

**KELY REGINA MAXIMO VIEIRA**

**ESTUDO DA REAÇÃO DE DISSOLUÇÃO DE SERPENTINITOS  
BRASILEIROS PARA USO EM PROCESSO DE CAPTURA DE  
CARBONO**

**GUARATINGUETÁ**  
**2016**

KELY REGINA MAXIMO VIEIRA

**ESTUDO DA REAÇÃO DE DISSOLUÇÃO DE SERPENTINITOS  
BRASILEIROS PARA USO EM PROCESSO DE CAPTURA DE  
CARBONO**

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica na área de Energia.

Orientadora: Profa. Dra. Ivonete Ávila

Co-orientadora: Dra. Gretta Larisa Aurora Arce Ferrufino

GUARATINGUETÁ  
2016

V65  
8e

Vieira, Kely Regina Maximo

Estudo da reação de dissolução de serpentinitos brasileiros para uso em processo de captura de carbono / Kely Regina Maximo Vieira – Guaratinguetá, 2016.

170 f. : il.

Bibliografia: f. 124-129

Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2016.

Orientadora: Prof<sup>ª</sup> Dr<sup>ª</sup> Ivonete Ávila

1. Mecânica de rochas 2. Sequestro de carbono 3. Rochas metamórficas 4. Dissolução (Química) I. Título

CDU 624.121(043)

**ESTUDO DA REAÇÃO DE DISSOLUÇÃO DE SERPENTINITOS BRASILEIROS  
PARA USO EM PROCESSO DE CAPTURA DE CARBONO**

**KELY REGINA MAXIMO VIEIRA**

ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE  
“MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA”

PROGRAMA: ENGENHARIA MECÂNICA  
ÁREA: Energia

APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO

  
Prof. Dr. Edson Cécchieri Bótelho  
Coordenador

**BANCA EXAMINADORA:**

  
Prof.ª Dr.ª IVONETE ÁVILA  
UNESP/FEG

  
Prof. Dr. JOÃO ANDRADE DE CARVALHO JUNIOR  
UNESP/FEG

  
Prof. Dr. TURIBIO GOMES SOARES NETO  
INPE/LCP

MARÇO DE 2016

**DADOS CURRICULARES**  
**KELY REGINA MAXIMO VIEIRA**

NASCIMENTO	08.05.1989 – GUARATINGUETÁ / SP
FILIAÇÃO	José Benedito Vieira Tereza Maximo da Conceição Vieira
2008/2012	Curso de graduação Engenharia Ambiental e Sanitária – Universidade de Taubaté

Dedico esse trabalho aos meus pais Terezinha e Vieira, aos meus familiares, minha prima, ao meu namorado e as minhas amigas, que sempre estiveram ao meu lado em todos os momentos dessa jornada.

“Tenho a impressão de ter sido uma criança brincando à beira-mar, divertindo-me em descobrir uma pedrinha mais lisa ou uma concha mais bonita que as outras, enquanto o imenso oceano da verdade continua misterioso diante de meus olhos”.

Issac Newton

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a Deus e a Nossa Senhora Aparecida que me iluminam sempre.

À Professora Dra. Ivonete Ávila, pela orientação, disponibilidade e paciência e à Dra. Gretta L. A. F. Arce, pela coorientação e por todos os ensinamentos.

Aos Professores da pós-graduação, João Andrade de Carvalho Júnior, José Antonio Perrella Balestieri, Luis Rogerio de Oliveira Hein, Pedro Magalhães Sobrinho e Teófilo Miguel de Souza, pelos ensinamentos que contribuíram para a minha formação no mestrado.

Aos técnicos da FEG/UNEP, Rodolfo dos Santos, Antonio Augusto Moretti Rizzato, Antonio Roberto de Freitas, Denilson Santos e Domingos Hasmann Netto, pelo apoio e ajuda na parte experimental.

Ao grupo técnico e de pesquisa do Laboratório Associado de Combustão e Propulsão (LCP) do Instituto Nacional de Pesquisas Especiais (INPE) de Cachoeira Paulista, principalmente ao Prof. Dr. Turíbio G. Soares Neto, pela ajuda e por disponibilizar os equipamentos e também pelo apoio técnico da Sayuri Okamoto, Adriana Maria da Silva e José Carlos dos Santos.

Aos colegas que conheci na pós-graduação, aos funcionários da Biblioteca e da secretaria de pós-graduação na FEG e aos colegas do laboratório de Combustíveis e Captura de Carbono (LC<sub>3</sub>) Vitor O. Facio, Dr. Carlos M. R. Luna, MSc. Luis C. R. Quiroga e Natália S. Ribeiro.

Às empresas que forneceram material para o estudo: SAMA S.A. - Minerações Associadas e a Mineradora Pedras Congonhas Ltda.

À CAPES - Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior pela concessão da bolsa de mestrado e à FAPESP pelo financeiro da estrutura do laboratório de Combustíveis e Captura de Carbono (LC<sub>3</sub>) através do Projeto Regular 2011/19920-7.



VIEIRA, K.R.M. **Estudo da reação de dissolução de serpentinitos brasileiros para uso em processo de captura de carbono**. 2016, 170 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2016.

## RESUMO

Nesta dissertação, investiga-se a reação de dissolução ácida de rochas silicatos brasileiras visando a aplicação em um processo de captura e sequestro de carbono denominado por Carbonatação Mineral. Na carbonatação mineral pela rota indireta utiliza-se ácidos, bases ou sais de amônia para a extração do magnésio, principalmente, presente na rocha silicato a fim de a formar carbonatos estáveis. Destaca-se que a etapa de dissolução ácida é uma fase limitante para o processo de carbonatação mineral, principalmente por apresentar baixa taxa de reação. O objetivo deste trabalho é utilizar o ácido clorídrico (HCl) e dois serpentinitos oriundos do estado de Goiás e Minas Gerais para avaliar o processo de dissolução ácida. Os serpentinitos foram preparados, selecionados e caracterizados para determinar a composição elementar. Aplicou-se o planejamento experimental e arranjo L9 de Taguchi na avaliação dos fatores que influenciam o processo de dissolução, tais como, temperatura do processo, concentração do HCl, tamanho médio das partículas da matéria prima e excesso de ácido. Os 9 ensaios previstos na matriz de planejamento para cada serpentinito foram executados de forma aleatória e em duplicata. Os produtos finais, resíduo sólido retido no papel filtro e solução contendo os elementos de interesse, foram analisados obtendo-se a composição elementar das soluções. Considerando-se os testes previstos na matriz de planejamento, a condição de melhor ajuste para extração de Mg foi utilizando-se a granulometria média de 69  $\mu\text{m}$ , temperatura de 70°C, HCl 2 M com quatro vezes a quantidade estequiométrica. Nas soluções foram obtidas as concentrações de 29% e 76% de Mg para as amostras de serpentinito de Minas Gerais e de Goiás, respectivamente. Foram também avaliadas as melhores condições para extração de Fe e Ca e menor extração de Si, uma vez que o Si diminui a conversão no processo. Na análise estatística verificou-se que para a amostra de Minas Gerais todos os fatores apresentaram significância. No caso da amostra de Goiás a temperatura no nível alto (70°C) apresentou maior significância.

**PALAVRAS-CHAVE:** Captura e armazenamento de CO<sub>2</sub>. Carbonatação mineral. Serpentinito. Serpentina. Dissolução ácida.

VIEIRA, K.R.M. **Study of the dissolution reaction of the Brazilian serpentinites for use in carbon capture process**. 2016, 170 f. Dissertation (Master in Mechanical Engineering) - Faculty of Engineering, Guaratinguetá Campus, UNESP - Univ Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2016.

## **ABSTRACT**

In this dissertation, acid dissolution reaction of Brazilian silicate rocks was investigated aiming the implementation in a Carbon Capture and Storage process named Mineral Carbonation. In the mineral carbonation by indirect route, acids, bases or salts of ammonia are used for magnesium extraction, mainly, present in the silicate rock in order to form stable carbonates. It is noteworthy that the acid dissolution step is a limiting step in the process of mineral carbonation, mainly because of its low reaction rate. The objective of this study was to use hydrochloric acid (HCl) and two serpentinites from Goiás and Minas Gerais states to evaluate the acid dissolution process. The serpentinites were prepared, selected, and characterized to determine the elemental composition. The L9 experimental design and Taguchi arrangement were applied to evaluate the factors that influence in the dissolution process, such as process temperature, HCl concentration, average particle size of material and acid excess. The nine tests prescribed in planning matrix for each serpentinite were performed at random and in duplicate. The end products, solid residue retained on the filter paper and the solution containing the elements of interest were analyzed obtaining the elemental composition of the solutions. Considering the prevised tests on planning matrix, the best adjust condition for Mg extraction was using the average particle size of 69  $\mu\text{m}$  temperature of 70°C, 2 M HCl with four times the stoichiometric amount. In the solutions, the concentrations obtained were 29% and 76% Mg for samples of serpentinite from Minas Gerais and Goiás, respectively. The best conditions for the extraction of Fe and Ca and lower extraction of Si were evaluated, since Si decreases the conversion in the process. In the statistical analysis was found that in Minas Gerais sample all factors were significant. In the case of Goiás sample, the temperature at the high level (70 °C) showed greater significance.

**KEYWORDS:** CO<sub>2</sub> capture and storage. Mineral carbonation. Serpentinite. Serpentine. Acid dissolution.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Matriz Elétrica Brasileira: 2014. ....	25
Figura 2. Média global da concentração de gases do efeito estufa.....	27
Figura 3. Emissões de CO <sub>2</sub> por setor no ano de 2005. ....	28
Figura 4. Processo de carbonatação mineral direta e indireta. ....	39
Figura 5. Distribuição de rochas silicatos. Acima: rochas basálticas e wollastonita (cálcio); abaixo: rochas ultramáficas: olivinas e serpentinitas (magnésio). ....	51
Figura 6. Serpentinito com fibras de crisotila.....	51
Figura 7. Rochas serpentinito do estado de Goiás, fornecidas pela SAMA: (a) SERP-GO1; (b) SERP-GO2; (c) SERP-GO3. ....	57
Figura 8. Imagens de amostras do serpentinito de Minas Gerais (SERP-MG): (a) amostra em pó; (b) amostra em rocha. ....	58
Figura 9. (a) Britador de Mandíbulas da WEG e (b) moinho de galgas, disponível no Departamento da Geotecnia da EESC/USP.....	60
Figura 10. Moinho de jarro Solab SL-35e bolas de alumina, disponível no Laboratório de cerâmicos do Departamento de Materiais, FEG/UNESP. ....	60
Figura 11. (a) Politriz automática com as lixas encaixadas e (b) politriz manual, disponíveis no Laboratório de Metalografia do Departamento de Engenharia de Materiais, FEG/ UNESP,.....	61
Figura 12. Estufa para secagem das amostras, disponível no LC3, FEG/UNEP. ....	64
Figura 13. Agitador de peneiras de bancada, disponível no Laboratório de Materiais, FEG/UNESP.....	64
Figura 14. Difratorômetro de Raios-X. DRX, disponível no LAS/CTE/INPE. ....	65
Figura 15. Difratorômetro de raios-X e suportes para análise em pó e em rocha, disponível no Departamento de Materiais da FEG/UNESP. ....	66
Figura 16. Espectrômetro óptico de emissão atômico com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), disponível no LCP/INPE. ....	67

