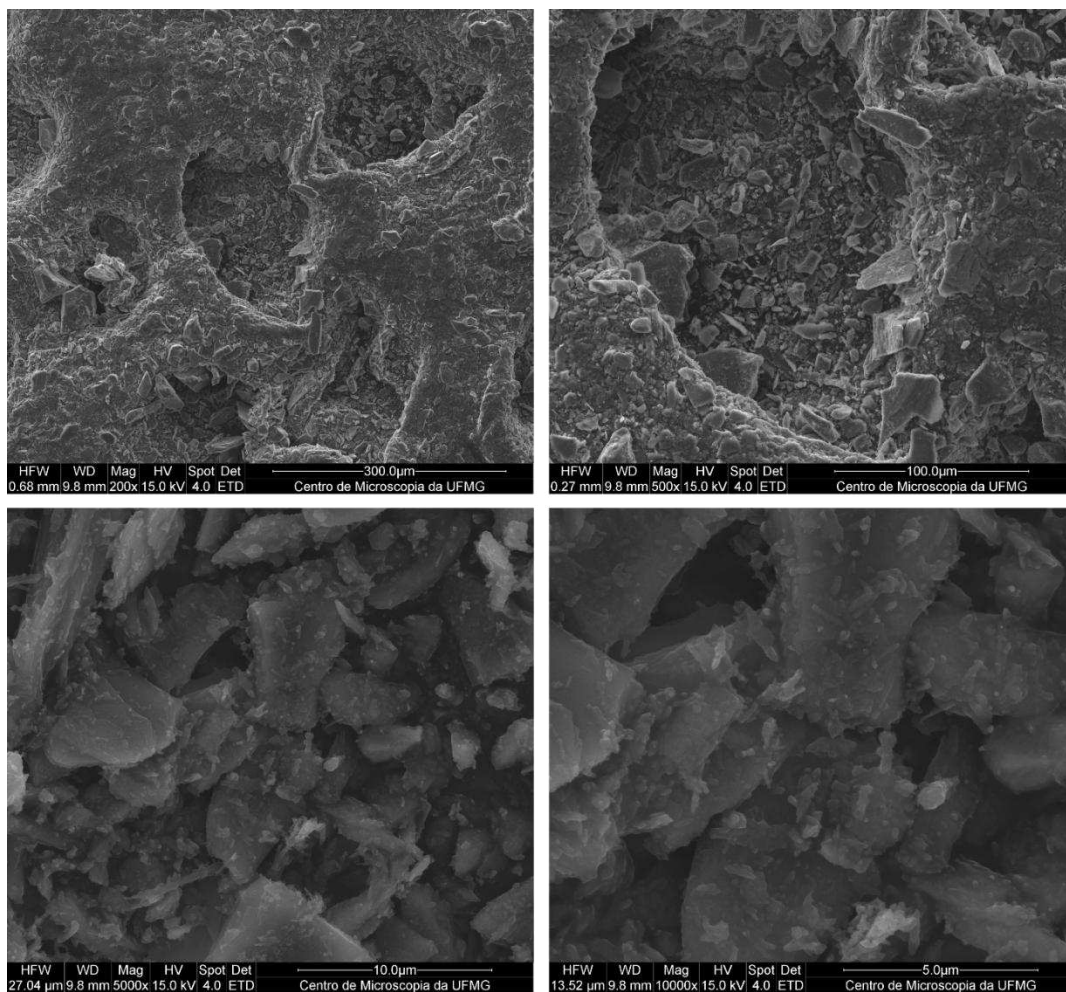


Figura 33 – Imagens de MEV com diferentes ampliações (300 a 5 μm) do serpentinito utilizado na rota térmica.

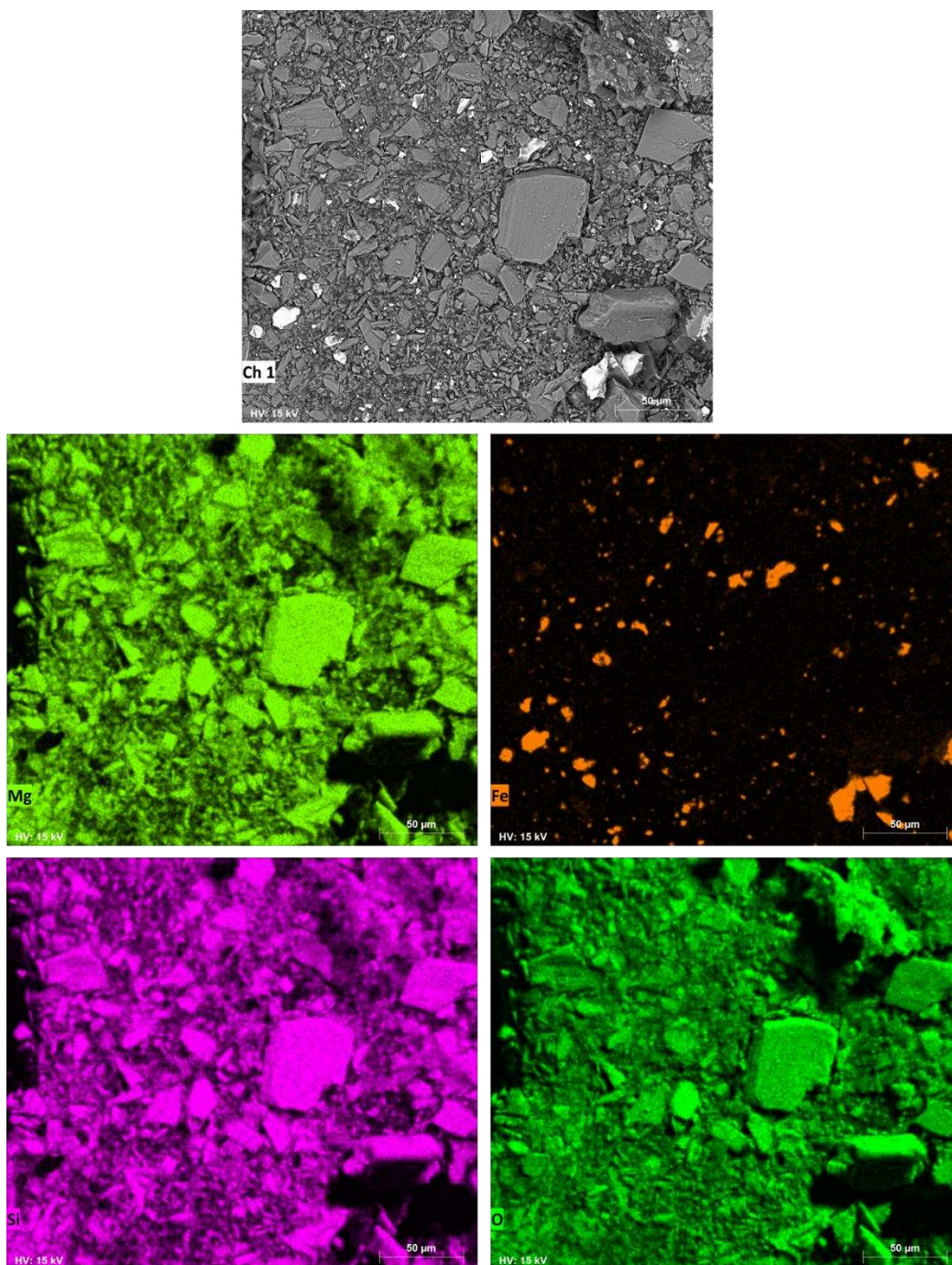


Figura 34 – Imagens MEV e mapeamento de elementos por EDS do serpentinito utilizado na rota térmica.

Na rota térmica, o serpentinito foi misturado com o sulfato de amônio e a mistura foi colocada em um reator de vidro de forno rotativo para uma extração sólido-sólido. O sólido pós reação (S1T) foi retirado do reator com água formando o licor L1T. Em seguida, o pH do L1T foi elevado para pH ~8,5 formando o sólido S2T – rico em ferro – e o licor L2T rico em íons magnésio. Por último, o S3T – constituído principalmente

por $\text{Mg}(\text{OH})_2$ foi precipitado por meio da elevação do pH do L2T para pH ~12,5 (Vide Figura 3).

Assim como na rota aquosa, na rota térmica o principal parâmetro utilizado para avaliar as sínteses desenvolvidas foi a eficiência na extração de magnésio, em que foi comparada a quantidade de magnésio contida no serpentinito antes da reação e a quantidade de magnésio contida no sólido após a reação (rota térmica: sólido 1T). Essa comparação possibilitou estimar a quantidade de magnésio que foi extraída do serpentinito durante a reação, possibilitando o cálculo da eficiência na extração desse metal, como descrito na Equação 1, encontrada na metodologia.

4.2.2. Definição da condição experimental ótima

O reator de vidro de forno rotativo pós reação da rota térmica pode ser visualizado na Figura 35. Como observado, os sólidos pós reação ficaram aderidos as paredes do reator e, por isso, foi necessária a adição de água para retirá-los.

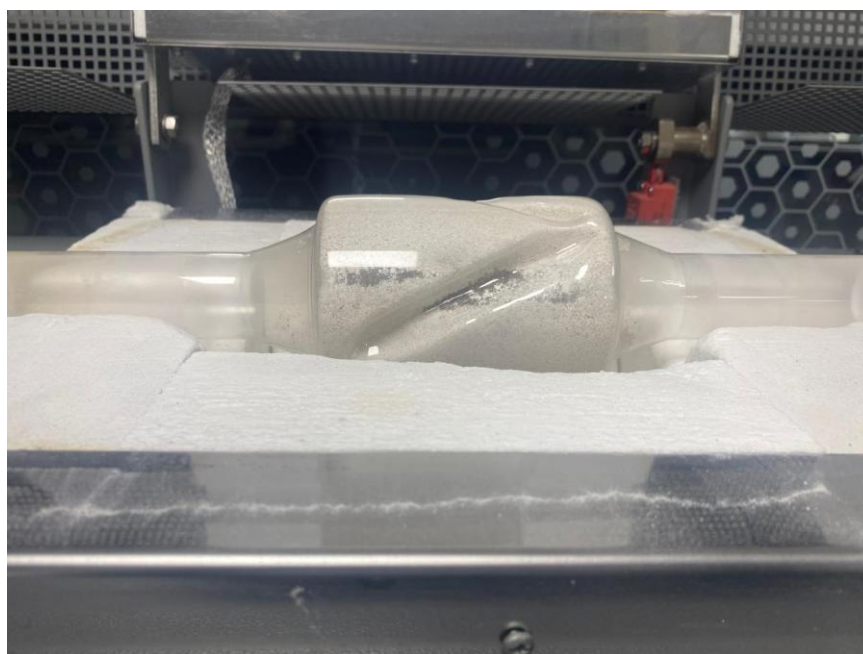


Figura 35 - Reator de vidro pós reação térmica, ainda com o sólido não reagido em seu interior.

Após todo o desenvolvimento das 9 sínteses realizadas na rota térmica, as eficiências na extração de magnésio foram calculadas e são apresentadas na Figura 36 – as condições experimentais de cada síntese foram descritas no item 3.4.1 da metodologia e as análises de composição química obtidas via MEV/EDS para essas sínteses são apresentadas no Apêndice B.

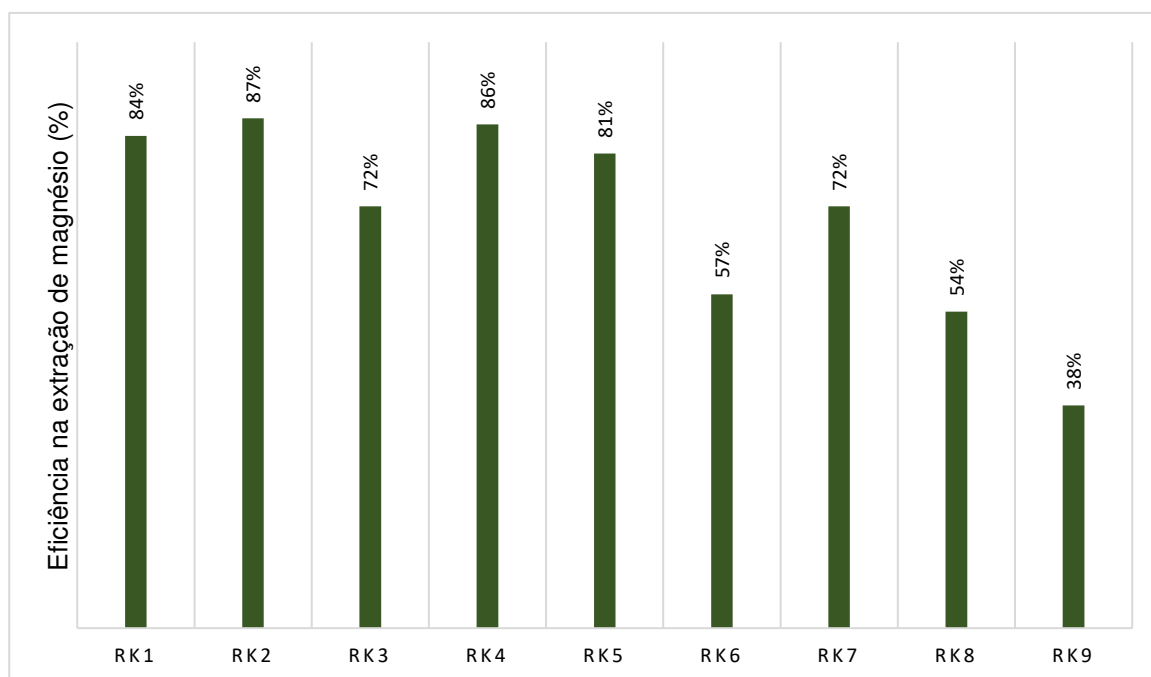


Figura 36 – Eficiências na extração de magnésio para as sínteses da rota térmica.