Figura 17. MEV-EDS/EBDS disponível do Laboratório de Imagens do Departamento de Materiais, FEG/UNESP.....	68
Figura 18. Porosímetro de Adsorção de N <sub>2</sub> (ASAP 2020), disponível no NETeF/EESC/USP. ....	69
Figura 19. (a) Sistema simultâneo de análise térmicas e (b) cadinho de alumina, disponível no LC <sub>3</sub> , FEG/UNESP. ....	70
Figura 20. Esquemática do processo de dissolução ácida dos serpentinitos.....	73
Figura 21. Sistema reacional, disponível no LC <sub>3</sub> . ....	74
Figura 22. Esquema de filtragem simples. ....	75
Figura 23. Microscopias por MEV-EDS das rochas serpentinito: (a) SERP-GO1; (b) SERP-GO2; (c) SERP-GO3; (d) SERP-MG. ....	80
Figura 24. Mapa de distribuição dos elementos presentes na amostra SERP-GO1: (a) Mg; (b) Fe; (c) Si. ....	81
Figura 25. Mapa de distribuição dos elementos presentes na amostra SERP-GO2: (a) Mg; (b) Fe; (c) Ca; (d) Si. ....	82
Figura 26. Mapa de distribuição dos elementos presentes na amostra SERP-GO3: (a) Mg; (b) Fe; (c) Ca; (d) Si. ....	83
Figura 27. Mapa de distribuição dos elementos presentes na amostra SERP-MG: (a) Mg; (b) Fe; (c) Ca. ....	84
Figura 28. Microscopias das matérias primas e os pontos onde foram realizados os EDS: (a) SERP-GO1; (b) SERP-MG; (c) SERP-GO2; (d) SERP-GO3.....	85
Figura 29. Peneira contendo SERP-GO2. ....	88
Figura 30. Padrão de Difração de Raios-X: (a) SERP-GO1; (b) SERP-GO2; (c) SERP-GO3; (d) SERP-MG. ....	91
Figura 31. Isotermas de adsorção/dessorção: (a) SERP-GO1 com granulometria média de 256 µm in natura;(b) SERP-GO2 com granulometria média de 275 µm in natura; (c) SERP-MG com granulometria média de 256 µm in natura. ....	94
Figura 32. Distribuição do diâmetro de poros do SERP-MG, SERP-GO1 e SERP-GO2.....	94
Figura 33. TG/DTG: (a) SERP-GO1; (b) SERP-GO2; (c) SERP-MG; .....	95

Figura 34. Diagrama dos produtos do processo de dissolução.....	97
Figura 35. Efeitos sobre cada fator sobre a média global: (a) Mg; (b) Fe; (c) Ca.....	101
Figura 36. Efeitos sobre cada fator sobre a média global: SERP-MG (a) Mg; (b) Fe; (c) Ca; SERP-GO2 (d) Mg; (e) Fe; (f) Ca. ....	109
Figura 37. Efeitos sobre cada fator sobre o sinal/ruído: (a) SERP-MG; (b) SERP-GO2.....	112
Figura 38. TG/DTG SERP-MG: (a) amostra <i>in natura</i> ; (b) RF80. ....	116
Figura 39. SERP-MG: (a) TG resíduos; (b) DTG resíduos. ....	116
Figura 40. TG/DTG de todos os resíduos SERP-MG. ....	117
Figura 41. SERP-GO2: (a) TG resíduos; (b) DTG resíduos.....	119
Figura 42. TG/DTG de todos os resíduos SERP-GO2. ....	119
Figura 43. TG/DTG SERP-GO2: (a) amostra <i>in natura</i> ; (b) RF80. ....	120
Figura 44. Efeitos sobre cada fator sobre a média global: (a) TG SERPMG; (b) TG SERP- GO2. ....	121
Figura 45. Distribuição mássica do SERP-GO2.....	131
Figura 46. Distribuição mássica do SERP-GO2.....	133
Figura 47. Material retido em cada uma das sete peneiras após o processo de peneiramento do SER-GO2.....	134
Figura 48. Distribuição mássica da amostra de 0,064 mm. ....	137
Figura 49. Distribuição mássica da amostra de 0,1155 mm. ....	137
Figura 50. Distribuição mássica da amostra de 0,256 mm.....	137
Figura 51. Distribuição mássica da amostra SERP-MG para os testes finais. ....	139
Figura 52. Distribuição mássica da amostra SERP-GO2 para os testes finais. ....	139
Figura 53. <i>Slurry</i> dos processos de dissolução: (a) SF10; (b) SF20.....	156
Figura 54. Solução Final (SF) para todos os testes experimentais de dissolução obtidos nos ensaios preliminares. ....	157
Figura 55. Resíduos finais (RF) do processo de dissolução ácida obtidos nos ensaios preliminares. ....	158

Figura 56. Soluções finais (SF) do processo de dissolução ácida obtidas nos ensaios finais.	160
Figura 57. Efeitos sobre cada fator sobre a média global considerando a variável resposta extração de Si: (a)SERP-MG; (b) SERP-GO2. ....	163
Figura 58. Curvas TG/DTG do SERP-MG <i>in natura</i> .....	165
Figura 59. Curvas TG/DTG dos Resíduos Finais obtidos na dissolução ácida do SERP-MG: (a) RF10; (b) RF20; (c) RF30; (d) RF40; (e) RF52 e (f) RF60.....	166
Figura 60. Curvas TG/DTG dos Resíduos Finais obtidos na dissolução ácida do SERP-MG: (a) RF70; (b) RF80 e (c) RF91. ....	167
Figura 61. Curvas TG/DTG do SERP-GO2 <i>in natura</i> . ....	168
Figura 62. Curvas TG/DTG dos Resíduos Finais obtidos na dissolução ácida do SERP-GO2: (a) RF10, (b) RF20, (c) RF30, (d) RF40, (e) RF50 e (f) RF60 .....	169
Figura 63. Curvas TG/DTG dos Resíduos Finais obtidos na dissolução ácida do SERP-GO2: (a) RF70, (b) RF80 e (c) RF90. ....	170

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Tipos de minerais investigado para aplicação na carbonatação (2008-2010). .....	37
Tabela 2. Aditivos aplicados ou mencionados na literatura. ....	42
Tabela 3. Reservas nacionais de serpentinito. ....	52
Tabela 4. Reservas de serpentinito industrial nos estados brasileiros. ....	53
Tabela 5. Composição química de minerais (% m/m) na literatura internacional. ....	54
Tabela 6. Composição química dos minerais em % massa na literatura nacional. ....	54
Tabela 7. Composição do serpentinito extraído da mina Cana Brava. ....	56
Tabela 8. Teor de óxidos (%) no serpentinito extraído da mina de Nova Lima, MG. ....	58
Tabela 9. Planilha parcial para a escolha das peneiras. ....	62
Tabela 10. Parâmetros da dissolução com os respectivos níveis. ....	71
Tabela 11. Arranjo Ortogonal L9 proposto por Taguchi. ....	72
Tabela 12. Composição elementar (% m/m) dos serpentinitos obtida no MEV-EDS. ....	86
Tabela 13. Composição química elementar obtida pelo ICP-OES (%m/m). ....	87
Tabela 14. Fluorescência de Raios-X (FRX)- SERP-GO e SERP-MG. ....	88
Tabela 15. Fluorescência de Raios-X (FRX)- SERP-GO2. ....	89
Tabela 16. Frações molares e o potencial teórico de carbonatação, com dados da Fluorescência de Raios-X (FRX). ....	90
Tabela 17. Matérias primas para captura de carbono por carbonatação mineral. ....	92
Tabela 18. Resultados obtidos no porosímetro por adsorção de N <sub>2</sub> para amostras as amostras SERP-MG, SERP-GO e SERP-GO2. ....	93
Tabela 19. Parâmetros da dissolução com os respectivos níveis. ....	97
Tabela 20. Massa de serpentinito para cada concentração, massa de cada elemento (Mg, Ca e Fe) e concentração de cada elemento contido no serpentintio. ....	98
Tabela 21. Matriz experimental e resultados do ICP-OES. ....	99

Tabela 22. Matriz experimental e valores da variável resposta para dados de ICP-OES (%)..	99
Tabela 23. Matriz experimental e valores da variável resposta para dados do FRX.....	100
Tabela 24. Efeito dos fatores sobre a variável resposta.....	101
Tabela 25. Melhor condição de extração de Mg. ....	102
Tabela 26. Melhores condições de extração de Fe. ....	102
Tabela 27. Melhores condições de extração de Ca.....	102
Tabela 28. Fatores e níveis dos testes experimentais modificados.....	103
Tabela 29. Planejamento experimental - Arranjo ortogonal para L <sub>9</sub> .....	104
Tabela 30. Massa e concentração de Mg, Ca, Fe e Si contidos no SERP-MG. ....	104
Tabela 31. Massa e concentração de Mg, Ca, Fe e Si contidos no SERP-GO2. ....	105
Tabela 32. Resultados do ICP-OES para os testes finais SERP-MG. ....	105
Tabela 33. Resultados do ICP-OES para os testes finais SERP-GO2.....	105
Tabela 34. Matriz experimental e valores da variável resposta para os testes finais SERP-MG. .....	106
Tabela 35. Matriz experimental e valores da variável resposta para os testes finais SERP- GO2. ....	107
Tabela 36. Efeito dos fatores sobre a variável resposta para os testes finais. ....	108
Tabela 37. Melhor condição de extração de Mg. ....	110
Tabela 38. Melhores condições de extração de Fe. ....	110
Tabela 39. Matriz experimental, variáveis resposta e sinal/ruído para Mg nos testes finais..	111
Tabela 40. Melhor condição de extração de Mg (S/N).....	112
Tabela 41. Análise de variância (ANOVA) sobre a média para extração de Mg SERP-MG.	113
Tabela 42. Análise de variância (ANOVA) para razão sinal/ruído da extração de Mg SERP- MG.....	113
Tabela 43. Análise de variância (ANOVA) sobre a média para extração de Mg SERP-GO2. .....	113



Tabela 44. Análise de variância (ANOVA) para razão sinal/ruído da extração de Mg SERP-GO2. ....	114
Tabela 45. Tabela de decomposição térmica dos resíduos SERP-MG.....	117
Tabela 46. Tabela de decomposição térmica dos resíduos SERP-GO2. ....	120
Tabela 47. Melhores condições experimentais considerando análises dos resíduos.....	121
Tabela 48. Peneiras utilizadas na preparação do serpentinito. ....	130
Tabela 49. Planilha para escolha das peneiras adequadas. ....	132
Tabela 50. Tabela com dados da análise granulométrica. ....	133
Tabela 51. Determinação do diâmetro médio ( $d_m$ ) para SERP-GO2. ....	134
Tabela 52. Planilha para escolha das peneiras adequadas. ....	135
Tabela 53. Determinação do diâmetro médio ( $d_m$ ) para SERP-MG para amostra de 0,064 mm. ....	136
Tabela 54. Determinação do diâmetro médio ( $d_m$ ) para SERP-MG para amostra de 0,1155 mm. ....	136
Tabela 55. Determinação do diâmetro médio ( $d_m$ ) para SERP-MG para amostra de 0,256 mm. ....	136
Tabela 56. Peneiramento para obtenção das granulometrias requeridas: SERP-MG.....	138
Tabela 57. Peneiramento para obtenção das granulometrias requeridas: SERP-GO2. ....	138
Tabela 58. Quantidade de Mg, Ca e Fe contido nos serpentinitos conforme análise de FRX. ....	140
Tabela 59. Valores de massa atômica (g/mol).....	140
Tabela 60. Valores de massa atômica (g/mol).....	141
Tabela 61. Valores dos óxidos.....	143
Tabela 62. Exigência estequiométrica de HCl em volume e massa do serpentinito para a dissolução ácida. ....	145
Tabela 63. Planejamento experimental, massa de serpentinito e volume de HCl utilizados em cada teste.....	146

Tabela 64. Exigência estequiométrica de HCl em volume e massa do serpentinito para a dissolução ácida nos próximos testes. ....	148
Tabela 65. Planejamento experimental, massa de serpentinito e volume de HCl utilizados em cada teste.....	149
Tabela 66. Denominação dos produtos gerados do processo de dissolução nos ensaios preliminares. ....	155
Tabela 67. Denominação dos produtos gerados do processo de dissolução nos ensaios finais. ....	159
Tabela 68. Massa molar e concentração de Mg, Ca e Fe dos testes preliminares. ....	161
Tabela 69. Concentração de Mg, Ca e Fe na amostra de serpentinito para os testes preliminares. ....	162
Tabela 70. Melhor condição de ajuste para menor extração de Si. ....	163
Tabela 71. Melhores condições de ajuste para extração de Ca. ....	164

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BEM	Balanço Energético Nacional
CCS	Carbon Capture and Storage/Sequestration
COP21	21º Conferência do Clima
DNPM	Departamento Nacional de Produção Mineral
GHG	Greenhouse gases
IPCC	Intergovernmental Panel on Climate Change
MCT	Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação
PBMC	Painel Brasileiro de Mudanças Climáticas
PNMC	Política Nacional sobre Mudança do Clima
ICP-OES Acoplado	Espectrômetro Ótico de Emissão Atômico com Plasma Indutivamente
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
DRX	Difratômetro de Raios-X
FRX	Fluorescência Sequencial com Dispersão de Comprimento de Onda
TA	Análise térmica
TG	Termogravimétrica
DTG	Termogravimétrica derivada
ANOVA	Análise da Variância
SERP-MG	Serpentinito do estado de Minas Gerais
SERP-GO1	Serpentinito do estado de Goiás, amostra um.

SERP-GO2 Serpentinite do estado de Goiás, amostra dois.

SERP-GO3 Serpentinite do estado de Goiás, amostra três.

## LISTA DE SIMBOLOS

$\phi$	granulometria/tamanho de partícula	[ $\mu\text{m}$ ]
$S_{\text{BET}}$	área superficial específica	[ $\text{m}^2/\text{g}$ ]
$C_{\text{Ca}}$	concentração de cálcio	[ppm]
$C_{\text{Fe}}$	concentração de ferro	[ppm]
$C_{\text{HCl}}$	concentração de ácido clorídrico (HCl)	[M]
$C_i$	concentração do elemento i	[ppm]
$C_{\text{Mg}}$	concentração de magnésio	[ppm]
$d_i$	diâmetro médio da partícula	[mm]
$d_m$	diâmetro médio entre duas peneiras consecutivas	[mm]
$DP_{\text{Ads}}$	diâmetro médio de poros na etapa de adsorção	[( $\text{\AA}$ )]
$DP_{\text{Ds}}$	diâmetro médio de poros na etapa de dessorção	[( $\text{\AA}$ )]
E	volume estequiométrico de ácido	[mL]
$M_i$	massa do elemento i na amostra <i>in natura</i>	[mg]
$M_{ik}$	efeito do fator sobre a variável resposta em função do fator j e nível k	
$MM_{\text{CO}_2}$	massa molar do dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ )	[g/mol]
$M_{\text{serp}}$	massa do serpentinito	[g]
SF	solução final	
$R_{\text{CO}_2}$	potencial teórico de carbonatação (t de matéria prima/t de $\text{CO}_2$ )	[ $t_{\text{MP}}/t_{\text{CO}_2}$ ]
RF	resíduo final	
T	temperatura	[ $^{\circ}\text{C}$ ]
$V_{\text{HCl}}$	volume de ácido clorídrico (HCl)	[mL]
$V_i$	volume da solução final	[mL]
$VP_{\text{ads}}$	volume médio de poros na etapa de adsorção	[ $\text{cm}^3/\text{g}$ ]
$VP_{\text{ds}}$	volume médio de poros na etapa de dessorção	[ $\text{cm}^3/\text{g}$ ]
$X_i$	fração mássica	
$Y_{\text{Ca}}$	variável resposta porcentagem de magnésio	[%]
$Y_{\text{Fe}}$	variável resposta porcentagem de magnésio	[%]
$Y_i$	variável resposta porcentagem de elemento i	[%]
$Y_{\text{Mg}}$	variável resposta porcentagem de magnésio	[%]
S/N	sinal/ruído	
$SQ_i$	soma quadrática do fator, sendo i = A, B, C e D	

SQF	soma quadrática dos fatores
SMQ	soma média quadrática
STQ	soma total dos quadrados
SQ	soma dos quadrados dos fatores
SQerro	soma dos quadrados do erro
GL	grau de liberdade
F	teste F
$Y_i$	variáveis respostas
N	número de réplicas

# SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>25</b>
1.1	ENUNCIADO DO PROBLEMA .....	25
1.2	OBJETIVOS .....	31
<b>1.2.1</b>	<b>Objetivo Geral.....</b>	<b>31</b>
<b>1.2.2</b>	<b>Objetivos Específicos .....</b>	<b>31</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>32</b>
2.1	TECNOLOGIAS DE CAPTURA E SEQUESTRO DE CARBONO .....	32
<b>2.2</b>	<b>CARBONATAÇÃO MINERAL.....</b>	<b>34</b>
2.3	ROTAS DO PROCESSO DE CARBONATAÇÃO MINERAL .....	38
<b>2.3.1</b>	<b>Carbonatação mineral <i>ex-situ</i>.....</b>	<b>39</b>
2.4	PROCESSOS DE DISSOLUÇÃO ÁCIDA.....	42
2.5	RESERVAS DE SERPENTINITOS .....	50
2.6	ANÁLISE DA REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	55
<b>3</b>	<b>MATERIAL E MÉTODO .....</b>	<b>56</b>
3.1	MATÉRIAS PRIMAS .....	56
3.2	MATERIAIS DE CONSUMO .....	58
3.3	PREPARAÇÃO E SELEÇÃO DA MATÉRIA PRIMA.....	59
<b>3.3.1</b>	<b>Ativação Mecânica.....</b>	<b>59</b>
<b>3.3.2</b>	<b>Preparação de Amostras para Análises.....</b>	<b>60</b>
3.4	SELEÇÃO DAS MATÉRIAS PRIMAS .....	61
<b>3.4.1</b>	<b>Análise Granulométrica .....</b>	<b>61</b>
<b>3.4.2</b>	<b>Seleção de Tamanhos de Partículas .....</b>	<b>63</b>
3.5	TÉCNICAS APLICADAS NAS CARACTERIZAÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS .....	65
<b>3.5.1</b>	<b>Difração de Raios-X (DRX) .....</b>	<b>65</b>
<b>3.5.2</b>	<b>Fluorescência de Raios-X .....</b>	<b>66</b>
<b>3.5.3</b>	<b>Espectrômetro Ótico de Emissão Atômica (ICP-OES) .....</b>	<b>67</b>
<b>3.5.4</b>	<b>Microscópio Eletrônico de Varredura por Espectrometria (MEV/EDS).....</b>	<b>67</b>
<b>3.5.5</b>	<b>Porosimetria por Adsorção de Nitrogênio.....</b>	<b>68</b>
<b>3.5.6</b>	<b>Análise Térmica .....</b>	<b>69</b>
<b>3.5.7</b>	<b>Potencial Teórico de Carbonatação .....</b>	<b>70</b>
<b>3.5.8</b>	<b>Planejamento Experimental .....</b>	<b>71</b>

3.6	PROCESSO DE DISSOLUÇÃO ÁCIDA.....	73
<b>3.6.1</b>	<b>Procedimento Experimental para Dissolução .....</b>	<b>73</b>
<b>3.6.2</b>	<b>Estequiometria da Reação .....</b>	<b>76</b>
3.7	ANÁLISE DE MG, CA E FE OBTIDOS NA DISSOLUÇÃO .....	76
<b>3.7.1</b>	<b>Procedimento de Diluição das Soluções para Análise de ICP-OES .....</b>	<b>76</b>
<b>3.7.2</b>	<b>Determinação da Extração de Mg, Ca e Fe. ....</b>	<b>77</b>
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>79</b>
4.1	CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS PRIMAS.....	79
<b>4.1.1</b>	<b>Análise Morfológica e Composicional.....</b>	<b>79</b>
<b>4.1.2</b>	<b>Potencial Teórico de Carbonatação .....</b>	<b>89</b>
<b>4.1.3</b>	<b>Difração de Raios-X (DRX) .....</b>	<b>90</b>
<b>4.1.4</b>	<b>Distribuição de Tamanhos de Poros e Área Superficial.....</b>	<b>92</b>
<b>4.1.5</b>	<b>Análise Térmica .....</b>	<b>95</b>
4.2	ENSAIOS DA DISSOLUÇÃO ÁCIDA DOS SERPENTINITOS .....	96
<b>4.2.1</b>	<b>Ensaio Preliminares .....</b>	<b>97</b>
<b>4.2.2</b>	<b>Ensaio Finais.....</b>	<b>103</b>
<b>4.2.3</b>	<b>Avaliação dos Resíduos Obtidos na Dissolução – Ensaio Finais.....</b>	<b>114</b>
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES E SUGESTÕES .....</b>	<b>122</b>
5.1	CONCLUSÕES FINAIS .....	122
5.2	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	123
	REFERÊNCIAS .....	124
	APÊNDICE A: Análise granulométrica e peneiramento .....	130
	APÊNDICE B: Cálculos para o Potencial de Carbonatação .....	140
	APÊNDICE C: Cálculos estequiométricos para determinação dos teores de Mg, Ca e Fe dos serpentinitos <i>in natura</i> . ....	142
	APÊNDICE D: Cálculos estequiométricos para determinação da massa de serpentinito e volume de HCl .....	144
	APÊNDICE E: Cálculos para as soluções de HCl .....	150
	APÊNDICE F: Cálculos para determinação das diluições da solução final, padrões e curva de calibração. ....	152
	APÊNDICE G: Cálculos para a solução de HNO <sub>3</sub> 3 %. ....	154
	APÊNDICE H: Avaliação visual das soluções (SF) e resíduos (RF) obtidos nos ensaios de dissolução.....	155



APÊNDICE I: Cálculos para determinação da massa e da concentração de Mg, Ca e Fe, no serpentinito.....	161
APÊNDICE J: Efeitos sobre cada fator sobre a média global e melhor condição de ajuste para extração de Si.....	163
APÊNDICE K: Curvas TG/DTG obtidas para os SERP-MG <i>in natura</i> e resíduos da dissolução ácida. ....	165
APÊNDICE L: Curvas TG/DTG obtidas para os SERP-GO2 <i>in natura</i> e resíduos da dissolução ácida. ....	168

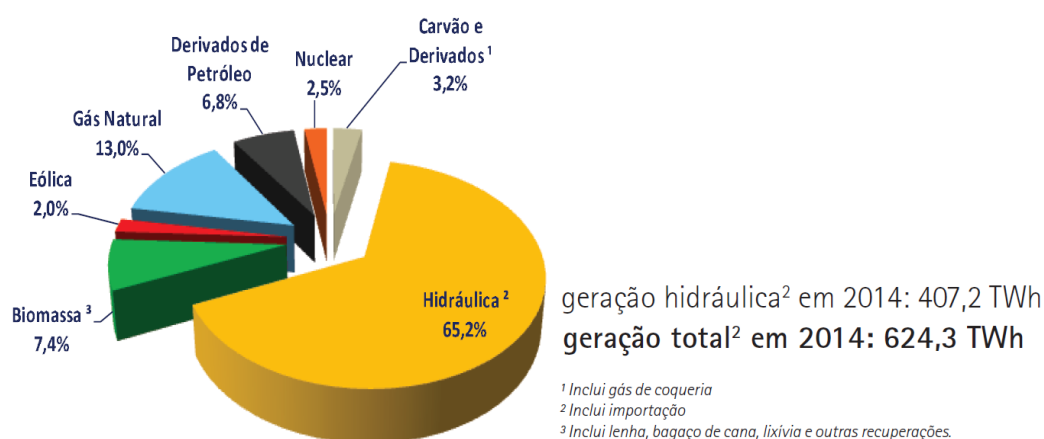
# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 ENUNCIADO DO PROBLEMA

Mundialmente há o reconhecimento da importância do uso de combustíveis renováveis em sistemas de geração de energia. Porém, em termos de abundância, as principais fontes de energia são oriundas de fontes fósseis, como o carvão, petróleo e gás natural (DONG; GAO; XU, 2010). O uso dos combustíveis não renováveis tem aumentado nos últimos anos, sendo que as previsões apontam que este cenário continuará num futuro próximo (OLAJIRE, 2013).