Pela análise do gráfico acima, observa-se que as 3 maiores eficiências na extração de magnésio obtidas foram, respectivamente, as das sínteses RK2 (87%), RK4 (86%) e RK1 (84%). A Tabela 21 retoma as condições experimentais dessas sínteses, assim como suas eficiências na extração de magnésio.

Tabela 21 - Condições experimentais das síntese da rota térmica que apresentaram maior eficiência na extração de magnésio

Síntese	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Excesso de agente lixiviante (%)	Eficiência na extração de Mg
RK1	440	60	5	84%
RK2	440	45	25	87%
RK4	415	60	15	86%

De forma geral, as sínteses que apresentaram melhor desempenho na extração de magnésio foram sínteses que foram processadas nas maiores temperaturas testadas (440 e 415 °C) e nos maiores tempos de reação (60 e 45 min).

Embora a síntese RK2 tenha apresentado o maior valor de eficiência na extração de magnésio, a diferença entre esse valor e as eficiências das demais sínteses da tabela acima é sutil (entre 1 e 3% de diferença) em comparação à diferença entre o excesso de agente lixiviante (AS) utilizado (entre 10 e 15% de diferença).

A síntese RK1 apresenta o menor gasto de AS, porém vale destacar que a síntese RK4, além de estar em um meio termo de consumo de agente lixiviante, foi processada em uma temperatura mais branda em relação as demais sínteses, o que representa um menor gasto energético no ataque ácido/térmico do serpentinito. Portanto, a síntese selecionada para caracterização completa dos sólidos foi a síntese RK4 e o seu balanço de massas é apresentado na Figura 37.

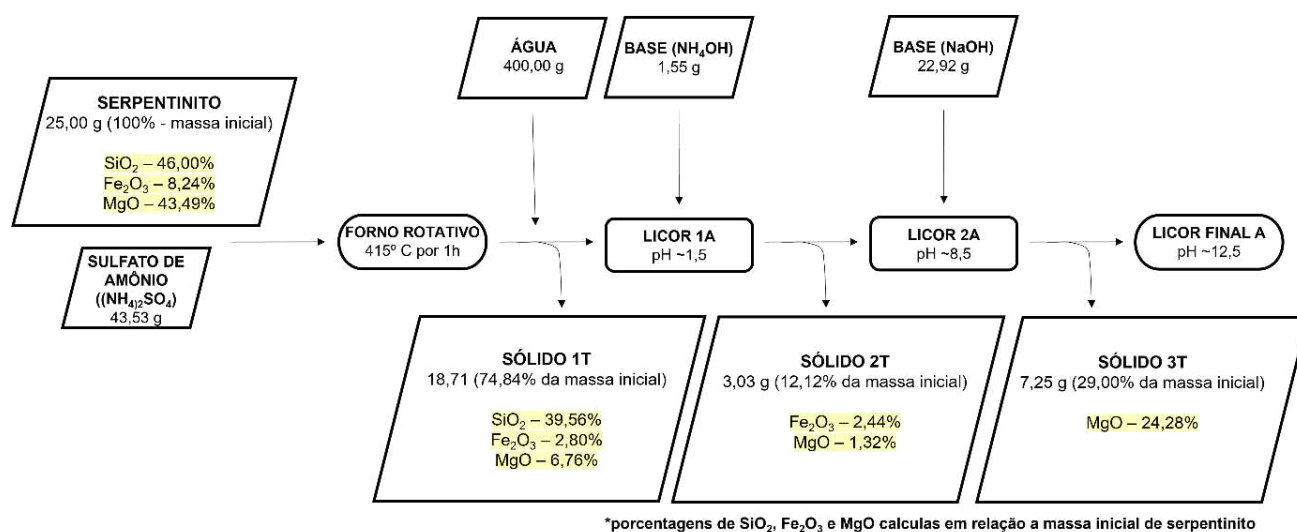


Figura 37 - Balanço de massas para síntese térmica RK4.

Nota-se que a soma das massas dos sólidos produzidos (S1T, S2T e S3T) ultrapassa 100% no balanço de massas – resultando em 115,96%. Isso se deve ao teor residual de sulfato presente nesses sólidos – que aparece na análise por FRX como SO₃ – além do resíduo de sódio encontrado no S3T, como mostrado na Tabela 22 construída a partir de dados obtidos por análise da composição química via MEV/EDS.

Tabela 22 - Teor de SO₃ e Na₂O encontrados nos sólidos S1T, S2T, S3T da rota térmica

Sólido	Teor SO ₃ (%)	Teor Na ₂ O (%)
S1T	5,96	-
S2T	27,57	-
S3T	8,58	7,67

Logo, desconsiderando a massa referente às porcentagens de SO₃ e Na₂O contidas na tabela acima, as massas dos sólidos S1T, S2T e S3T passam a representar respectivamente: 70,36%, 4,87% e 24,24% em relação a massa inicial de serpentinito (25,00 g) – totalizando 99,47% no balanço de massas.

A rota térmica foi baseada na decomposição térmica do sulfato de amônio, utilizado como agente lixiviante, para a produção de bissulfato de amônio (NH₄HSO₄ ou ABS) e amônia gasosa, como descrito por Nduagu et al. (2014). Dessa forma, o ataque do ABS na superfície do serpentinito reage para produzir principalmente sulfatos de Mg e Fe solúveis em água, além de pequenas quantidades de sulfatos de amônio – também solúveis em água.

De forma simplificada – não descrevendo a decomposição térmica do AS – a reação esperada do sulfato de amônio com o serpentino é representada pela equação química abaixo:

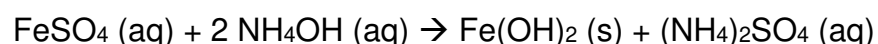


Após a adição de água, como descrito no procedimento da reação térmica, a espécie MgSO₄ é solubilizada, restando apenas SiO₂ como sólido. Isto significa que, assim como na rota aquosa, no produto da reação de lixiviação da rota térmica (sólido 1T – S1T) era esperada apenas a presença de sílica. Todavia, as análises de composição química feitas por MEV/EDS constataram a presença de metais que não foram completamente lixiviados, como magnésio (8,97%) e ferro (3,74%).

Seguindo o mesmo raciocínio aplicado anteriormente nos resultados da rota aquosa, a quantidade de MgO restante no S1T foi associada à parte da sílica presente neste sólido (8,97% de MgO associados à 9,49% de SiO₂). Resumidamente, dos 52,88% de SiO₂ analisados no S1T, 43,39% representam sílica extraída do serpentinito e 9,49% sílica parte do serpentinito não atacado/reagido.

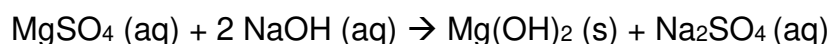
Complementarmente à argumentação acima, o ferro remanescente no S1T também foi associado ao serpentinito não reagido – podendo ser magnetita ou ferro estrutural não atacados durante a reação com o sulfato de amônio.

Ademais, outros metais presentes no serpentinito também foram lixiviados e solubilizados após a reação térmica e adição de água. Para a precipitação destes metais foi aplicada a etapa de precipitação do S2T através da elevação do pH do licor 1T (pós reação) para pH 8,5. A reação predominantemente esperada nesta etapa é visualizada abaixo:



Embora o S2T seja constituído majoritariamente de ferro, também foi observada a presença de outros metais como cálcio, níquel e cromo. Além disso, o magnésio que não era esperado nesta etapa – já que se pH de precipitação é de 12,5 – também foi detectado no S2T, indicando a sua co-precipitação durante a precipitação do ferro.

A precipitação e filtração do S2T resultou no licor 2T, rico em íons de magnésio. Dessa forma, com a elevação do pH para ~12,5 esperava-se a precipitação de $\text{Mg}(\text{OH})_2$, denominado sólido 3T, segundo a seguinte equação química:



Como previsto, o S3T é composto predominantemente por magnésio, com a ressalva da presença de teores de sulfato (8,58%) e sódio (7,67%). A presença desses contaminantes se devem especialmente a dificuldade na filtração do S3T que, consequentemente, inviabilizou a sua lavagem.

Outro ponto a ser destacado é que a massa experimental de MgO (32,36% - MgO presente nos S1T, S2T e S3T) foi menor do que a massa esperada (43,49% - MgO presente no serpentinito inicial), indicando que nem todo o magnésio presente no L2T foi recuperado como $\text{Mg}(\text{OH})_2$ – podendo ter permanecido/seguindo para o licor final T ou ter sido perdido ao longo dos processos de filtração e pesagem de sólidos.

Por último, os demais parâmetros de avaliação da extração de magnésio e sua recuperação como $\text{Mg}(\text{OH})_2$ são apresentados na Tabela 23.

Tabela 23 - Parâmetros de eficiências das síntese térmica

Parâmetro	Resultado (%)
Eficiência na dissolução	25%
Eficiência na extração de Mg	86%
Eficiência na recuperação de Mg como $Mg(OH)_2$	39%

Ainda que a eficiência na extração de magnésio tenha sido significativa, observou-se um baixo valor para a eficiência na recuperação de magnésio como $Mg(OH)_2$. Existem diversos trabalhos que tratam da precipitação do $Mg(OH)_2$ em que são estudadas velocidade de adição da base e agitação do sistema durante a precipitação, pH de precipitação, temperatura, dentre outros. Neste caso, o hidróxido de magnésio foi precipitado utilizando-se NaOH sólido até pH 12,5 – uma tentativa futura no melhoramento da recuperação de magnésio como $Mg(OH)_2$ seria a elevação do pH a partir de uma solução diluída de NaOH e o controle de outros parâmetros como velocidade de agitação e temperatura ao longo do processo de precipitação.

4.2.3. *Influência dos parâmetros experimentais na eficiência da extração de magnésio*

Os experimentos da rota térmica variaram os parâmetros experimentais de temperatura, tempo e excesso de agente lixiviante simultaneamente em 3 níveis cada. Assim, para melhor visualização da influência desses parâmetros na eficiência da extração de magnésio, foi construído um modelo estatístico utilizando-se o *software* Design-Expert – A tabela utilizada para conversão no *software* e o processo de construção e verificação do modelo são apresentados no Apêndice C.

A partir do modelo desenvolvido, gráficos de superfície tridimensionais (Figuras 38-40) foram criados para analisar as interações entre os parâmetros utilizados e seus impactos na eficiência de extração de magnésio. Nos gráficos, as cores azul, verde, amarelo e vermelho indicam, respectivamente, o aumento da extração de magnésio – de baixa para alta eficiência.

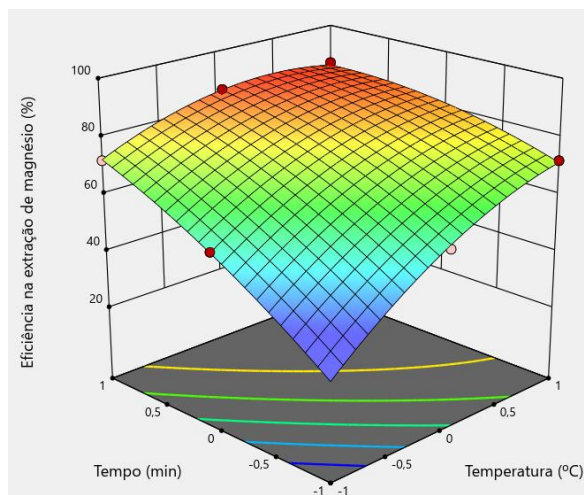


Figura 38 - Efeito da temperatura e do tempo na eficiência de extração de magnésio, considerando excesso de agente lixiviante de 15%.

Pela análise do gráfico acima, observa-se que a temperatura e o tempo foram os parâmetros que mais contribuíram conjuntamente para extração de magnésio, isto é, quando esses parâmetros foram simultaneamente elevados observou-se um aumento na extração de magnésio e vice-versa. Este resultado também é mostrado pelo pequeno valor de p no gráfico ANOVA (Apêndice C, p. 241), em que o valor de p de temperatura e tempo (AB) foi determinado como $<0,0001$ – indicando que a temperatura e o tempo combinados exercem uma influência significativa no modelo/na eficiência na extração de magnésio.