O Brasil dispõe de uma matriz elétrica de origem predominantemente renovável; no entanto; ainda conta com fontes não renováveis de geração de energia. De acordo com o Balanço Energético Nacional (BEN) de 2015, o consumo final de eletricidade no país em 2014 registrou um aumento de 2,9%, suprido a partir da expansão da geração térmica, especialmente das usinas movidas a carvão mineral, gás natural e biomassa. A Figura 1 apresenta a matriz elétrica brasileira, referente ao ano base 2014.

Figura 1. Matriz Elétrica Brasileira: 2014.



Fonte: BEN (2015).

Observa-se na Figura 1 que a soma das fontes de energia fósseis, oriundas da oferta de gás natural, derivados do petróleo e carvão e derivados, totaliza 23%. Este valor foi aproximadamente 20% superior ao ano 2013, em que as fontes não renováveis apresentavam 19,2% (BEN, 2015).

No processo de combustão, a aplicação de fontes não renováveis (ou renováveis) de

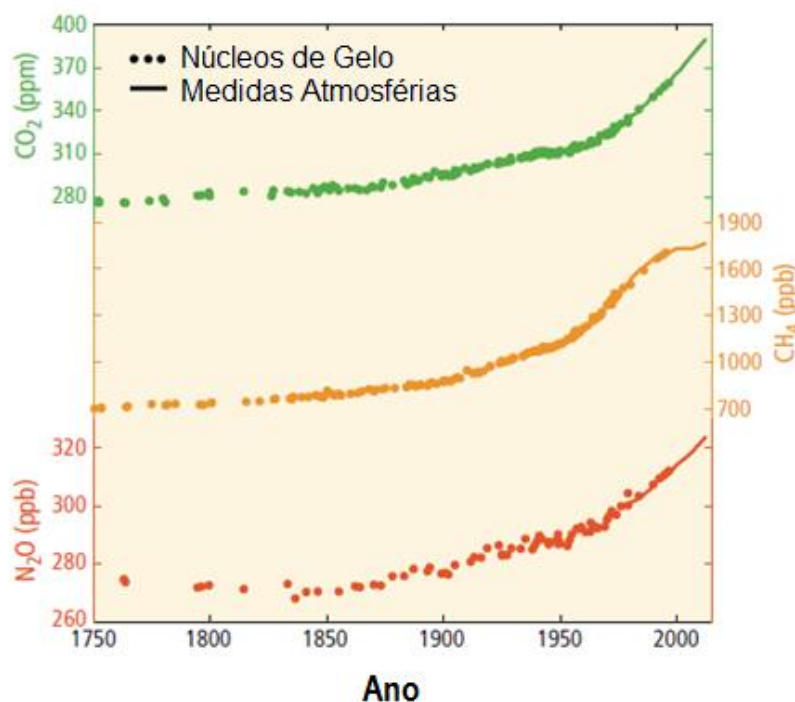
energia apresenta um desafio para os próximos anos devido à elevada quantidade de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) lançada na atmosfera. A industrialização trouxe, além de avanços na produção, o impulsionamento ao consumo e crescentes impactos ambientais. A presença do CO<sub>2</sub> na atmosfera provenientes das atividades antropogênicas tem aumentado significativamente nos últimos séculos, principalmente a partir da revolução industrial (ALVES et al., 2013). Desde os tempos pré-industriais, as concentrações de CO<sub>2</sub> aumentaram 40%, principalmente devido às emissões de combustíveis fósseis e também a partir das emissões de mudanças no uso da terra (IPCC, 2014).

O CO<sub>2</sub>, bem como o vapor d'água, metano (CH<sub>4</sub>) e óxido nitroso (N<sub>2</sub>O) fazem parte dos principais gases de efeito estufa (do inglês *greenhouse gases*, GHG). O efeito estufa é um fenômeno natural, no qual 40% da energia que a superfície da terra absorve do sol é irradiada para a atmosfera sob a forma de radiação no infravermelho, sendo que 75% desta energia irradiada é absorvida pelos GHG (REAY; HOGAN, 2012). Este fenômeno é de suma importância e propicia a vida na terra, pois essa absorção controla o equilíbrio do clima no planeta, sendo que um grande aumento na concentração do CO<sub>2</sub> antropogênico na atmosfera pode afetar as mudanças climáticas.

De acordo com o *Intergovernmental Panel on Climate Change* (IPCC), o aquecimento do sistema climático é inequívoco, e a partir de 1950, muitas das mudanças observadas foram muito acima do esperado, sem precedentes, para décadas ou milênios. Como consequência do aumento da concentração dos GHG, ocorreu o aquecimento da atmosfera e do oceano, as quantidades de neve e gelo têm diminuído e o nível do mar aumentado (IPCC, 2014). Apesar do assunto ser controverso, há um consenso geral que o aquecimento global está diretamente ligado ao aumento nas concentrações do CO<sub>2</sub> (HERZOG, 2001; SHIMIZU et al., 1999). A Figura 2 apresenta a média global de concentração dos principais GHG, sendo que o CO<sub>2</sub> exibe a maior concentração desde 1950.

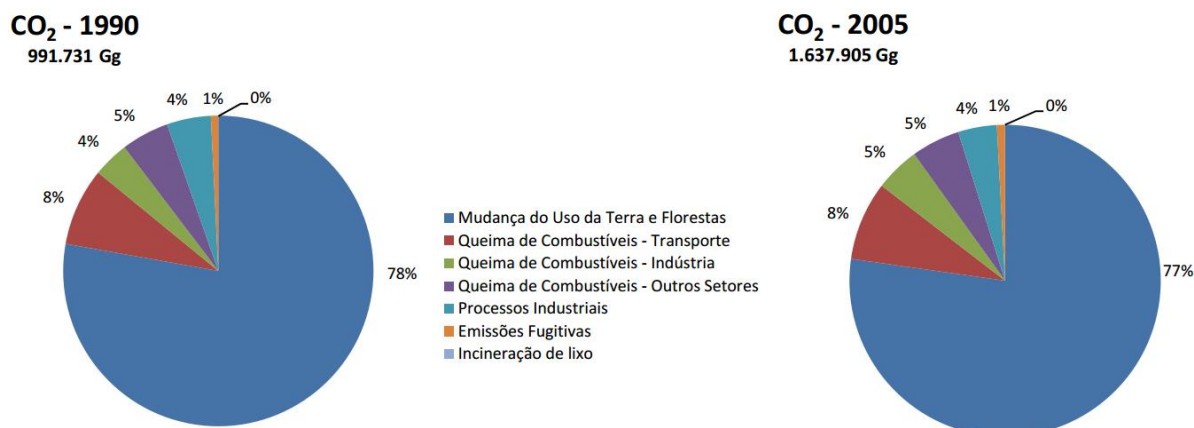
No Brasil as emissões de CO<sub>2</sub> totais antrópicas associadas à matriz energética brasileira aumentou de 301,1 MtCO<sub>2</sub>-eq em 2000 para 485,2 MtCO<sub>2</sub>-eq em 2014, sendo projetado emissões de 634,0 MtCO<sub>2</sub>-eq para 2020 (BEN, 2015). As emissões líquidas estimadas de CO<sub>2</sub> proveniente da queima de combustíveis fósseis no setor de energia eram em 2005, 19% das emissões totais, representando um aumento de 74% em relação às emissões do ano de 1990 (MCT, 2010).

Figura 2. Média global da concentração de gases do efeito estufa.



Fonte: Adaptado do IPCC (2014).

A intensificação do efeito estufa ocasionada pelas altas emissões de CO<sub>2</sub> na atmosfera pode tornar ainda mais frequentes os eventos extremos de precipitação e aumento da temperatura do ar até o final deste século (PBMC, 2014). O “*Segundo Inventário Brasileiro de Emissões Antrópicas por Fontes e Remoções por Sumidouros de Gases de Efeito Estufa não Controlados pelo Protocolo de Montreal*”, que faz parte da “Segunda Comunicação Nacional do Brasil à Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre Mudança do Clima do ano de 2010”, apresenta estimativas das emissões de CO<sub>2</sub> no Brasil (MCT, 2010). Estas estimativas compreendem os setores de Energia, Agropecuária, Mudança do Uso da Terra e Florestas, Processos industriais, Tratamento de resíduos e Uso de solventes e outros produtos (MCT, 2010). A Figura 3 apresenta as estimativas de emissões de CO<sub>2</sub> antropogênico por setor, referente ao ano 2005. Observa-se na Figura 3 que 19 % das emissões são relacionadas ao uso da energia, compreendendo a queima de combustíveis fósseis e emissões fugitivas da indústria de petróleo e gás. A maior porcentagem de emissões está relacionada ao setor de Mudança do Uso da Terra e Florestas, com 77% do total de emissões. O setor de energia obteve em 2005 um aumento de 74% em relação ao ano de 1990. Durante o período, os processos industriais variaram em 45% e estima-se que durante todo o período foi alcançado um aumento de 65% nas emissões de CO<sub>2</sub> (MCT, 2010).

Figura 3. Emissões de CO<sub>2</sub> por setor no ano de 2005.

Como os combustíveis fósseis continuarão a ser a principal fonte de produção de energia em um futuro próximo, é crucial adotar políticas para reduzir as emissões de CO<sub>2</sub> a fim de estabilizar os níveis atmosféricos destas emissões (PARK, 2005). As reduções de emissões de gases do efeito estufa são adotadas por vários países, envolvendo, assim, processos de mitigação de emissão de CO<sub>2</sub>. A Política Nacional sobre Mudança do Clima (PNMC), instituída por meio da Lei 12.187/09, estabelece que o Brasil adote ações voluntárias de mitigação das emissões de gases de efeito estufa, com reduções entre 36,1% e 38,9% de suas emissões projetadas até 2020, com base nos valores de 2005 (MCT, 2010). Recentemente, em novembro de 2015, ocorreu a 21ª Conferência do Clima (COP21) em Paris (França), onde representantes de diversos países se reuniram com o objetivo de firmar ações para limitar a temperatura média do planeta em valores menores que 2°C acima dos níveis pré-revolução industrial. O Brasil na COP21 se comprometeu a reduzir em 43% as emissões de gases do efeito estufa abaixo dos níveis de 2005, em 2030<sup>1</sup>.

Diante deste cenário, verifica-se a importância da implantação de tecnologias para a redução das emissões de CO<sub>2</sub>. Uma maior eficiência energética e o aumento da utilização das energias renováveis na produção de energia representam estratégias com potencial para alcançar as reduções necessárias de emissões de GHG. Entretanto, dentro de um curto espaço de tempo, isso será limitado (THE BELLONA FOUNDATION, 2009). Assim, têm sido

<sup>1</sup> CMMC. Comissão Mista Permanente sobre Mudanças Climáticas. Senado Federal. Relatório circunstanciado das atividades desenvolvidas Conferência das Partes – COP 21 Paris, 29 de Novembro – 07 de Dezembro. Brasília, 2015. 4 p.

desenvolvidas pesquisas alternativas para a mitigação das emissões do CO<sub>2</sub> na atmosfera, denominadas tecnologias de captura e armazenamento/sequestro de carbono (do inglês *Carbon Capture and Storage/Sequestration*, CCS) para garantir o uso contínuo dos combustíveis fósseis (ou renováveis) dentro do contexto de diminuição daquelas emissões.

Há diversas tecnologias denominada por CCS, dentre as quais podem-se citar o sequestro geológico, armazenamento oceânico, sequestro biológico e sequestro mineral. Ressalta-se que a tecnologia de sequestro mineral, ou carbonatação mineral, a qual visa a conversão química do CO<sub>2</sub> num produto termodinâmica e ambientalmente estável, está entre as mais promissoras (TEIR, 2008).