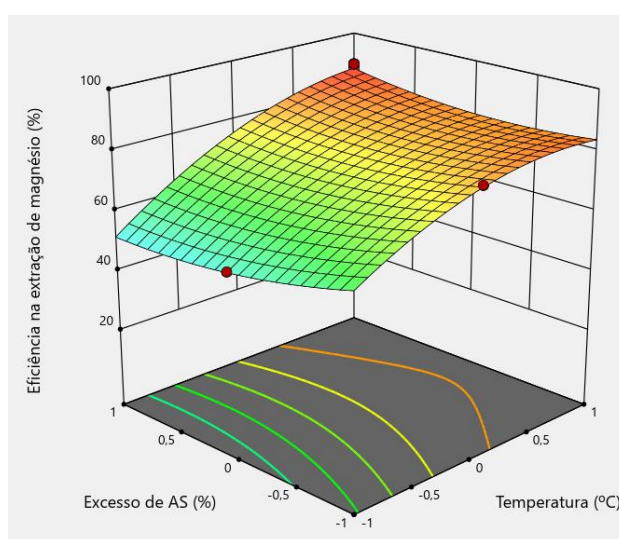


Figura 39 - Efeito da temperatura e excesso de AS na eficiência na extração de magnésio, considerando o tempo de reação de 45 min.

Em seguida, nota-se que o efeito da temperatura e do excesso de AS (AC) na extração de magnésio também foi significativo (Figura 39), porém menor do que a temperatura e o tempo (valor de p determinado como 0,0030 – Apêndice C). Por fim, o efeito do tempo e do excesso de AS (BC) na extração de magnésio obteve a menor interação em comparação com a interação de outros parâmetros (Figura 40).

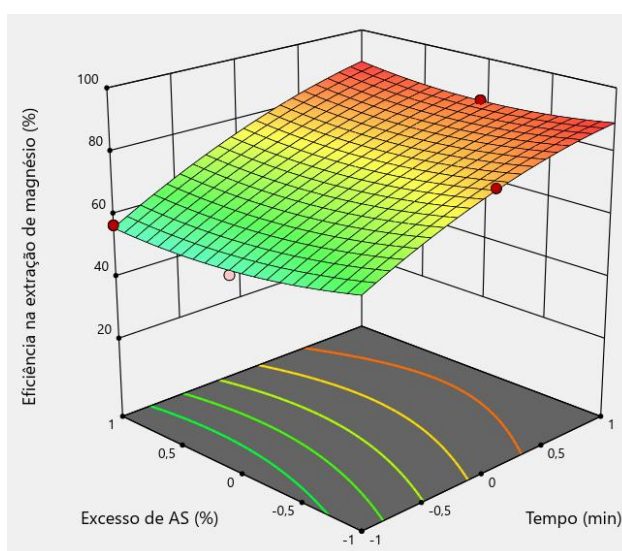


Figura 40 - Efeito do tempo e excesso de AS na eficiência da extração de magnésio, considerando a temperatura de 415 °C.

Ademais, a partir da variação do parâmetro fixo contido em cada gráfico gerado foi possível analisar o impacto dos parâmetros individualmente na eficiência da extração de magnésio, em que o primeiro parâmetro analisado foi a temperatura de reação, como apresentado na Figura 41.

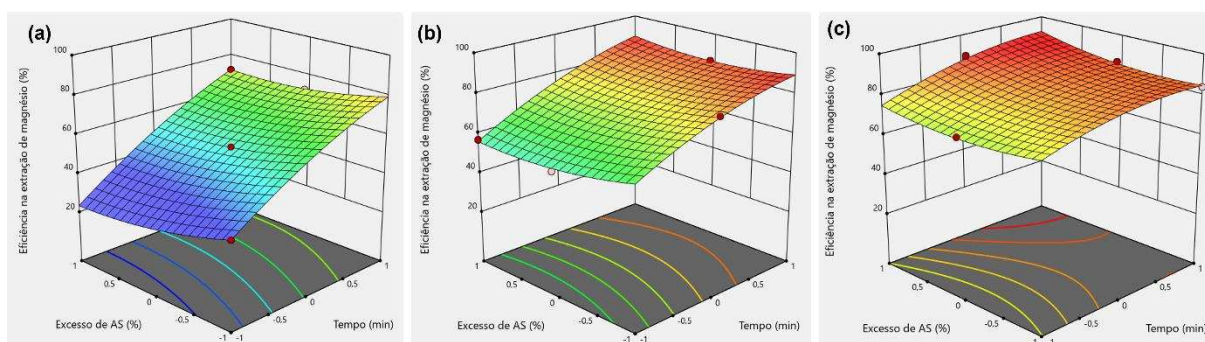


Figura 41 - Efeito do tempo e excesso de AS na eficiência da extração de magnésio, considerando a temperatura de (a) 390 °C; (b) 415 °C; (c) 440 °C.

No gráfico mostrado, em (a) observa-se que mesmo variando-se o tempo e o excesso de AS à baixas temperaturas a eficiência na extração de magnésio se mantém em grande parte do espaço amostral abaixo de 60%, podendo ser reduzida para 20%. Enquanto em (c), observa-se que à altas temperaturas a eficiência na extração de Mg fica próxima ou acima de 80% independentemente dos valores de tempo e excesso de AS.

O segundo parâmetro analisado foi o tempo de reação, que foi fixado em 30, 45 e 60 minutos, como apresentado na Figura 42.

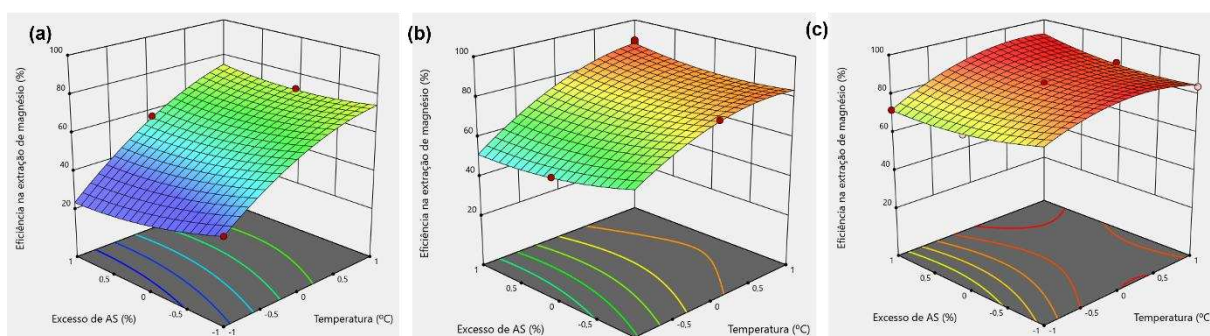


Figura 42 - Efeito da temperatura e excesso de AS na eficiência na extração de magnésio, considerando o tempo de reação de (a) 30 min; (b) 45 min; (c) 60 min.

Pela análise dos gráficos acima, observa-se que o tempo, assim como a temperatura, exerce influência direta na eficiência da extração de magnésio. Tal observação corrobora com o resultado de que o tempo e a temperatura combinados simultaneamente são os parâmetros que mais influenciam na extração térmica de magnésio do serpentinito.

Por último, o parâmetro de excesso de reagente foi fixado em 5%, 15 e 25% de excesso, como apresentado na Figura 43.

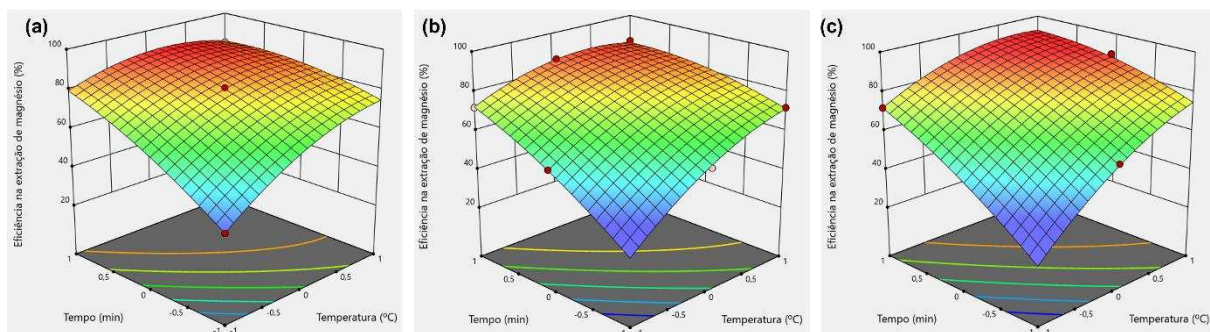


Figura 43 - Efeito da temperatura e do tempo na eficiência de extração de magnésio, considerando o excesso de agente lixiviante de (a) 5% de excesso; (b) 15% de excesso; (c) 25% de excesso.

Pela análise da figura acima, é possível notar que o perfil dos gráficos se mantém semelhantes para todos os excessos de AS testados, ou seja, a variação da quantidade de excesso do agente lixiviante não provoca alterações significativas na eficiência da extração de magnésio.

Além disso, é interessante destacar que as menores eficiências na extração de Mg nos gráficos (a), (b) e (c) da Figura 43 (em azul) ocorrem em regiões em que a temperatura e o tempo de reação são reduzidos, confirmando, mais um vez, que estes dois parâmetros exercem maior influência na extração de magnésio enquanto, embora o excesso de agente lixiviante ocasione impactos, a sua variação não contribui para um aumento ou diminuição significativos na eficiência da extração de magnésio.

4.2.4. Caracterização do sólido 1T obtido na rota térmica

O sólido 1T (S1T) é o primeiro sólido obtido na rota térmica, resultado da extração sólido-sólido entre o serpentinito e o sulfato de amônio realizada no reator de forno rotativo. Sua composição química foi determinada através da análise MEV/EDS e é apresentada na Tabela 24.

Tabela 24 - Composição química do S1T obtida via MEV/EDS

Composto	Teor (%)
SiO ₂	52,88
N ₂ O ₅	27,49
MgO	8,97
SO ₃	5,96
Fe ₂ O ₃	3,74
Al ₂ O ₃	0,60
Cr ₂ O ₃	0,35

Como a reação térmica foi realizada utilizando sulfato de amônio ((NH₃)₂SO₄) observou-se na composição do sólido pós reação (S1T) a presença das espécies N₂O₅ e SO₃, considerados contaminantes.

Também foi observado que a lixiviação dos metais presentes no serpentinito (e.g. magnésio, ferro, alumínio) não foi completa, pois havia a presença deles no S1T. Todavia, o aumento no teor de SiO₂ indica que a rocha foi de fato lixiviada, em que houve a extração de sílica.

Também foi realizada a análise de DRX com o objetivo de verificar as fases minerais presentes no S1T (Figura 44).

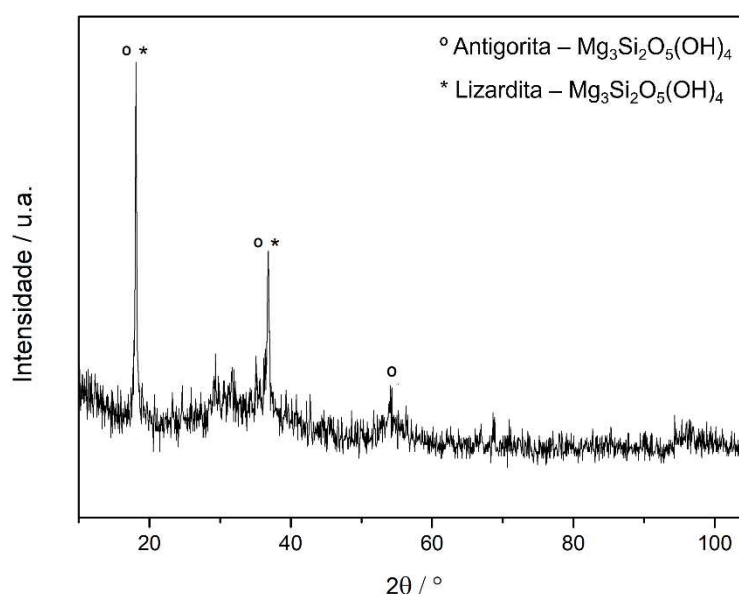


Figura 44 - Difratoograma de raios X do S1T.

No difratograma de raios X do S1T foram observados picos característicos das fases antigorita – Mg₃Si₂O₅(OH)₄ (JCDPS 7-417) e lizardita – Mg₃Si₂O₅(OH)₄ (JCDPS 50-1625) – indicando que neste sólido há a presença de serpentinito não reagido. Além disso, a amostra é magnética o que pode indicar uma fase relacionada à ferrita de baixa cristalinidade, pois o DRX não mostra evidência clara da presença da fase ferrita. Além disso, observou-se que o difratograma possui aspecto ruidoso, com maior protuberância na região de 2θ entre 20° e 40°, podendo ser um indicativo da presença de sílica amorfa no sólido (MUSIĆ; FILIPOVIĆ-VINCEKOVIĆ; SEKOVANIĆ, 2010; RÊGO et al., 2015).

A análise do comportamento térmico do S1T resultou na curva termogravimétrica apresentada na Figura 45.