A carbonização mineral é uma tecnologia baseada no processo natural de sequestro de CO<sub>2</sub>, conhecido como desagregação das rochas, conceituada por ter um papel importante na redução histórica das concentrações de CO<sub>2</sub> da atmosfera. A tecnologia de sequestro mineral, através de uma reação de carbonatação, forma carbonatos inorgânicos sólidos (MCO<sub>3</sub>), a partir da reação do CO<sub>2</sub> com os metais (MO) das rochas silicatos (IPCC, 2005; OLAJIRE, 2013; SIPILÄ; TEIR; ZEVENHOVEN, 2008). As maiores vantagens da carbonatação mineral são: (a) segurança ambiental, ou seja, os produtos são estáveis e, além disso, podem ser utilizados em outros processos industriais (TEIR, 2008) e (b) pode ser utilizada em países ou lugares onde não apresentam áreas apropriadas para um sequestro geológico (LACKNER et al., 1995; ZEVENHOVEN; ELONEVA; TEIR, 2006). A carbonatação mineral pode ser aplicada nas proximidades das indústrias emissoras de CO<sub>2</sub>, uma vez que não haverá a necessidade do armazenamento deste gás de efeito estufa em reservatórios geológicos (CHANG et al., 2011).

Existe uma variedade de elementos que podem reagir com o CO<sub>2</sub> para formar carbonatos, como por exemplo os metais alcalinos terrosos, magnésio (Mg) e cálcio (Ca), metais alcalinos, sódio (Na) e potássio (K) e metais de transição, como o ferro (Fe). Os metais alcalino terrosos são os mais promissores devido à sua alta estabilidade (SIPILÄ; TEIR; ZEVENHOVEN, 2008). Materiais contendo metais alcalinos terrosos de alta pureza são raramente encontrados na natureza, no entanto, uma vasta quantidade de rochas silicatos contendo estes metais são encontrados no mundo inteiro (LACKNER, 2002; PENNER et al., 2004). A partir destas rochas é possível fazer a extração dos elementos de interesse para reagir com o CO<sub>2</sub> e formar os carbonatos. O processo de extração é denominado também por dissolução ou lixiviação.

Outra característica importante na matéria prima para ser utilizada na carbonatação mineral é possuir baixo teor de silício (Si) na sua composição devido ao bloqueio de poros quando aplicado qualquer tipo de ativação para extrair metais alcalino terrosos das rochas (GHGRLINGS; ZEVENHOVEN, 2013). Assim, várias rochas silicatos foram investigadas e os resultados mostraram que olivinas, serpentinitos e wollastonitas são as mais apropriadas para uso nesta tecnologia devido ao elevado teor de Mg, Ca e Fe (PENNER et al., 2004; SIPILÄ; TEIR; ZEVENHOVEN, 2008; TEIR, 2008) e baixo teor de Si na suas composições (GHGRLINGS; ZEVENHOVEN, 2013). Observa-se que a disponibilidade da matéria prima torna-se também um fator determinante para a sua utilização no processo de carbonatação mineral (ALEXANDER; MERCEDES MAROTO-VALER; GAFAROVA-AKSOY, 2007). Assim, dentre estas rochas citadas, muitos pesquisadores escolheram o serpentinito como matéria prima em seus experimentos, devido sua abundância e disponibilidade no mundo.

A forma mais usual de extração de Ca ou de Mg a partir de uma matriz de silicato é a utilização de ácido clorídrico (HCl), que foi proposto por Lackner e colaboradores em 1995 na fase inicial das pesquisa de sequestro mineral de CO<sub>2</sub> (OLAJIRE, 2013). A reação ocorre em duas etapas: primeiramente faz-se a extração dos elementos de interesse, principalmente Mg, a partir da matéria prima, utilizando ácido clorídrico e posteriormente faz-se a injeção de CO<sub>2</sub> para a formação de carbonatos.

Considerando-se a maturidade de tecnologias CCS, a carbonatação mineral se encontra na fase de pesquisa (IPCC, 2005) e ainda existem muitos desafios para a aplicação desta tecnologia. O êxito dos processos de carbonatação está ligado às taxas de extração de Mg, Ca e Fe (LACKNER et al., 1995; PARK, 2005). Embora controlar as condições de reação de forma a obter maiores conversões na carbonatação seja de grande importância para a viabilização da carbonatação mineral em escala comercial, a escolha e o conhecimento das características físico-químicas da matéria prima adequada é crucial para o aumento da eficiência de captura de CO<sub>2</sub> (CHANG et al., 2011). No Brasil, o conhecimento das mudanças no comportamento da reação de dissolução de minerais silicatos brasileiros em função dos parâmetros experimentais para extração de metais alcalino terrosos, ainda não é bem compreendido e são poucas as pesquisas que abordam esta tecnologia (ALVES, 2011; SILVA, 2009).

## 1.2 OBJETIVOS

### 1.2.1 Objetivo Geral

Este trabalho tem por objetivo geral estudar e determinar as condições experimentais a serem adotadas na reação de dissolução ácida, tais como concentração do ácido clorídrico, temperatura de processo e tamanho de partículas de dois serpentinitos nacionais, a fim de tornar mais eficiente a extração dos metais contidos na matéria prima.

### 1.2.2 Objetivos Específicos

1. Avaliar o potencial de dois serpentinitos brasileiros para uso em processo de carbonatação mineral;
2. Fazer a preparação e seleção dos tamanhos de partículas dos serpentinitos;
3. Caracterizar os serpentinitos utilizando técnicas de análise térmica, microscopia eletrônica de varredura e difração de raios-X;
4. Realizar testes experimentais da reação de dissolução ácida, com HCl, dos serpentinitos para extração de metais, principalmente do Mg, Ca e Fe;
5. Avaliar os efeitos da temperatura, concentração do ácido, granulometria dos serpentinitos na extração dos metais de interesse para captura de carbono;
6. Propor uma metodologia de dissolução de serpentinitos de forma a obter a melhor condição de extração, principalmente do Mg, com mínimo consumo de matéria prima e energia.

Os resultados contribuirão no entendimento das reações de dissolução de serpentinitos, na determinação da melhor condição experimental a ser adotada na extração do magnésio de forma a viabilizar o uso de serpentinitos brasileiros em processos de carbonatação mineral.



## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 TECNOLOGIAS DE CAPTURA E SEQUESTRO DE CARBONO

As fontes de combustíveis fósseis possuem grande potencial, com preços acessíveis e que atualmente está sofrendo limitações, mais devido aos impactos ambientais que estes causam do que pelas limitações de recursos (PARK, 2005). Uma das principais preocupações na utilização de combustíveis fósseis é a emissão de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) para a atmosfera, sendo este um potente gás de efeito estufa (GHG), e que está diretamente ligado às alterações climáticas antropogênicas (HERZOG, 2001; SHIMIZU et al., 1999). O CO<sub>2</sub> possui característica ácida que altera a química da superfície do oceano que está em equilíbrio com a atmosfera. Como o CO<sub>2</sub> é fisiologicamente ativo em plantas, bem como animais, uma mudança na concentração de CO<sub>2</sub> é susceptível de ter efeitos ecológicos de grande propagação mesmo sem a mudança climática (PARK, 2005).

Tecnologias conhecidas por Captura e Armazenamento/Sequestro de Carbono (do inglês *Carbon Capture and Storage/Sequestration*, CCS), vêm sendo propostas de modo a estabilizar o nível de CO<sub>2</sub> na atmosfera com o objetivo de mitigar as alterações climáticas (HERZOG; GOLOMB, 2006; HERZOG, 2001). Para que a aplicação de tecnologias de CCS sejam confiáveis, estas devem envolver as três etapas principais do processo: captura, transporte e sequestro (BLAMEY et al., 2010; PARK, 2005). Vários métodos de CCS têm sido propostos na literatura para o armazenamento do CO<sub>2</sub>, dentre eles, podem ser citados injeção em aquíferos, injeção em camadas geológicas, sequestro biológico e sequestro mineral (IPCC, 2005; LYNGFELT; LECKNER; MATTISSON, 2001; OLAJIRE, 2013).

O sequestro geológico consiste em capturar o CO<sub>2</sub> proveniente da queima de combustíveis fósseis e injetá-lo em antigos reservatórios subterrâneos (esgotados ou exauridos) de petróleo ou gás natural (ALVES, 2011). No sequestro geológico, o CO<sub>2</sub> pode ser capturado de centrais termelétricas, onde ele é separado dos outros componentes emitidos. Após a separação, o CO<sub>2</sub> pode ser transportado através de gasodutos para locais de armazenamento subterrâneo, onde é injetado nos poros das formações rochosas e isolado da atmosfera (THE BELLONA FOUNDATION, 2009). Esta tecnologia apresenta um enorme potencial, pois grandes volumes podem ser armazenados em meio geológico para milhões de anos (MCT, 2010) e pela capacidade das reservas, que é seis vezes maior que a quantidade

estimada de emissões acumuladas até o ano 2050 (ALVES, 2011). A desvantagem do sequestro geológico é referente à necessidade de monitoramento por longos períodos (IPCC, 2005).

O sequestro oceânico ocorre naturalmente por meio de reações químicas entre água do mar e CO<sub>2</sub>, representando o maior dissipador potencial para emissões antropogênicas de CO<sub>2</sub>. O oceano contém cerca de 40.000 GtC (bilhões de toneladas de carbono), em comparação com apenas 750 GtC na atmosfera e 2200 GtC na biosfera. Além disso, as águas profundas do oceano são insaturadas de CO<sub>2</sub> (HERZOG; GOLOMB, 2006). Entretanto, quando ocorre uma maior absorção de CO<sub>2</sub> atmosférico, os oceanos se tornam mais ácidos, sendo que muitos organismos e ecossistemas marinhos são vulneráveis em águas ácidas (HERZOG, 2001; PARK, 2005). Assim, a desvantagem do sequestro oceânico é que ele pode causar impactos ambientais, prejudicando o ecossistema marinho, pois o CO<sub>2</sub> emitido na atmosfera pode posteriormente acabar no oceano, independentemente se ele é emitido na atmosfera ou injetado diretamente no oceano (HERZOG, 2001).

No sequestro biológico as emissões de CO<sub>2</sub> são absorvidas durante o crescimento da vegetação e armazenamento de uma parte do carbono nos tecidos das plantas e nos materiais orgânicos derivados destes (armazenado no solo). Um dos maiores fluxos de carbono natural através do ambiente é acionado pela fotossíntese, em que as plantas retiram CO<sub>2</sub> e água e transformam-no em compostos de carbono reduzidos, como amido e celulose. Como as plantas sequestram CO<sub>2</sub> durante o período de crescimento, o reflorestamento e fixação de carbono agrícola, quer na biomassa ou de carbono no solo, pode desempenhar um papel no sequestro de carbono. A fotossíntese fixa em torno de 100 Gt de carbono por ano, sendo que a maior parte do CO<sub>2</sub> captado é devolvido por meio da respiração e decomposição. De acordo com Park (2005), para o sequestro das emissões de CO<sub>2</sub> de uma única termelétrica de carvão, a área florestal deve ser aumentada a uma taxa de 1 ha/h e, para manter esta planta, exigiria um crescimento florestal de 370.000 ha. Assim, o sequestro biológico poderia compensar o desmatamento passado, que é responsável por uma pequena fração do aumento do CO<sub>2</sub> atmosférico. Neste caso, devido à sua baixa capacidade de sequestro de CO<sub>2</sub> comparado às quantidades emitidas, o sequestro biológico é relevante quando consideradas as metas sociais como subproduto (PARK, 2005), como o exemplo dos programas nacionais de incentivo a fontes alternativas, que propiciam a produção de biomassa como fonte de energia. Considerando-se que no Brasil a maior porcentagem de emissão de CO<sub>2</sub> está relacionada ao setor de Mudança do Uso da Terra e Florestas, ou seja, a substituição de florestas para plantio

de monocultura ou criação de pastagem, o sequestro biológico oriundo da monocultura é menos eficiente como um ponto principal na fixação de carbono.