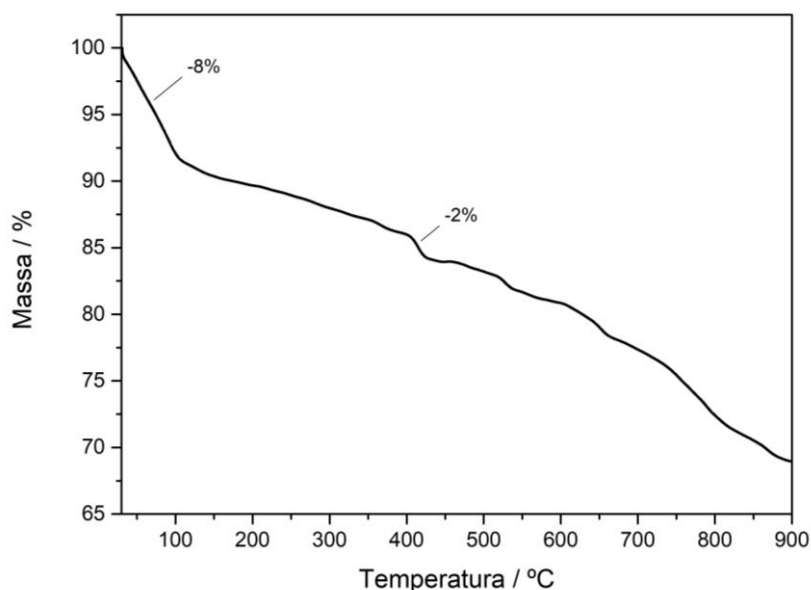


Figura 45 - Curva termogravimétrica do S1T.

Inicialmente, foi observada a perda de 8% da massa entre as temperaturas de 30-110 °C referentes a perda de água superficial presente no sólido. Em seguida, entre as temperaturas de 399-442 °C observou-se um pequeno evento que resultou na perda de 2% atribuídos a desidroxilação dos minerais restantes no serpentinito não reagido.

Por fim, a partir de 520 °C observou-se uma perda de massa que não foi estabilizada até o final da análise térmica, indicando que até 900 °C ainda estava ocorrendo redução na massa da amostra analisada. É válido lembrar que o S1T foi resultado da reação entre o serpentinito e o sulfato de amônio a 415 °C e, segundo Nduagu et. al (2014), até aproximadamente 400 °C o sulfato de amônio se decompõe em bissulfato de amônio e após essa temperatura algumas espécies de sulfato podem ser liberadas. Assim, a perda contínua de massa após 520 °C foi atribuída a degradação de sulfatos remanescentes no S1T.

Finalmente, na Figura 46 são apresentadas as imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do S1A, em que foi observada grande heterogeneidade de tamanho de partículas, que se apresentaram morfologicamente

de na forma de placas, de forma mais uniforme se comparadas as partículas do S1A observadas anteriormente (Item 4.1.5. – Fig. 19).

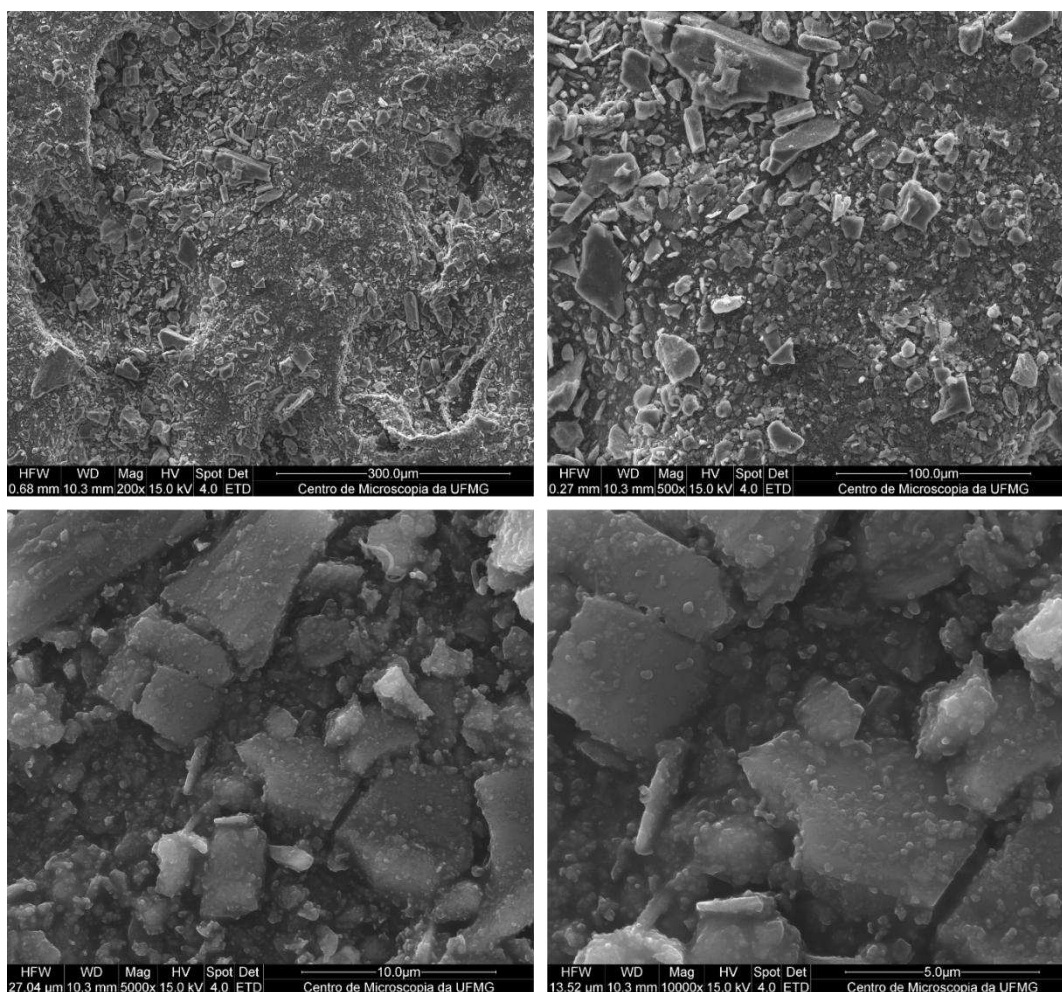


Figura 46 - Imagens de MEV com diferentes ampliações (300 a 5 μm) do S1T produzido na rota térmica.

No mapeamento EDS (Figura 47), os principais elementos encontrados foram o silício, oxigênio, ferro e magnésio. Em comparação a análise de MEV/EDS do serpentinito antes da reação, observou-se a visível redução de áreas contendo magnésio, o que corrobora com o alto valor encontrado na eficiência de extração de magnésio da síntese térmica. Outro ponto a ser destacado é que, ao contrário do observado no S1A (item 4.1.5. – Fig. 20), o ferro presente no sólido pós reação (S1T) não está disperso na amostra, isto é, o ferro no S1T aparece em pontualmente.

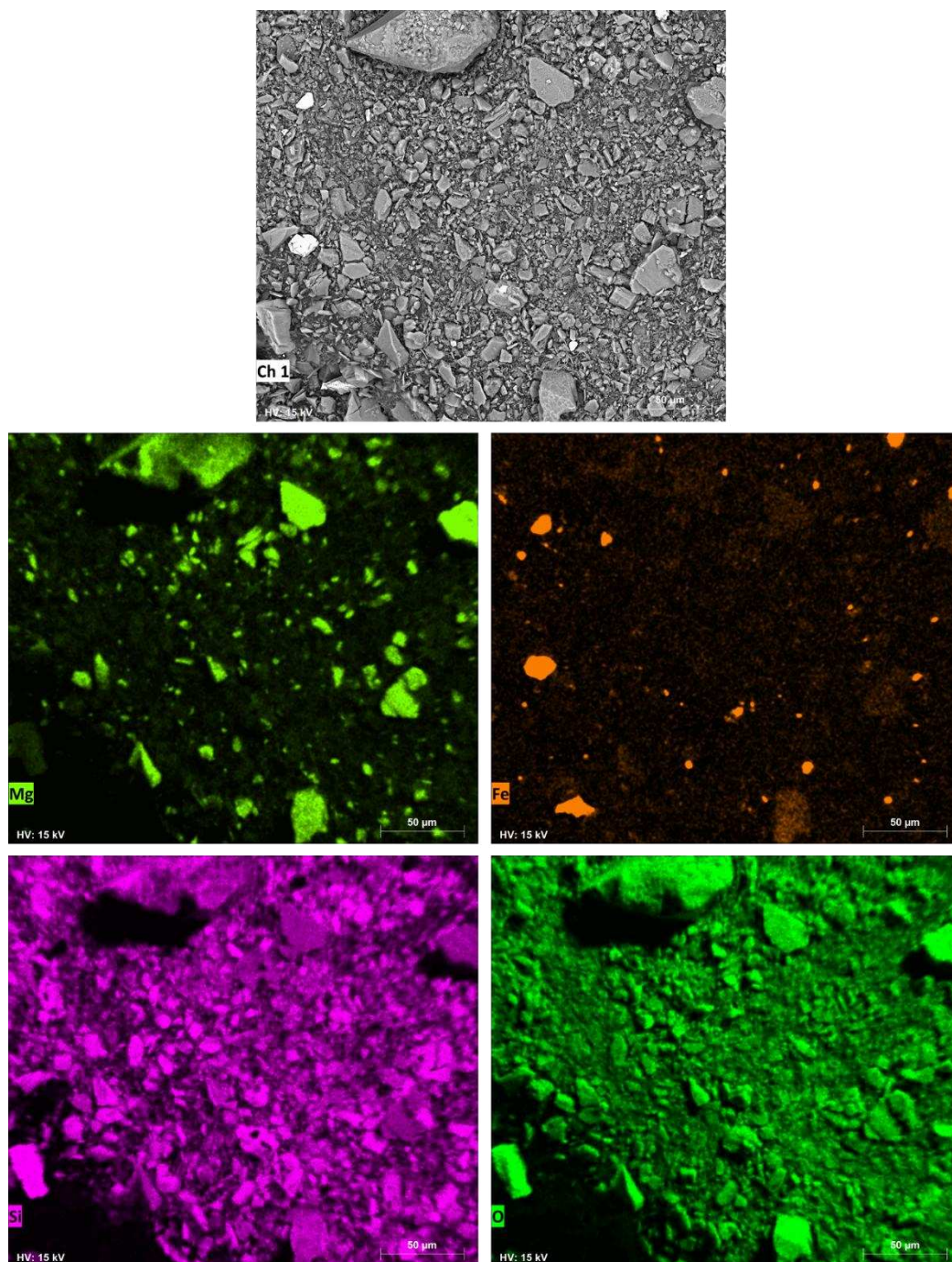


Figura 47 - Imagens MEV e mapeamento de elementos por EDS do S1T produzido na rota térmica.

4.2.5. Caracterização do sólido 2T obtido na rota térmica

O segundo sólido obtido na rota térmica é o S2T, resultado da elevação do pH do licor 1T para pH 8,5. A composição química deste sólido obtida por MEV/EDS é visualizada na Tabela 25.

Tabela 25 - Composição química do S2T obtida via MEV/EDS

Composto	Teor (%)
N_2O_5	35,81
SO_3	27,57
Fe_2O_3	20,21
MgO	10,87
Cr_2O_3	2,91
Al_2O_3	1,48
SiO_2	0,72
MnO	0,44

No sólido 2T também foi observado a presença de nitrogênio e sulfato como contaminantes, devido a utilização de um agente lixiviante que continha enxofre e nitrogênio. Além do mais, mesmo que o metal que apresente maior teor no S2T seja o ferro, nota-se que o segundo metal em maior quantidade é o magnésio, evidenciando a co-precipitação deste metal de forma indesejada no S2T.

O comportamento térmico do S2T pode ser observado na curva termogravimétrica da Figura 48.

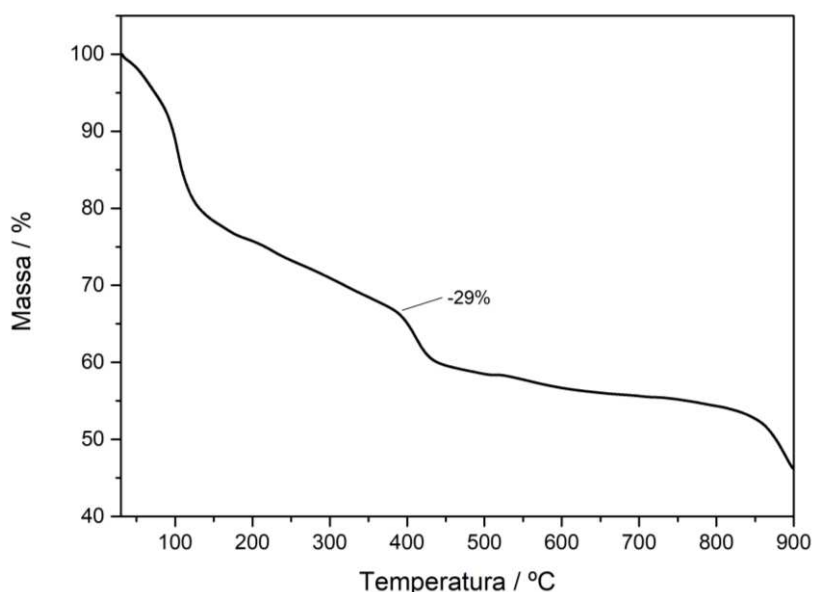


Figura 48 - Curva termogravimétrica do S2T.