O sequestro mineral, o qual envolve processos de carbonatação mineral, possibilita a captura de CO<sub>2</sub> liberado na atmosfera de forma permanente, pois a sua fixação ocorre quimicamente como carbonato (IPCC, 2005; TEIR et al., 2007a). Este processo simula o desagregação de rochas que ocorre naturalmente, sendo reconhecida devido à uma importância na redução histórica das concentrações de CO<sub>2</sub> da atmosfera nos primórdios da Terra (IPCC, 2005; OLAJIRE, 2013). A principal vantagem do processo é a obtenção do carbonato mineral insolúvel formado, conhecido pela sua estabilidade por longos períodos de tempo. Como esta tecnologia é o objetivo desta pesquisa, a carbonatação mineral será detalhada na sequência.

## 2.2 CARBONATAÇÃO MINERAL

O conceito da tecnologia de sequestro mineral com cinética acelerada para a armazenagem de CO<sub>2</sub> consiste em fixar o CO<sub>2</sub> proveniente da combustão de combustíveis fósseis em um carbonato termodinamicamente mais estável que o CO<sub>2</sub> (LACKNER, 2002; SIPILÄ; TEIR; ZEVENHOVEN, 2008). O armazenamento a longo prazo de CO<sub>2</sub> nesse processo acontece quando o CO<sub>2</sub> é fixado na forma de carbonatos (TEIR et al., 2009).

Sipilä; Teir; Zevenhoven (2008) afirmam que a carbonatação mineral, vinculado ao conceito de tecnologia CCS, foi mencionado pela primeira vez em 1990 por Seifritz (SEIFRITZ, 1990). Neste mesmo contexto, a produção de carbonatos a partir da ligação do CO<sub>2</sub> com magnésio, cálcio e ferro, como acontece na natureza, conhecido como desgaste natural das rochas, foi citada por Dunsmore (1992). A primeira patente sobre tratamento de silicatos de cálcio, na qual inclui sua carbonatação foi introduzida no Japão por Ind<sup>2</sup> (1993 apud TORRONTGUI, 2010). Diversos autores (OLAJIRE, 2013; SIPILÄ; TEIR; ZEVENHOVEN, 2008; TORRONTGUI, 2010) afirmam que o método para formação de

---

<sup>2</sup> Akiyama, T.; Nomura, M. **Treatment of hydrated calcium silicate and treating apparatus**. Japão: ind, A. C., Ed., 1993 apud Torrontegui, M.D. **Assessing the Mineral Carbonation Science and Technology**. 2010. 51 f. Dissertação (MSc program in Chemical and Bioengineering) - Institute of Process Engineering Separation Processes Laboratory, Zurich, 2010.

carbonatos estáveis, a partir da extração de Ca e Mg de uma rocha silicato com o uso de HCl foi proposta por Lackner e colaboradores (LACKNER et al., 1995), sendo que esta pesquisa foi ponto de partida para o uso de tecnologias para armazenagem de carbono.

Com relação ao controle de emissões de CO<sub>2</sub>, a implantação do processo de carbonatação mineral em fontes pontuais, como na geração desta emissão devido à queima de combustíveis fósseis, é reconhecida como uma das vantagens deste processo (BUTT et al., 1998). Outra vantagem do método de carbonatação mineral sobre outros é que o carbonato formado possui uma destinação final segura e permanente de CO<sub>2</sub> e, portanto, não provoca passivos ambientais (BUTT et al., 1998). Além disso, a reação de carbonatação é uma reação exotérmica, na qual a energia pode ser aproveitada (LACKNER et al., 1995; SIPILÄ; TEIR; ZEVENHOVEN, 2008; TEIR et al., 2007b).

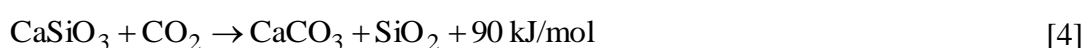
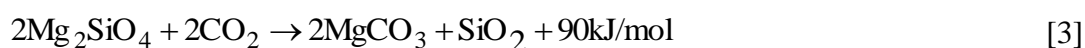
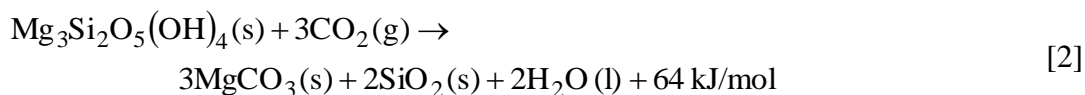
A disponibilidade desta tecnologia a curto prazo pode ser considerada uma política segura para sua implementação a longo prazo, sendo que com o aumento do uso de combustíveis fósseis a carbonatação mineral será absolutamente necessária (LACKNER; BUTT; WENDT, 1997). O principal desafio para uma implementação eficaz em termos de custos deste processo refere-se ao aumento da velocidade da reação, ao ponto que o CO<sub>2</sub> possa ser fixado na mesma taxa em que é gerado na queima de combustíveis fósseis (LACKNER et al., 1997). Assim, a aplicação de um método econômico requer o desenvolvimento de tecnologias mais eficientes para a extração e carbonatação (BUTT et al., 1998).

A tecnologia de sequestro mineral, através de uma reação de carbonatação, forma carbonatos inorgânicos sólidos (MCO<sub>3</sub>), a partir da reação do CO<sub>2</sub> com os óxidos de metais (MO), formando o carbonato correspondente e liberando uma determinada quantidade de calor (IPCC, 2005; OLAJIRE, 2013; SIPILÄ; TEIR; ZEVENHOVEN, 2008). A reação química é representada pela Equação [1], sendo que M representa um metal, tal como o Mg, Ca, Na, K ou Fe.



Os óxidos de metais puros são raramente encontrados na natureza, mas podem estar presentes em rochas silicatos, que possuem altos teores de Mg e Ca na sua composição (LACKNER; BUTT; WENDT, 1997). Os recursos minerais mais investigados para processo

de carbonatação, denominadas por rochas silicatos, são serpentinitos  $[\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4]$ , olivinas ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ), e a wollastonitas ( $\text{CaSi}_2\text{O}_3$ ) (TEIR, 2008). As reações das rochas serpentinito, olivina e wollastonita, com  $\text{CO}_2$  de forma direta são apresentados nas Equações [2], [3] e [4], respectivamente (OLAJIRE, 2013).



Devido à sua estabilidade, os principais carbonatos formados a partir da reação com o  $\text{CO}_2$  são aqueles formados com óxidos de metais alcalinos terrosos, produzindo os carbonatos de magnésio ( $\text{MgCO}_3$ ) e de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) (SIPILÄ; TEIR; ZEVENHOVEN, 2008). A estabilidade do carbonato de Mg e Ca é devido à sua insolubilidade na natureza, sendo considerados os mais adequados para a carbonatação mineral. Os metais alcalinos, tais como sódio (Na) e potássio (K), também podem formar carbonatos, porém estes são considerados instáveis devido à sua solubilidade na natureza (BOBICKI et al., 2012; LACKNER et al., 1995). Na formação de cloretos, a partir do ácido clorídrico (HCl) utilizado na dissolução dos metais, espera-se que seja formado principalmente cloretos de Mg. Porém, quando a matéria prima utilizada apresenta altos teores de Na e K, os cloretos de Na e K também são formados e podem consumir grande quantidade do ácido, mudando o foco principal, que é a extração do magnésio, sendo necessário algum pré-processamento na etapa da pré-dissolução (LACKNER et al., 1995).

Os óxidos de ferro também tem sido sugerido para carbonatação, porém o minério de ferro é amplamente consumido pela indústria. Além disso, a estabilidade de carbonatos de ferro para o uso em sequestro de  $\text{CO}_2$  a longo prazo ainda precisa ser avaliada (HUIJGEN; COMANS, 2005). Alguns pesquisadores afirmam que o ferro forma um carbonato que é ligeiramente estável (LACKNER et al., 1995). Hemmati e colaboradores (HEMMATI et al., 2014a) relatam que foi possível separar a magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$  - mineral magnético) dos resíduos obtidos após o processo de extração dos metais contidos no serpentinito utilizado. Antes da carbonatação a magnetita foi separada por meio do mecanismo magnético (ímã), uma vez que a magnetita possui potencial aplicação em indústrias do aço.

Nas rochas serpentinito, a maior porcentagem do metal que pode formar carbonato é o

Mg. Para possibilitar uma maior conversão de carbonatos de Mg a partir da solução contendo o Mg extraído após o processo de dissolução é necessário um pH elevado. Desta forma, a reação favorecerá a precipitação do Fe parcial, ou total, na forma de óxidos ou hidróxidos, produzindo carbonatos de Mg com alta pureza (SIPILÄ; TEIR; ZEVENHOVEN, 2008).

Goff e colaboradores (GOFF et al., 2000) utilizaram a concentração molar de Mg em uma amostra de serpentinito a fim de calcular o número de mols de CO<sub>2</sub> teórico que poderia ser convertido para a magnesita (MgCO<sub>3</sub>). Os autores introduziram o conceito de potencial de carbonatação (R<sub>CO2</sub>). Esta metodologia foi modificada por Penner e colaboradores (PENNER et al., 2004) para incluir os cátions Ca e Fe<sup>2+</sup> no cálculo, uma vez que estes cátions também formam carbonatos estáveis. Assim, o R<sub>CO2</sub> foi definido como a razão de massa de rocha ou mineral necessário para converter uma unidade de massa de CO<sub>2</sub> para o carbonato sólido. Por esta definição, um valor de R<sub>CO2</sub> baixo é preferível, pois menor quantidade de matéria prima é necessária para converter CO<sub>2</sub> em carbonato (PENNER et al., 2004).

Além das rochas citadas anteriores, outros minerais também foram utilizados em processos de carbonatação mineral. O Tabela 1 apresenta diferentes minerais que possuem potencial para uso na carbonatação mineral, considerando-se diferentes rotas de reação (TORRONTÉGUI, 2010).

Tabela 1. Tipos de minerais investigado para aplicação na carbonatação (2008-2010).

Mineral	Fórmula Química
Basalto	Depende de formação basáltica
Brucita	Mg(OH) <sub>2</sub>
Crisotila	Mg <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub>
Dunito	90 % Olivina
Forsterita	Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>
Harzburgito	CaMgSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub> + (Mg, Fe) <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>
Olivina	(Mg, Fe) <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>
Ortopiroxena	CaMgSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub> + (Fe, Al)
Peridotito	Depende da formação da rocha
Piroxena	Mistura de rochas piroxênio
Arenito	Depende formação rochosa
Serpentina	Mg <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub>
Serpentinito	Depende da formação da rocha
Wollastonita	CaSiO <sub>3</sub>

Fonte: Adaptado de Torrontegui (2010).

Além da utilização de recursos naturais, também existem resíduos sólidos industriais que contêm grandes quantidades de Mg, Ca e Fe e que podem ser utilizados para carbonatação mineral, dentre eles cita-se os resíduos de cimento, resíduos de moagem da crisotila, rejeitos de mineração (TORRONTEGUI, 2010) e a escória de aço (TEIR, 2008).

### 2.3 ROTAS DO PROCESSO DE CARBONATAÇÃO MINERAL

As rotas do processo carbonatação mineral normalmente são classificadas em três categorias denominadas *in-situ*, *ex-situ* e outras rotas (OLAJIRE, 2013).

Na carbonatação *in-situ* considera-se a carbonatação direta de minerais, sendo que o CO<sub>2</sub> aquoso é injetado diretamente dentro dos poros de formações ultramáficas com o objetivo deste reagir com as pedras hospedeiras (TORRONTEGUI, 2010). Este processo poderia superar algumas das limitações dadas pelo processo *ex-situ*, como evitar a mineração, o transporte e pré-tratamento dos minerais, além da utilização e recuperação de aditivos (OLAJIRE, 2013; TORRONTEGUI, 2010). No entanto, os custos de manutenção e monitorização a longo prazo são fatores desfavoráveis à realização destes métodos (HEMMATI et al., 2014b).

O processo *ex-situ* envolve uma ou múltiplas etapas que usam como matéria prima os minerais silicatos ou resíduos alcalinos, os quais reagem com CO<sub>2</sub> formando carbonatos (BOBICKI et al., 2012). As principais vantagens de carbonatação mineral *ex-situ* sobre o armazenamento de CO<sub>2</sub> geológico ou oceânico incluem alta capacidade de armazenamento, tempo de armazenamento longo, menos risco de fuga e produção de energia a partir de reações exotérmicas (HEMMATI et al., 2014b).

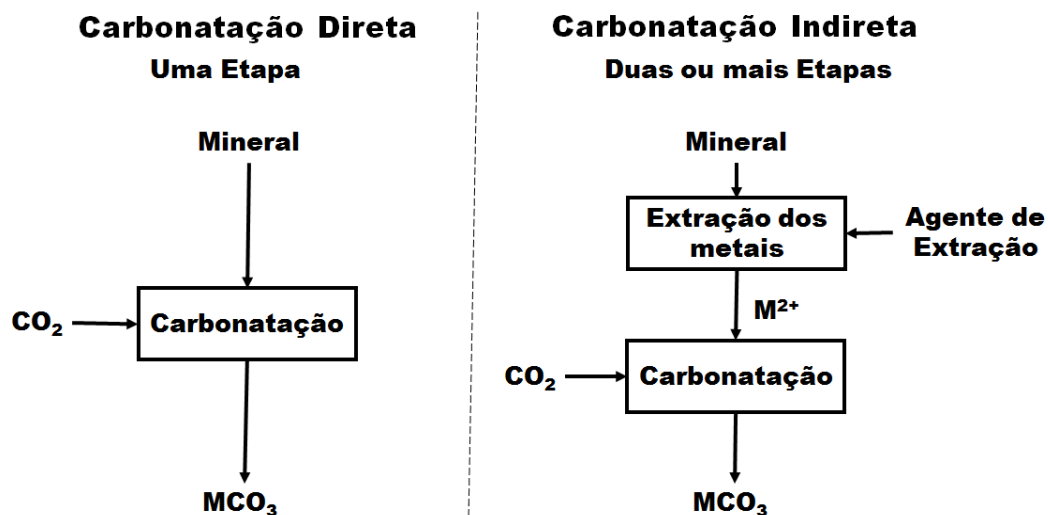
Na terceira categoria, denominada *Outras Rotas*, estão inclusas a biomineralização e a carbonatação passiva (OLAJIRE, 2013).

Uma vez que o foco deste trabalho refere-se ao processo de carbonatação *ex-situ*, as duas abordagens desta rota serão detalhadas na sequência, dando-se maior ênfase na carbonatação mineral indireta que é o objetivo desta pesquisa.

### 2.3.1 Carbonatação mineral *ex-situ*

Existem duas abordagens para a carbonatação mineral *ex-situ*. A primeira é a carbonatação direta, que é a abordagem mais simples e ocorre em uma reação gás-sólido ou em meio aquoso, onde o  $\text{CO}_2$  na forma gasosa reage com o material que contém os metais a serem carbonatados, principalmente o Mg, Ca e Fe. A segunda abordagem também pode ocorrer em uma reação gás-sólido ou em fase aquosa, sendo que os metais são primeiramente extraídos a partir dos materiais seguido pela reação de precipitação de carbonatos, ou produtos intermediários, e a carbonatação que acontece em uma etapa separada (LACKNER; BUTT; WENDT, 1997). A carbonatação mineral direta é realizada em uma única etapa, enquanto a indireta é realizada em duas ou mais etapas (BOBICKI et al., 2012; IPCC, 2005). A carbonatação mineral direta é realizada através da reação de um mineral alcalino com  $\text{CO}_2$ , podendo incluir algum pré-tratamento, porém não realiza a etapa de extração prévia de elementos reativos e é realizada de uma forma mais simplificada (BOBICKI et al., 2012). A Figura 4 apresenta o diagrama simplificado da reação da carbonatação direta e indireta para a formação de carbonato.

Figura 4. Processo de carbonatação mineral direta e indireta.



Fonte: Adaptado de Bobicki et al. (2012).

A carbonatação gás-sólido ocorre pelo contato entre o material contendo óxido metálico no seu estado sólido e o  $\text{CO}_2$  na forma gasosa. Estudos reportados na literatura apontam uma velocidade de reação é ainda mais lenta para o processo direto gás-sólido comparado aos outros processos de carbonatação, devido ao estado físico do reagente, além



da desvantagem em ocorrer em elevadas temperaturas e pressões, dificultando sua implementação em grande escala (BOBICKI et al., 2012; SIPILÄ; TEIR; ZEVENHOVEN, 2008; TORRONTGUEI, 2010).

No processo direto em reação aquosa a reação também ocorre em elevadas temperaturas e pressões (BOBICKI et al., 2012). Neste processo, todas as etapas de dissolução do mineral silicato, injeção de CO<sub>2</sub> e precipitação de carbonatos, ocorrem em um mesmo reator (TORRONTGUEI, 2010). Ressalta-se que no processo de intemperismo natural das rochas a água é fundamental. Assim, é importante utilizar essa consideração nos processos de carbonatação direta para promover o aumento das taxas de reação. Por esse motivo, a maior parte das pesquisas atuais em carbonatação mineral direta é focada em meio aquoso (TORRONTGUEI, 2010).

Quando o processo de carbonatação mineral é dividido em várias etapas, ele é classificado como carbonatação *ex situ* indireta. O método consiste no estudo do componente reativo (Mg, Ca ou Fe) que é extraído primeiramente a partir da matéria prima e em seguida faz-se a reação com CO<sub>2</sub>, formando os carbonatos desejados (SIPILÄ; TEIR; ZEVENHOVEN, 2008). A maior vantagem do processo indireto é sua capacidade de junção e adição nos sistemas de usinas termelétricas já existentes (ARCE, 2012).

Considerando-se o processo indireto, alguns estudos na literatura têm focado na etapa de extração de Mg e Ca para encontrar os reagentes mais adequados, além da realização da análise cinética (BOBICKI et al., 2012; LACKNER et al., 1995; WANG; MAROTO-VALER, 2011). Para a etapa de precipitação do carbonato, alguns estudos utilizaram bases para aumentar o pH da solução e promover a precipitação apropriada de carbonato (AZDARPOUR et al., 2015).

A carbonatação aquosa indireta tem sido descrita como a opção mais promissora para uso em processo de carbonatação mineral, sendo que a dissolução do silicato é a etapa limitante da velocidade de reação. Assim, há um grande interesse em melhorar esta etapa com aditivos e também otimizar as condições de operação tais como a temperatura, pressão e concentração de CO<sub>2</sub>, a relação sólido-líquido e tamanho de partícula (TORRONTGUEI, 2010).

A carbonatação indireta por balanço de pH ocorre por um processo de carbonatação aquosa em duas etapas em que, primeiramente, o pH da solução é reduzido aumentando assim

a extração de Mg e Ca. Na segunda etapa o pH é elevado para aumentar a precipitação de carbonatos (SIPILÄ; TEIR; ZEVENHOVEN, 2008). A vantagem desse processo é que as duas etapas podem ser otimizadas separadamente e, ainda, incorporados etapas adicionais (OLAJIRE, 2013).

O processo no qual os elementos de interesse, tais como Mg e o Ca, são extraídos da rocha pela decomposição ácida é mais complexo que o processo direto de carbonatação, uma vez que envolve uma série de etapas e que podem ser investigados de forma mais extensiva separadamente (LACKNER et al., 1995). Promover e acelerar as taxas de reação de carbonatação e a eficiência no processo de ativação são objetivos do processo de ativação mineral, para que na etapa da carbonatação as condições de reação sejam menos rigorosas (MAROTO-VALER et al., 2005). Assim, são utilizados diversos tipos de ativação dos minerais utilizados no processo de carbonatação. Dentre elas, existe a ativação química, com o uso de aditivos químicos para extrair os metais das rochas minerais, e a ativação térmica, que consiste em aumentar a temperatura do sistema. Deste modo, possibilita-se o aumento na exposição dos metais para reagir com o CO<sub>2</sub> e ocorrer a precipitação dos produtos.

A carbonatação indireta pode ser realizada em baixas pressões, no qual o Mg contido nas rochas é dissolvido por meio de um agente lixiviante (reagente). O êxito dos processos de carbonatação está ligado às taxas de extração de metais alcalinos disponíveis em rochas silicatos (LACKNER et al., 1995; PARK, 2005).

Há diversos aditivos reportados na literatura, os quais foram aplicados ou mencionados com o intuito de acelerar as etapas de dissolução e precipitação. Estes acrescentam um passo importante para o processo de carbonatação mineral (TORRÓNTEGUI, 2010). A Tabela 2 apresenta alguns dos aditivos utilizados.

O ácido clorídrico e o hidróxido de sódio são o mais utilizados em diferentes passos da carbonatação (TORRÓNTEGUI, 2010). Para a dissolução do serpentinito é possível a utilização de diversos ácidos como reagentes como o ácido sulfúrico (FOUDA; AMIN; ABD-ELZAHER, 1996; TEIR et al., 2007c), o ácido nítrico (ALVES et al., 2013; SIPILÄ; TEIR; ZEVENHOVEN, 2008; TEIR et al., 2007b, 2007c), sais de amônio (NH<sub>4</sub>H<sub>5</sub>O<sub>4</sub>) (FAGERLUND; HIGHFIELD; ZEVENHOVEN, 2012; SANNA et al., 2014), ácido fórmico, ácido acético, hidróxido de potássio (KOH), amônia, cloreto de amônio, sulfato de amônio e o nitrato de amônio (TEIR et al., 2007c).

Tabela 2. Aditivos aplicados ou mencionados na literatura.

Aditivos	Fórmula
Acetato de amônio	CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub>
Ácido acético	CH <sub>3</sub> COOH
Ácido cítrico	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>
Ácido clorídrico	HCl
Ácido fórmico	HCOOH
Ácido nítrico	HNO <sub>3</sub>
Ácido propiônico	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>
Ácido sulfúrico	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Bicarbonato de sódio	NaHCO <sub>3</sub>
Cloreto de amônio	NH <sub>4</sub> Cl
Cloreto de sódio	NaCl
EDTA	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub>
Hidróxido de amônio	NH <sub>4</sub> OH
Hidróxido de sódio	NaOH
Nitrato de amônio	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>
Nitrato de amônio	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>
Nitrato de sódio	NaNO <sub>3</sub>
Sulfato de amônio	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>

Fonte: Adaptado de Torrontegui (2010).

## 2.4 PROCESSOS DE DISSOLUÇÃO ÁCIDA

Essa seção está centrada principalmente nos processos de carbonatação mineral utilizando a rocha serpentinito [(Mg<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>] e diferentes reagentes, enfatizando-se o uso de ácido clorídrico (HCl) para a etapa da dissolução ácida. O processo de extração para a obtenção de metais, principalmente do Mg, a partir das rochas serpentinito, antecede o processo de carbonatação para captura e armazenamento de CO<sub>2</sub>.

Em 1950, Barnes e colaboradores (BARNES; SHOCK; CUNHINGHAM, 1950) publicaram um estudo sobre a utilização do serpentinito no Texas. Os autores relataram que a primeira menção ao serpentinito nessa região aconteceu em 1890 por Comstock<sup>3</sup>. A primeira análise química do serpentinito foi realizada por Schoch<sup>4</sup> em 1918, sendo obtido teores de

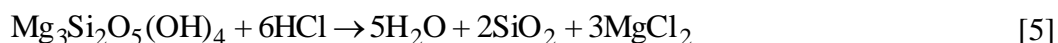
<sup>3</sup> COMSTOCK, T. B. **A preliminary report on the Central Mineral region of Texas**: Texas Geol. Survey: Ist Ann. Rept. (1889), 1890 apud BARNES, V. E.; SHOCK, D. A.; CUNHINGHAM, W. A. **Utilization of Texas Serpentine**. Austin: The University of Texas, 1950.