Observou-se uma perda de aproximadamente 29% da massa inicial entre as temperaturas de 30-445 °C que foi atribuída a perda de água superficial seguida da perda de água de cristalização ocorrida pela desidroxilação de hidróxidos que compõe o sólido 2T, como hidróxidos de ferro e magnésio (CAMENAR et al., 2018; CHEN et al., 2015). Por fim, foi observado o início de um evento de perda de massa acima de 800 °C que foi atribuído ao início da degradação de sulfato, contaminante presente no S2T que se decompõe à altas temperaturas (PELOVSKI; PETKOVA; NIKOLOV, 1996).

As imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do S2T são apresentadas na Figura 49. Nelas, foram observadas partículas com grande variação de tamanhos e morfologia.

No mapeamento EDS (Figura 50), os principais elementos encontrados foram o magnésio, ferro, oxigênio e enxofre. A distribuição uniforme do Mg, Fe e O indica uniformidade na distribuição dos hidróxidos de magnésio e ferro formados na precipitação do S2T e a presença de enxofre por toda amostra analisada é mais um indicativo da contaminação deixada pelo uso do sulfato de amônio na etapa de lixiviação do serpentinito.

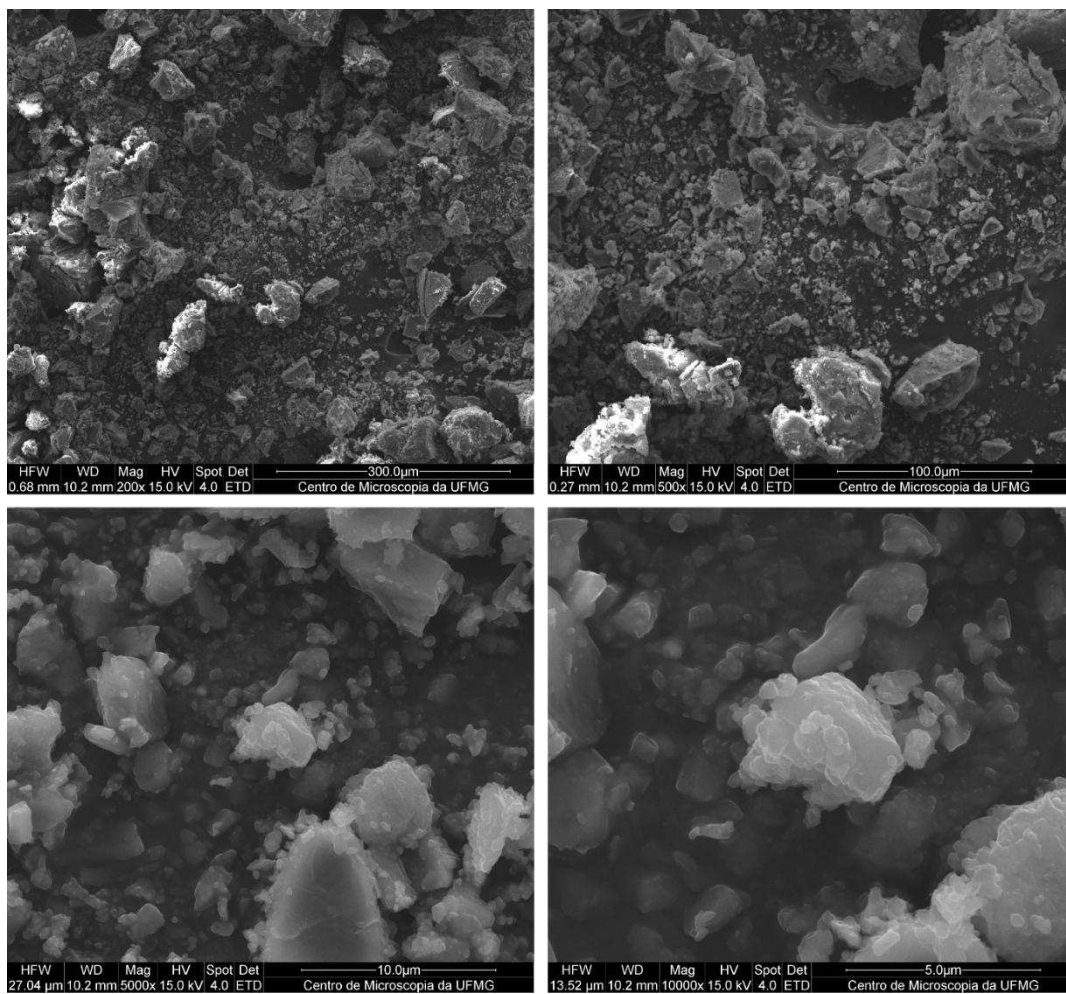


Figura 49 - Imagens de MEV com diferentes ampliações (300 a 5 μm) do S2T produzido na rota térmica.

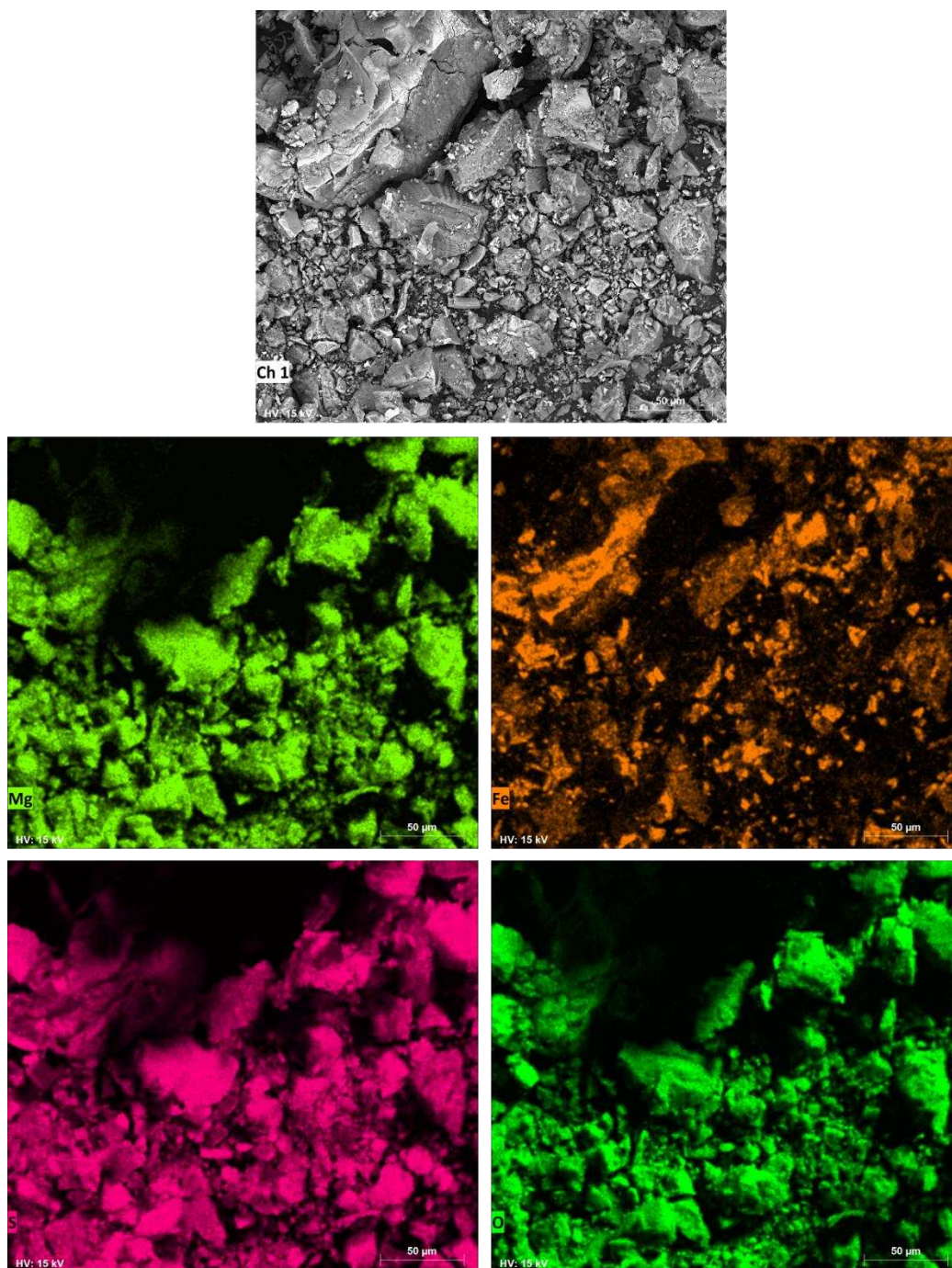


Figura 50 - Imagens MEV e mapeamento de elementos por EDS do S2T produzido na rota térmica.

4.2.6. Caracterização do sólido 3T obtido na rota térmica

O último sólido precipitado na rota térmica foi o S3T que deveria ser formado majoritariamente por $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Sua composição química obtida por MEV/EDS é apresentada na Tabela 26.

Tabela 26 - Composição química do S3T obtida via MEV/EDS

Composto	Teor (%)
MgO	83,74
SO ₃	8,58
Na ₂ O	7,67

Embora o S3T seja de fato majoritariamente composto por MgO, observou-se grande contaminação de sulfato, transferido ao longo do processo, e sódio, devido ao uso de NaOH para a precipitação do S3T. Para reduzir os níveis desses contaminantes o ideal seria lavar o S3T, entretanto, como esse sólido precipitado se apresentava na forma de gel, a sua filtração foi dificultada e, devido ao tempo limitado de permanência na Universidade de Åbo (Finlândia), este sólido não foi lavado.

Além disso, também foi realizada a Difração de Raios X do S3T, resultando no difratograma apresentado na Figura 51 que apresentou picos característicos do mineral brucita ou $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (JCDPS 83-114).

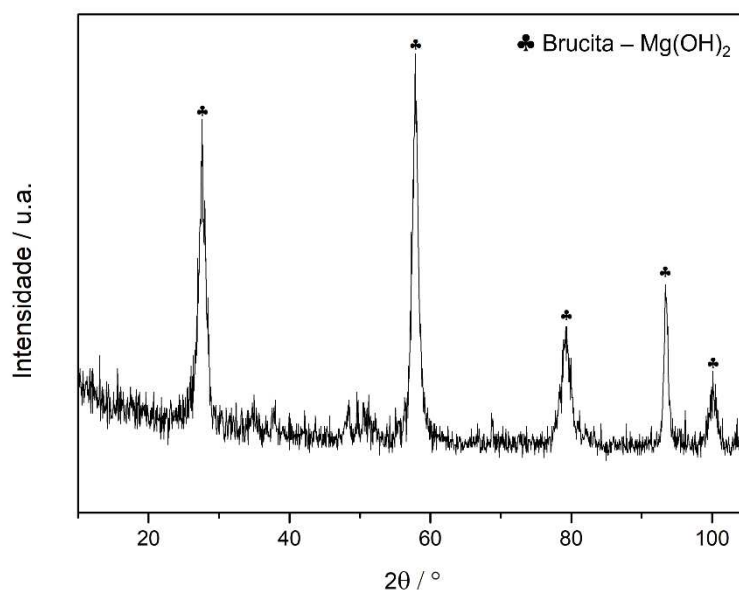


Figura 51 - Difratoograma de raios X do S3T.

Por fim, a análise térmica do S3T, mostrada na Figura 52, resultou em uma curva termogravimétrica típica do Mg(OH)_2 (CHEN et al., 2015; HAN; XU; HUA, 2023). Nela, observou-se a perda de 23% da massa inicial entre as temperaturas 267 – 400 °C, resultado da desoxidação do hidróxido através da perda de água, resultando em MgO ao final da análise.

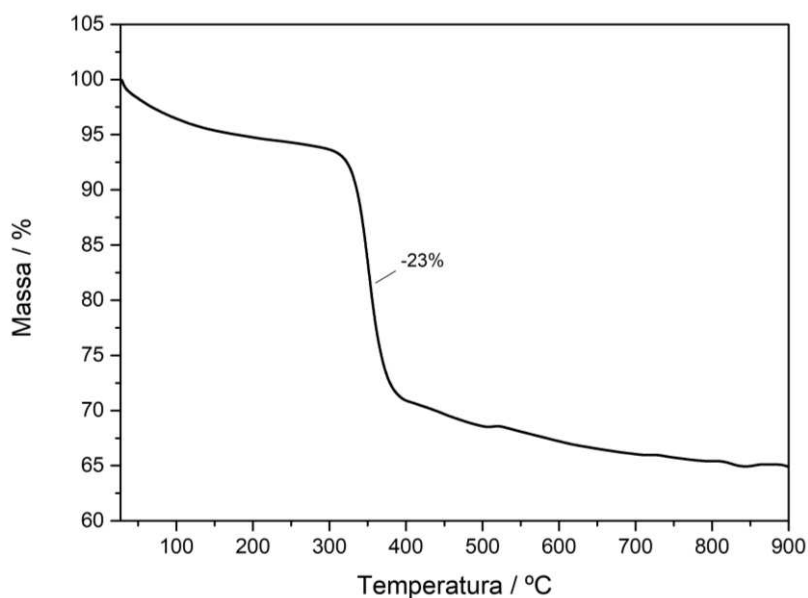


Figura 52 - Curva termogravimétrica do S3T.

As imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do S3A são visualizadas na Figura 53, em que foi observada grande heterogeneidade de partículas com variados tamanhos e morfologias. Por último no mapeamento EDS, apresentado na Figura 54, foi observada uma distribuição uniforme dos elementos Mg e O, que constituem majoritariamente o S3T. Contudo, também foi identificada a presença dos contaminantes sódio e enxofre, reflexo da não lavagem do S3T após filtração.

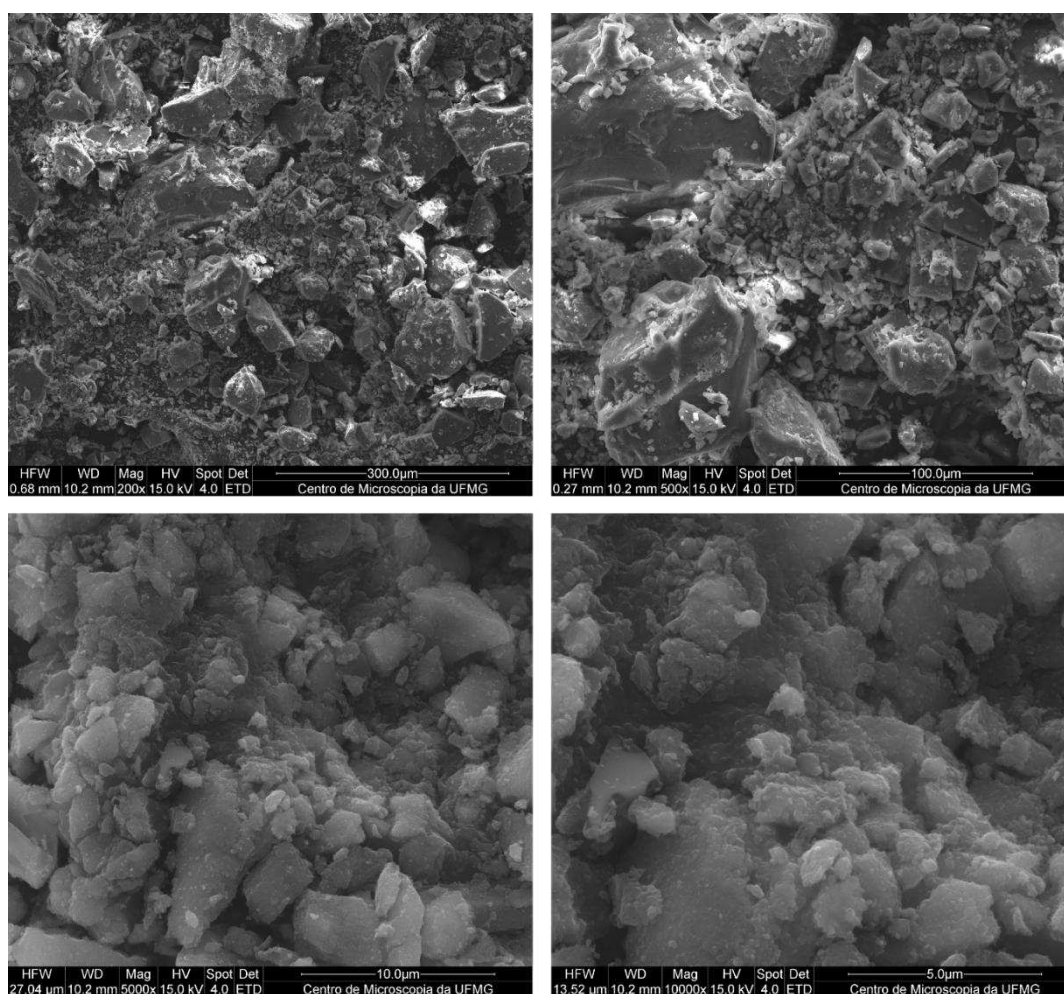


Figura 53 - Imagens de MEV com diferentes ampliações (300 a 5 µm) do S3T produzido na rota térmica.

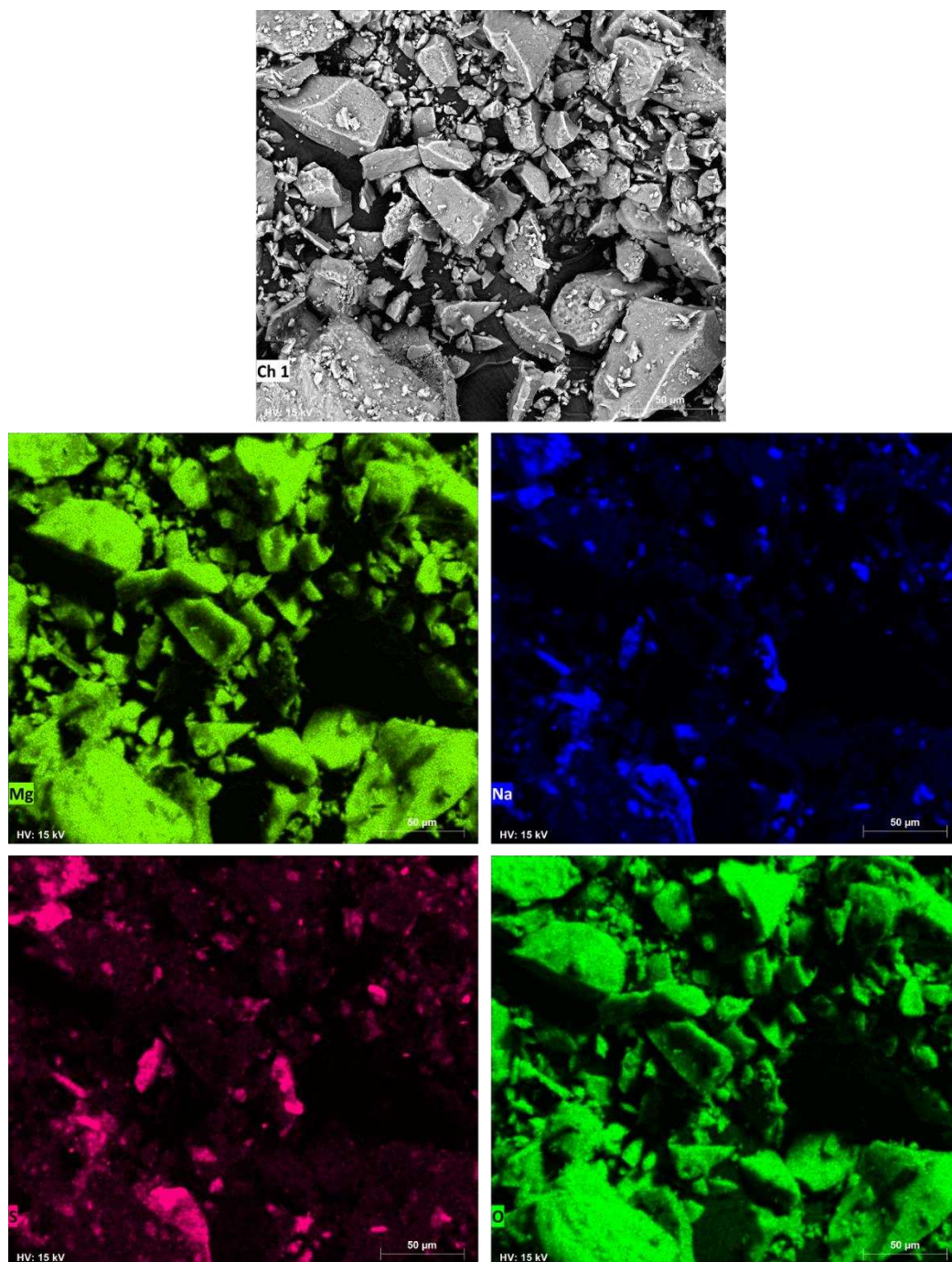


Figura 54 - Imagens MEV e mapeamento de elementos por EDS do S3T produzido na rota térmica.

5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

O objetivo geral deste trabalho era a transformação de serpentinito em hidróxido de magnésio, o que foi satisfatoriamente atingido a partir do desenvolvimento de duas rotas ácidas: a rota aquosa e a térmica.

Na rota aquosa o agente lixiviante que apresentou melhor resultado foi o ácido sulfúrico à temperatura de 70 °C por 2 h. Nesta reação, a eficiência máxima na extração de magnésio obtida foi de 79%, com uma recuperação de magnésio na forma de Mg(OH)_2 de 82%.

Além disso, a síntese otimizada na rota aquosa foi testada em escala piloto, produzindo aproximadamente 540 g de hidróxido de magnésio por batelada em um reator de 5 L de volume. No teste piloto, a eficiência na extração de magnésio foi de 78% com recuperação de magnésio como Mg(OH)_2 de 76%.

Na rota térmica o agente lixiviante foi o sulfato de amônio desenvolvendo-se uma síntese com extração sólido-sólido em um reator de forno rotativo à 415 °C por 60 minutos. Nesta rota, a eficiência na extração de magnésio do serpentinito foi de 86%. Entretanto, a recuperação de magnésio como Mg(OH)_2 foi de 39% evidenciando que esta etapa do processo necessita de otimizações para aumentar a quantidade de hidróxido de magnésio gerada ao final da síntese.

Em ambas as rotas, foram gerados 3 sólidos: sólido 1 (S1A: rota aquosa e S1T: rota térmica) constituído de sílica amorfa e serpentinito não reagido; sólido 2 (S2A: rota aquosa e S2T: rota térmica) constituído principalmente por ferro e magnésio; e sólido 3 (S3A: rota aquosa e S3T: rota térmica) formado majoritariamente por Mg(OH)_2 .

Na rota aquosa, foi possível obter Mg(OH)_2 de teores de MgO que variaram de 94-97%, enquanto na rota térmica, a pureza do Mg(OH)_2 foi de aproximadamente 84% de MgO. É interessante destacar que a lavagem dos sólidos 3 após filtração foi um fator determinante para o aumento na pureza dos hidróxidos de magnésio obtidos.

Dessa forma, destaca-se que, embora a rota térmica tenha apresentado melhores resultados em termos de performance na eficiência na extração de magnésio do serpentinito, a rota aquosa apresentou melhor performance geral, especialmente em termos de processo industrial, apresentando menor complexidade para o sua adaptação em maiores escalas.

Como perspectiva, há a previsão da construção e operação de uma planta piloto na empresa Pedras Congonhas que contará com um reator de capacidade de 500 L, o que levará a síntese aquosa desenvolvida neste trabalho para uma escala 100x maior que a escala testada no pré-piloto (reator encamisado de vidro de volume de 5 L). A construção da unidade piloto possibilitará o estudo e otimização de parâmetros que ajudarão no planejamento para a construção de uma futura unidade industrial para a produção de $\text{Mg}(\text{OH})_2$, pois a operação piloto simulará situações impossibilitadas de serem simuladas em laboratório (e.g. utilização de volumes acima de 100 L, adição automatizada de reagentes, fluxo automatizado do processo e utilização de filtro prensa). A unidade piloto será construída nas instalações da mineradora Pedras Congonhas e sua montagem preliminar pode ser visualizada na Figura 55.



Figura 55 – Montagem da unidade piloto para produção de $\text{Mg}(\text{OH})_2$.
Volume do reator: 500 L.

REFERÊNCIAS

- ADAPTACLIMA, **Acordo Internacionais e Políticas Públicas**. Plataforma de Conhecimento em Adaptação à Mudança do Clima. Disponível em: <<https://bit.ly/3kw2glP>>. Acesso em: 15 fev. 2023.
- ALVES, N. et al. Potential use of serpentinite for CO₂ mineral storage. **Química Nova**, v. 36, n. 6, p. 773–777, 2013.
- AMARAL, L. F. et al. Mecanismos de hidratação do óxido de magnésio. **Cerâmica**, v. 53, n. 328, p. 368–372, dez. 2007.
- BRASIL. MMA – Ministério do Meio Ambiente. **Efeito Estufa e Aquecimento Global**. Disponível em: <<https://antigo.mma.gov.br/informma/item/195-efeito-estufa-e-aquecimento-global.html>>. Acesso em: 12 jun. 2024.
- BRASIL. MMA – Ministério do Meio Ambiente. **Compromissos Estabelecidos na Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre Mudança do Clima (UNFCCC)**. Disponível em: <<https://antigo.mma.gov.br/component/k2/item/15142-contribuições-para-o-documento-base.html>>. Acesso em: 16 dez. 2024.
- BRASIL. ONU BRASIL – Nações Unidas Brasil. **O que são as mudanças climáticas?**. Disponível em: <<https://brasil.un.org/pt-br/175180-o-que-são-mudanças-climáticas>>. Acesso em: 12 jun. 2024.
- BRASIL. PLANALTO. **Brasil na COP28: liderança climática e expectativas para futuro sustentável**. Disponível em: <<https://encurtador.com.br/KOqyd>>. Acesso em: 12 jun. 2023.
- ÇAKAN, Y.; GÖNEN, M. Amorphous Silica Production from Serpentine and its Techno-Economic Analysis. **Journal of the Turkish Chemical Society Section B: Chemical Engineering**, v. 7, n. 1, p. 61–68, 1 abr. 2024.
- CAMENAR, E. L. et al. Synthesis and characterization of mixed Fe(III):Al hydroxides and oxides with potential application as pigments obtained from the mixture of goethite and boehmite gels. **Cerâmica**, v. 64, n. 371, p. 331–340, 1 jul. 2018.
- CARMIGNANO, O. R. R. D. et al. Serpentinites: Mineral structure, properties and technological applications. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 2020.
- CHEN, Y. et al. A Novel Preparation of Nano-sized Hexagonal Mg(OH)₂. **Procedia Engineering**, v. 102, p. 388–394, 2015.
- DE CARVALHO, A. P. T. et al. Processo de obtenção de óxido de magnésio e silicato de sódio a partir da rocha serpentinito e seus rejeitos e produto, 2020. Instituição de registro: INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial. Depósito: 16 dez. 2020.
- DENCHAK, M. **Greenhouse Effect 101**. 2019. Disponível em: <<https://on.nrdc.org/3m4aO45>>. Acesso em: 14 fev. 2023.
- DEVASAHAYAM, S.; STREZOV, V. Thermal decomposition of magnesium carbonate with biomass and plastic wastes for simultaneous production of hydrogen and carbon avoidance. **Journal of Cleaner Production**, v. 174, p. 1089–1095, 20 jan. 2018.
- DICHICCO, M. C. et al. Serpentine Carbonation for CO₂ Sequestration in the Southern Apennines: Preliminary Study. **Energy Procedia**, v. 76, p. 477–486, 2015.
- DIOGO, E. B. T. et al. Carbon nanostructures supported on Co/serpentinite for sulfentrazone removal. **Frontiers in Carbon**, v. 3, 21 mai. 2024.

DUNN, K. Process Improvement Using Data Release 10d109. [s.l: s.n.]. Disponível em: <<https://learnche.org/pid/PID.pdf?>>. Acesso em: 17 dez. 2024.

EVANS, B. W.; HATTORI, K.; BARONNET, A. Serpentine: What, why, where? **Elements**, v. 9, n. 2, p. 99–106, 2013.

GAHLAN, H. A. et al. Origin of magnetite veins in serpentinite from the Late Proterozoic Bou-Azzer ophiolite, Anti-Atlas, Morocco: An implication for mobility of iron during serpentinization. **Journal of African Earth Sciences**, v. 46, n. 4, p. 318–330, nov. 2006.

GILBERTO COSTA, A.; SANTOS CAMPELLO, M. ROCHAS INDUSTRIAIS. [s.l: s.n.].

HAN, X. C.; XU, H. J.; HUA, W. S. Decomposition performance and kinetics analysis of magnesium hydroxide regulated with C/N/Ti/Si additives for thermochemical heat storage. **Applied Energy**, v. 344, 15 ago. 2023.

HRSK, D.; SUČIK, G. The thermophysical properties of serpentinite. [s.l: s.n.]. Disponível em: <<https://www.researchgate.net/publication/26490222>>.

INESC – Instituto de Estudos Socioeconômicos. **COP 27 – Apesar do pouco avanço global, Brasil renasce em esperança**. 2022. Disponível em: <<https://bit.ly/41IHgie>> Acesso em: 15 fev. 2023.

INTRATEC – Intratec Primary Commodity Prices. **Hydrochloric Acid Prices: Historical and Current**. Disponível em: <<https://www.intratec.us/chemical-markets/hydrochloric-acid-price>>. Acesso em: 27 nov. 2024.

INTRATEC – Intratec Primary Commodity Prices. **Sulfuric Acid Prices: Historical and Current**. Disponível em: <<https://www.intratec.us/chemical-markets/sulfuric-acid-price>>. Acesso em: 27 nov. 2024.

L.L. LEBLANC, Filled Polymers: Science Industrial Applications, CRC Press Taylor & Francis Group, New York, 2010.

LUIZ, B. **Governo brasileiro anuncia que vai apresentar nova meta climática na COP-29**. Disponível em: <<https://noticias.uol.com.br/politica/ultimas-noticias/2024/11/08/brasil-nova-meta-climatica-cop-29.htm>>. Acesso em: 16 dez. 2024.

MAGDY, S. **Atividades de petróleo e gás são os maiores emissores de gases de efeito estufa, aponta relatório**. 2022. Disponível em: <<http://glo.bo/3lqw0bJ>>. Acesso em: 23 fev. 2023.

MANN, M. E. **greenhouse gas | Definition, Emissions, & Greenhouse Effect**. 2019. Disponível em: <<https://www.britannica.com/science/greenhouse-gas>>. Acesso em: 14 fev. 2023.

MUSIĆ, S.; FILIPOVIĆ-VINCEKOVIĆ, N.; SEKOVANIĆ, L. Precipitation of amorphous SiO₂ particles and their properties. v. 28, n. 01, p. 89–94, 2010.

NDUAGU, E. I. et al. Mechanisms of serpentine-ammonium sulfate reactions: Towards higher efficiencies in flux recovery and Mg extraction for CO₂ mineral sequestration. **RSC Advances**, v. 4, n. 110, p. 64494–64505, 2014.

NIH – NATIONAL INSTITUTES OF HEALTH. **Magnesium**. 2022. Disponível em: <<https://ods.od.nih.gov/factsheets/Magnesium-HealthProfessional/>>. Acesso em: 14 nov. 2024.

PAZ, G. M. et al. Solid state reaction of serpentinite Mg₃Si₂O₅(OH)₄ with NaOH to produce a new basic catalytic phase Na₂Mg₂Si₂O₇ For biodiesel production. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 29, n. 9, p. 1823–1829, 2018.

PRATES, C. D. **Transformação de rejeitos da mineração de ferro e serpentinito em silicatos e outros produtos de valor agregado**. Orientadora: Ana Paula de Carvalho Teixeira. 2022. 148 f.

Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Ciências Exatas, Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2022.

PEDRAS CONGONHAS. **Áreas de atuação**. Disponível em: <<http://www.pedrascongonhas.com.br/empresa>>. Acesso em: 16 dez. 2024.

PELOVSKI, Y.; PETKOVA, V.; NIKOLOV, S. Study of the mechanism of the thermochemical decomposition of ferrous sulphate monohydrate. **Thermochimica Acta**, v. 274, n. 1–2, p. 273–280, 25 mar. 1996.

PETERSON, M. **Produção de Sulfato Ferroso a partir da Pirita: Desenvolvimento Sustentável**. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, maio 2008.

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**, v. 319, p. 373–407, set. 2017.

RÊGO, J. H. S. et al. Effect of Particle Size of Residual Rice-Husk Ash in Consumption of $Ca(OH)_2$. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 27, n. 6, jun. 2015.

RESINTECH. Resintech technical data sheet: Sulfuric vs Hydrochloric. Disponível em: <<chrome-extension://efaidnbmnnnibpcajpcglclefindmkaj/https://resintech.com/wpcontent/uploads/2021/06/Sulfuric-vs.-Hydrochloric.pdf>> . Acesso em: 27 nov. 2024.

SIROTA, V. et al. Preparation of crystalline $Mg(OH)_2$ nanopowder from serpentinite mineral. **International Journal of Mining Science and Technology**, v. 28, n. 3, p. 499–503, 1 maio 2018.

STASIULAITIENE, I. et al. Parameters affecting $Mg(OH)_2$ extraction from serpentinites in lithuania for the purpose of CO_2 reduction by mineral carbonation. **Environmental Progress and Sustainable Energy**, v. 33, n. 2, p. 512–518, 2014.

STRAITS RESEARCH. **Magnesium Hydroxide Market Size, Share | Growth Report 2032**. Disponível em: <<https://straitsresearch.com/report/magnesium-hydroxide-market>>. Acesso em: 17 6 dez. 2024.

TEIR, S. et al. Dissolution of natural serpentinite in mineral and organic acids, **International Journal of Mineral Processing**, v. 83, p. 36-46, 2007.

TROPEAKA. **9 interesting facts about the mineral magnesium**. 2021. Disponível em: <<https://tropeaka.com/blogs/the-latest/9-interesting-facts-about-the-mineral-magnesium>> . Acesso em: 14 nov. 2024.

UNITED NATIONS. UN Climate Change Conference - United Arab Emirates. 2024. Disponível em: <<https://unfccc.int/cop28>>. Acesso em: 12 jun. 2024.

VIEIRA, K. R. M. et al. Understanding the acid dissolution of Serpentinites (Tailings and waste rock) for use in indirect mineral carbonation. **South African Journal of Chemical Engineering**, v. 40, p. 154–164, 1 abr. 2022.

WWF-BRASIL, **As mudanças climáticas**. Disponível em: <https://www.wwf.org.br/natureza_brasileira/reducao_de_impactos2/clima/mudancas_climaticas2/>. Acesso em: 12 jun. 2024.

YALÇIN ÇAKAN; MEHMET GÖNEN. Serpantin Mineralinden Amorf Silika Üretimi ve Proses Şartlarının Optimizasyonu. **DergiPark (Istanbul University)**, 4 jul. 2022.

ZEVENHOVEN, R. et al. A comparison of CO_2 mineral sequestration processes involving a dry or wet carbonation step. **Energy**, v. 117, p. 604–611, 15 dez. 2016.

ZEVENHOVEN, R. et al. Stepwise serpentinite carbonation using the Åbo Akademi route-status and latest developments. **ACEME13**, p. 391-400, 2013.

APÊNDICE A – ANÁLISES DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X DOS SÓLIDOS PRODUZIDOS NA ROTA AQUOSA

Tabela A 1 - Análise de FRX do serpentinito utilizado em todas as sínteses da rota aquosa

Composto	Teor (%)
MgO	42,85
SiO ₂	40,78
Fe ₂ O ₃	10,97
Al ₂ O ₃	2,60
Cr ₂ O ₃	1,32
CaO	1,01
NiO	0,27
MnO	0,12
SO ₃	0,08

Tabela A 2 – Análise de FRX do S1A obtido no teste 1C com ácido clorídrico
(massa obtida: 22,2 g)

Composto	Teor (%)
SiO ₂	77,99
MgO	15,04
Fe ₂ O ₃	3,33
Al ₂ O ₃	1,91
Cr ₂ O ₃	0,83
CaO	0,60
MnO	0,11
NiO	0,09
TiO ₂	0,07
Ag ₂ O	0,03
ZnO	0,01

Tabela A 3 – Análise de FRX do S1A obtido no teste 2C com ácido clorídrico
(massa obtida: 22,3 g)

Composto	Teor (%)
SiO ₂	77,96
MgO	14,20
Fe ₂ O ₃	3,41
Al ₂ O ₃	2,65
Cr ₂ O ₃	0,84
CaO	0,64
MnO	0,12
NiO	0,10
TiO ₂	0,07
ZnO	0,01

Tabela A 4 – Análise de FRX do S1A obtido no teste 3C com ácido clorídrico
(massa obtida: 25,6 g)

Composto	Teor (%)
SiO ₂	67,69
MgO	17,64
Fe ₂ O ₃	10,84
Al ₂ O ₃	2,19
Cr ₂ O ₃	0,86
CaO	0,52
NiO	0,17
MnO	0,11

Tabela A 5 – Análise de FRX do S1A obtido no teste 1S com ácido sulfúrico
(massa obtida: 21,2 g)

Composto	Teor (%)
SiO ₂	72,24
MgO	13,32
Fe ₂ O ₃	10,71
Al ₂ O ₃	1,75
Cr ₂ O ₃	0,77
CaO	0,53
SO ₃	0,38
NiO	0,15
MnO	0,13
ZnO	0,01

Tabela A 6 – Análise de FRX do S1A obtido no teste 2S com ácido sulfúrico
(massa obtida: 23,4 g)

Composto	Teor (%)
SiO ₂	70,84
MgO	13,70
Fe ₂ O ₃	11,05
Al ₂ O ₃	2,54
Cr ₂ O ₃	0,78
CaO	0,46
SO ₃	0,37
NiO	0,15
MnO	0,12

Tabela A 7 – Análise de FRX do S1A obtido no teste 3S com ácido sulfúrico
(massa obtida: 28,9 g)

Composto	Teor (%)
SiO ₂	63,54
MgO	21,25
Fe ₂ O ₃	10,78
Al ₂ O ₃	2,27
Cr ₂ O ₃	0,75
CaO	1,02
SO ₃	0,10
NiO	0,16
MnO	0,11

Tabela A 8 – Análise de FRX do sólido 1A produzido na rota aquosa (menor escala em laboratório)

Composto	Teor (%)
SiO ₂	66,64
MgO	16,24
Fe ₂ O ₃	12,87
Al ₂ O ₃	2,40
Cr ₂ O ₃	0,88
CaO	0,50
SO ₃	0,18
NiO	0,18
MnO	0,13

Tabela A 9 - Análise de FRX do sólido 2A produzido na rota aquosa (menor escala em laboratório)

Composto	Teor (%)
SiO ₂	1,92
MgO	14,15
Fe ₂ O ₃	49,17
Al ₂ O ₃	11,86
Cr ₂ O ₃	11,11
CaO	0,13
SO ₃	8,91
NiO	2,15
ZnO	0,03
V ₂ O ₅	0,09

Tabela A 10 - Análise de FRX do sólido 3A produzido na rota aquosa (menor escala em laboratório)

Composto	Teor (%)
SiO ₂	0,37
MgO	97,98
Fe ₂ O ₃	0,21
CaO	0,09
SO ₃	1,08
NiO	0,03
MnO	0,13
CuO	0,02
Ag ₂ O	0,04
V ₂ O ₅	0,05

Tabela A 11 – Análise de FRX do sólido 1A produzido na rota aquosa (maior escala em laboratório)

Composto	Teor (%)
SiO ₂	68,27
MgO	15,27
Fe ₂ O ₃	12,23
Al ₂ O ₃	2,17
Cr ₂ O ₃	0,76
CaO	0,67
SO ₃	0,33
NiO	0,16
MnO	0,11
ZnO	0,01

Tabela A 12 – Análise de FRX do sólido 2A produzido na rota aquosa (maior escala em laboratório)

Composto	Teor (%)
SO ₃	39,54
MgO	23,10
Fe ₂ O ₃	19,71
Cr ₂ O ₃	4,71
Al ₂ O ₃	3,51
Na ₂ O	3,10
SiO ₂	2,85
P ₂ O ₅	1,90
NiO	1,15
CaO	0,23
MnO	0,21

Tabela A 13 – Análise de FRX do sólido 3A produzido na rota aquosa (maior escala em laboratório)

Composto	Teor (%)
MgO	94,29
SiO ₂	3,02
CaO	1,43
Fe ₂ O ₃	0,43
K ₂ O	0,35
SO ₃	0,23
MnO	0,13
V ₂ O ₅	0,05
Cr ₂ O ₃	0,03
CuO	0,03
NiO	0,02

Tabela A 14 – Análise de FRX do sólido 3A produzido na rota aquosa (maior escala em laboratório) após segunda lavagem

Composto	Teor (%)
MgO	96,01
SiO ₂	1,89
CaO	1,33
K ₂ O	0,36
MnO	0,13
SO ₃	0,12
Fe ₂ O ₃	0,07
Yb ₂ O ₃	0,04
CuO	0,03
WO ₃	0,02

Tabela A 15 – Análise de FRX do sólido 1A produzido na rota aquosa (escala piloto)

Composto	Teor (%)
SiO ₂	67,70
MgO	15,93
Fe ₂ O ₃	11,15
Al ₂ O ₃	1,92
SO ₃	1,52
CaO	0,82
Cr ₂ O ₃	0,71
NiO	0,16
MnO	0,09

Tabela A 16 – Análise de FRX do sólido 2A produzido na rota aquosa (escala piloto)

Composto	Teor (%)
SO ₃	41,16
MgO	25,96
Fe ₂ O ₃	16,80
Cr ₂ O ₃	4,18
Na ₂ O	3,21
Al ₂ O ₃	3,07
SiO ₂	2,91
P ₂ O ₅	1,36
NiO	0,94
CaO	0,22
MnO	0,20

Tabela A 17 – Análise de FRX do sólido 3A produzido na rota aquosa (escala piloto)

Composto	Teor (%)
MgO	94,67
SiO ₂	3,62
CaO	0,90
K ₂ O	0,32
SO ₃	0,28
MnO	0,10
Fe ₂ O ₃	0,09
CuO	0,03

APÊNDICE B – ANÁLISES DE COMPOSIÇÃO QUÍMICA OBTIDAS VIA MEV/EDS DOS SÓLIDOS PRODUZIDOS NA ROTA TÉRMICA

Tabela B 1 – Composição química do serpentinito utilizado na rota térmica obtida via MEV/EDS

Composto	Teor (%)
MgO	43,49
SiO ₂	46,00
Fe ₂ O ₃	8,24
Al ₂ O ₃	0,88
Cr ₂ O ₃	1,40

Tabela B 2 – Composição química obtida via MEV/EDS dos sólidos 1T dos experimentos da rota térmica

Síntese:	RK1	RK2	RK3	RK4	RK5	RK6	RK7	RK8	RK9
Composto	Teor (%)								
N ₂ O ₅	-	27,96	7,88	27,49	27,44	27,37	-	-	-
MgO	11,72	8,21	16,43	8,97	11,71	24,16	19,35	29,47	36,30
Al ₂ O ₃	0,80	0,57	0,66	0,60	0,51	0,40	0,63	0,61	0,75
SiO ₂	75,93	53,36	64,05	52,88	52,09	40,56	70,75	60,53	53,29
SO ₃	6,61	5,80	5,76	5,96	4,65	2,59	4,46	2,80	2,47
Cr ₂ O ₃	0,60	0,60	0,64	0,35	0,51	0,80	0,62	1,13	1,03
Fe ₂ O ₃	4,34	3,50	4,58	3,74	3,09	4,13	4,18	5,45	6,15

APÊNDICE C – CONSTRUÇÃO DO MODELO MATEMÁTICO NO SOFTWARE DESIGN-EXPERT

Os dados de conversão utilizados no Design-Expert foram organizados na Tabela C1.

Tabela C 1 – Dados de conversão inseridos no Design-Expert para o tratamento dos dados da rota térmica

Síntese	Fator 1 (A) – Temperatura (°C)	Fator 2 (B) – Tempo (min)	Fator 3 (C) – Excesso de AS (%)	Resposta – Eficiência na extração de Mg (%)
1	1 (440)	0 (45)	1 (25)	85
2	1 (440)	0 (45)	1 (25)	87
3	1 (440)	-1 (30)	0 (5)	72
4	1 (440)	0 (45)	1 (25)	89
5	-1 (390)	-1 (30)	-1 (15)	38
6	1 (440)	1 (60)	-1 (15)	84
7	0 (415)	0 (45)	0 (5)	75
8	0 (415)	-1 (30)	0 (5)	55
9	0 (415)	1 (60)	0 (5)	86
10	-1 (390)	0 (45)	0 (5)	54
11	1 (440)	0 (45)	1 (25)	89
12	0 (415)	0 (45)	-1 (15)	81
13	1 (440)	0 (45)	1 (25)	87
14	-1 (390)	1 (60)	0 (5)	72
15	1 (440)	0 (45)	1 (25)	87

Síntese	Fator 1 (A) – Temperatura (°C)	Fator 2 (B) – Tempo (min)	Fator 3 (C) – Excesso de AS (%)	Resposta – Eficiência na extração de Mg (%)
16	-1 (390)	1 (60)	1 (25)	72
17	1 (440)	1 (60)	0 (5)	86
18	1 (440)	0 (45)	1 (25)	89
19	0 (415)	-1 (30)	1 (25)	57
20	1 (440)	0 (45)	1 (25)	86

*Os valores entre parênteses () representam os valores literais de temperatura, tempo e excesso de sulfato de amônio (AS).

Após inserir os dados de conversão no Design-Expert, foi necessário selecionar um modelo apropriado para executar operações de análise e otimização. O resumo do modelo estatístico obtido no *software* é mostrado na Tabela C2 e, neste caso, o programa sugeriu prosseguir com o modelo quadrático ou cúbico.

Tabela C 2 – Resumo do modelo estatístico sugerido pelo Design-Expert

Modelo	Valor de p sequencial	Falta de ajuste no valor de p	R ² ajustado	R ² previsto	
Linear	<0,0001	0,0002	0,8649	0,7848	
2FI	0,0303	0,0008	0,9143	0,6139	Modelo sugerido
Quadrático	<0,0001	0,5425	0,9902		Modelo sugerido
Cúbico	0,5425		0,9895		-

De acordo com JOGLEKAR et al. (1987), o R² de um modelo confiável é de pelo menos 0,80, o que qualifica ambos os modelos sugeridos pelo *software* como adequados. Contudo, o modelo quadrático apresentou o maior valor de R², o que indica um alto ajuste do modelo, sendo assim, selecionado para a análise estatística.

Após prosseguir com a seleção do modelo desejado, foram gerados os gráficos ANOVA (Tabela C3), que são utilizados para determinar a importância do modelo, a relevância dos parâmetros únicos e binários mais eficazes e as interações dos parâmetros entre si (SEGUROLA, 1999).

Tabela C 3 – Análise de variância (ANOVA) para o modelo quadrático desenvolvido

Origem/Fonte	Soma dos quadrados	df	Média quadrada	Valor de F	Valor de p	
Modelo	4091,78	9	454,64	214,77	<0,0001	Significante
A - Temperatura	1143,03	1	1143,03	539,97	<0,0001	
B - Tempo	1206,60	1	1206,60	570,00	<0,0001	
C – Excesso de AS	14,48	1	14,48	6,84	0,0258	
AB	193,04	1	193,04	91,19	<0,0001	
AC	32,13	1	32,13	15,18	0,0030	
BC	7,26	1	7,26	3,43	0,0937	
A ²	123,61	1	123,61	58,40	<0,0001	
B ²	38,17	1	38,17	18,03	0,0017	
C ²	34,61	1	34,61	16,35	0,0023	
Residual	21,17	10	2,12	-	-	Não significante
Falta de ajuste	5,29	3	1,76	0,7780	0,5425	-
Erro	15,87	7	2,27	-	-	-
Cor Total	4112,95	19	-	-	-	-

O valor de p indica o nível de significância dos coeficientes, portanto, se o valor de p na tabela ANOVA for pequeno e o valor de F for alto, os coeficientes determinados para o modelo são significativos. Conforme visto na Tabela B3, o valor de p foi menor que 0,0001 e o valor de F foi determinado como 214,77 – isso

indica que o modelo criado possui um alto nível de significância. Além disso, se os valores de p para os parâmetros AB, AC, BC, A2, B2 e C2 forem menores que 0,05, isso indica que há interações mútuas significativas entre os parâmetros e eles interagem entre si.

Em seguida, feita a análise de regressão, o modelo matemático que explica a relação entre eficiência de extração de magnésio, temperatura, tempo de reação e excesso de AS foi criado considerando os termos importantes para a equação, sendo ele:

$$\text{Eficiência na extração de magnésio (\%)} = 75,13 + 14,23 \cdot T + 14,70 \cdot t - 1,82 \cdot e - 7,87 \cdot T \cdot t + 3,71 \cdot T \cdot e + 1,82 \cdot t \cdot e - 7,17 \cdot T^2 - 3,97 \cdot t^2 + 3,38 \cdot e^2$$

T = Temperatura

t = tempo

e = excesso de AS

Por fim, também foi feita a verificação de que o modelo era adequado através da análise da compatibilidade entre os valores de conversão (Real) determinados pelos experimentos no forno rotativo e os resultados calculados (Previsto), apresentada na Figura C1.

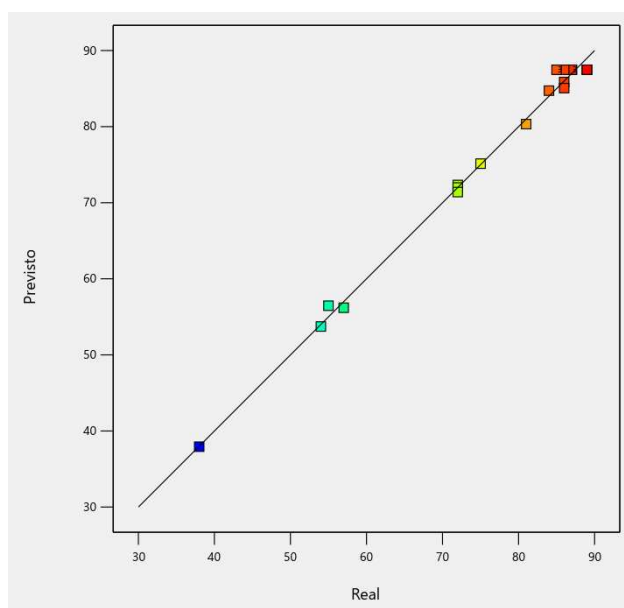


Figura C 1 – Comparação do modelo quadrático real vs previsto.

A linha mostrada no gráfico tem uma inclinação de 45°, o que indica compatibilidade dos valores reais e previstos. De forma complementar, a distribuição pequena e simétrica dos pontos também indica a adequação física do modelo estatístico.

Referências:

JOGLEKAR, A. M.; MAY, A. T. Product excellence through design of experiments. **Cereal Foods World**, v. 32, n. 12, p. 857-868, 7 jun. 1987.

SEGUROLA, J. et al. Design of eutectic photoinitiator blends for UV/visible curable acrylated printing inks and coatings. **Progress in Organic Coatings**, v. 37, 1999.