<sup>4</sup> SCHOCH, E. P. **Chemical analyses of Texas rocks and minerals**. Univ. Texas Bull. 1814, 1920. Apud

SiO<sub>2</sub> e MgO em torno de volta de 40% e 35%, respectivamente. Os autores também reportaram que Selfridge<sup>5</sup> em 1936 realizaram análises de serpentinitos e obtiveram teores equivalentes a 43,5% de SiO<sub>2</sub> e o mesmo valor para MgO obtido por Schoch. Barnes e colaboradores fazem também referências ao processo de extração de cloreto de magnésio em serpentinitos e reportam que o HCl dissolve a maior parte do magnésio da rocha, porém o gel formado pela sílica faz com que a remoção do cloreto de magnésio seja bastante dificultada. De acordo com os autores, a concentração do HCl, a temperatura da reação e o tamanho da partícula são os principais fatores que podem influenciar na velocidade de reação na dissolução do magnésio e na formação do gel de sílica. Na dissolução do serpentinito com o HCl, o magnésio e outros metais são extraídos primeiramente e, posteriormente, a sílica é convertida. Os autores citam, que o maior tempo de filtragem evidencia a maior formação de sílica, dificultando ainda mais a separação do cloreto de magnésio (MgCl<sub>2</sub>).

Na fase inicial da pesquisa de sequestro mineral de CO<sub>2</sub>, Lackner e colaboradores (LACKNER et al., 1995) propuseram o uso HCl para a extração de Ca ou Mg a partir de uma matriz de silicato (OLAJIRE, 2013). No trabalho de Lackner et al. (1995), os autores avaliaram os processos diretos e indiretos, sendo abordado a carbonatação gás-sólido de forma direta e a carbonatação aquosa de forma indireta. Os autores reportam que o método baseado na reação de CO<sub>2</sub> com matérias primas abundantes para formar carbonatos minerais estáveis é seguro e a eliminação do CO<sub>2</sub> é permanente, além do substancial calor libertado na reação química. A carbonatação ocorre pela precipitação do carbonato de Mg e Ca, a partir da injeção de CO<sub>2</sub>, ou primeiramente a precipitação de óxido de Mg ou Ca seguida de um próximo passo separado de carbonatação (LACKNER et al., 1995). A carbonatação mineral indireta por dissolução ácida com a utilização do HCl ocorre em duas etapas. As etapas do processo típico utilizando serpentinito como matéria-prima, são apresentadas na sequência.

Na primeira etapa, ocorre a reação de dissolução para extrair o Mg a partir da rocha serpentinito, Equação [5].

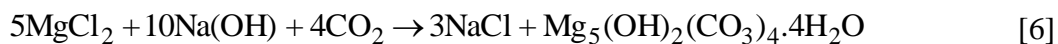



---

BARNES, V. E.; SHOCK, D. A.; CUNHINGHAM, W. A. **Utilization of Texas Serpentine**. Austin: The

<sup>5</sup> SELFRIDGE, G.C.JR. **An X-ray and optical investigation of the serpentine minerals**. Amer. Mm, 1936 apud BARNES, V. E.; SHOCK, D. A.; CUNHINGHAM, W. A. **Utilization of Texas Serpentine**. Austin: The University of Texas, 1950.

Na segunda etapa, Equação [6], a reação de carbonatação é realizada pela injeção de CO<sub>2</sub> na solução de MgCl<sub>2</sub>. Para estabilizar o potencial de hidrogênio (pH) uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) é utilizada.



Butt et al. (1998) demonstraram também a possibilidade de extrair Mg(OH) a partir da rocha serpentinito, utilizando um tratamento térmico pressurizado para formar carbonatos estáveis. No desenvolvimento do processo o Mg foi extraído primeiro por dissolução do mineral com HCl. Através de um processo de extração de múltiplos passos, o Mg(OH) foi precipitado a partir da solução obtida e em seguida carbonatado.

Park; Fan (2004) utilizaram um serpentinito proveniente da Pensilvânia que continha 27% de Mg. No processo de dissolução ácida, os autores utilizaram HCL 1 M e amostras de serpentinito com granulometria média de 75 µm. Foi utilizada uma temperatura de 70 °C e tempo de reação de 5 h, obtendo-se uma extração de aproximadamente 40 % do Mg contido no serpentinito.

Maroto-Valer et al. (2005) utilizaram também um serpentinito da Pensilvânia para carbonatação mineral aplicando os processos de ativação térmica e ativação química. Na ativação química, eles utilizaram diversos reagentes (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, NaOH e CH<sub>3</sub>COOH) no processo de dissolução. Previamente aos testes, foi feita a moagem da matéria prima para obter amostras com granulometria média de 75 µm. Foi feita também a separação magnética para remover parte do ferro contido na rocha, eliminando a necessidade de um ambiente não oxidante durante tratamento térmico. Foram aplicadas diferentes condições experimentais, considerando temperaturas de 25, 50 e 90°C para os tempos de reação de 24, 8 e 4 h, respectivamente. Os experimentos realizados em temperatura ambiente (25°C), com tempo de reação de 24 h e utilizando-se H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> foram os que obtiveram a maior extração de Mg. A amostra de serpentinito utilizada nos experimentos apresentava cerca de 38,7% em peso de MgO, SiO<sub>2</sub> (39,5%) e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (4,86%) entre outros componentes.

Em 2007, Teir e colaboradores investigaram diferentes solventes para obter a máxima extração de Mg de rejeitos de serpentinito proveniente da Finlândia para posterior fixação do CO<sub>2</sub> através precipitação de carbonatos (TEIR et al., 2007c). Os autores avaliaram o efeito da temperatura (20-70°C), tamanho de partícula (74-125 µm), concentração do ácido (1-4 M) e tempo de residência (até 2 h) na extração Mg, Fe e Si a partir do serpentinito. Nas

concentrações de 1-4 M, todos os ácidos testados foram capazes de extrair quantidades significativas de Mg (3-26%) e Fe (2-16%) a partir do serpentinito em 1 h de reação. Os ensaios realizados em temperatura ambiente mostraram que o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> foi o solvente mais eficiente na extração de magnésio, seguido por HCl, HNO<sub>3</sub>, HCOOH e CH<sub>3</sub>COOH. O resultado do estudo cinético, mostrou que a taxa de dissolução foi limitada pela difusão através da camada de produto. As energias de ativação aparentes obtidas foram de 68 kJ/mol, 70 kJ/mol e 74 kJ/mol para dissolução em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl, e HNO<sub>3</sub>, respectivamente. Em trabalho complementar (TEIR et al., 2007a) os autores reportam, para as mesmas condições anteriormente descritas, que as percentagens de extração Mg para cada ácido testado foram 24-26% para o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 17-24% para o HCl, 12-18% para o HNO<sub>3</sub>, 5-8% para o HCOOH e 3-4% CH<sub>3</sub>COOH.

Teir e colaboradores (TEIR et al., 2007b) compararam o comportamento do HCl e do HNO<sub>3</sub> com concentração de 4 M para extração de Mg a partir do serpentinito. Os autores descreveram, primeiramente, a fase de dissolução, na sequência a recuperação do ácido em excesso em solução e por último a carbonatação. Foi utilizado 1 L de reagente para 100 g de serpentinito com granulometria média de 100 µm. A reação de dissolução foi executada durante um período de 2 h, temperatura de 70 °C e rotação de 650 rpm. Os resultados de extração de Mg obtidos foram de 88% e 93%, considerando-se os reagentes HNO<sub>3</sub> e HCl, respectivamente. A partir da extração de Mg, os autores avaliaram a carbonatação, considerando-se um aumento do pH da solução para 9. A conversão do Mg em hidromagnesita, ou carbonado de magnésio - Mg<sub>5</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, com 93-99% (% m/m) de pureza, foram de 94% e 79% em soluções de HNO<sub>3</sub> e HCl, respectivamente.

Nos estudos citados anteriormente, observa-se que diferentes ácidos podem ser utilizados no processo de dissolução. Ressalta-se, entretanto, que o agente lixiviador ou reagente ácido deve apresentar fácil recuperação (LACKNER et al., 1995). A recuperação do ácido utilizado na extração dos elementos de interesse é importante nos processos indiretos por razões econômicas e ambientais (ZHANG et al., 2012). O processo de recuperação do ácido requer energia para evaporação, implicando em aumento das emissões de CO<sub>2</sub> e aumento dos custos no processo. Entretanto, em escala industrial, o calor residual gerado na cadeia de processamento no sistema integrado pode ser utilizado (TEIR et al., 2007b). Apesar do H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> apresentar melhores resultados de extração de Mg o HCl (TEIR et al., 2007c), o ponto de ebulição do H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> é igual a 338°C, o que demandaria maior quantidade de energia para a recuperação do ácido por evaporação e condensação, no caso de uso de excesso de

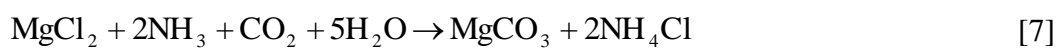
solvente em solução na dissolução do serpentinito (TEIR et al., 2007b). O  $\text{HNO}_3$  apresenta ponto de ebulição de  $83^\circ\text{C}$  e o  $\text{HCl}$   $48\text{-}110^\circ\text{C}$ , sendo que os resultados comparativos entre estes dois ácidos mostraram que o  $\text{HCl}$  apresentou melhores porcentagens de extração de  $\text{Mg}$  (TEIR et al., 2007b).

Uma das principais desvantagem da carbonatação aquosa que ainda não foi completamente resolvida é a grande necessidade de água utilizada no processo, sendo assim, a reciclagem do meio aquoso deve ser considerada (TORRONTGUI, 2010). Além disso, normalmente utiliza-se excesso de ácido para maximizar a extração de  $\text{Mg}$ , sendo necessário fazer a recuperação dos produtos químicos adicionais (TEIR, 2008). Em alguns trabalhos reportados na literatura, na etapa de extração, os autores utilizaram excessos de  $\text{HCl}$  mais que o dobro (2,2 vezes) (TEIR et al., 2007b) ou por volta de seis vezes mais além do requerido na estequiometria da reação (TEIR et al., 2007c). Entretanto, o excesso de ácido impede a formação de carbonatos. A fim de gerar sais de magnésio sólidos e recuperar o excesso de ácido utilizado nos experimentos, Teir et al. (2007b) realizou o processo de evaporação e, posterior, condensação da solução final obtida da etapa de dissolução ácida, precipitando o cloreto de magnésio e os compostos de ferro. Os óxidos de ferro foram removidos antes da carbonatação de forma a obter carbonatos de  $\text{Mg}$  com menos impurezas. Os autor enfatiza a importância dos resultados, não somente na aplicação em processos de carbonatação mineral, mas também para a indústria de processamento mineral, onde metais de alto valor comercial são extraídos de serpentinito.

Em trabalho posterior, Teir e colaboradores (TEIR et al., 2009) continuaram as pesquisas de fixação de  $\text{CO}_2$  como hidromagnesita, utilizando serpentinito como matéria prima. Os autores avaliam o efeito da concentração do ácido na dissolução e aplicam a análise termogravimétrica na avaliação da estabilidade térmica do carbonato formado. Eles utilizaram 1 g de serpentinito ( $74\text{-}125\ \mu\text{m}$ ) dissolvido em 50 mL de  $\text{HNO}_3$  e  $\text{HCl}$  nas concentrações de 0,1 M, 0,2 M e 0,5 M, aplicando agitação (100 rpm) na temperatura ambiente ( $20^\circ\text{C}$ ). Um teste semelhante foi também realizado utilizando água deionizada. Comparado aos ensaios sem ácido (apenas água deionizado) com aqueles utilizando concentração de 0,1 M de ácido, foi observado um aumento significativo na extração de  $\text{Mg}$ , não ocorrendo nenhuma extração de sílica nas concentrações de 0 a 0,5 M. Os resultados mostraram uma estabilidade térmica até  $300^\circ\text{C}$  concluindo que a hidromagnesita é um meio seguro e estável de armazenagem de  $\text{CO}_2$ .

Na metodologia de dissolução utilizada por Teir e colaboradores (TEIR et al., 2007b, 2007c, 2007d, 2009), após o término da reação, a solução foi filtrada para separar a parte sólida da parte líquida. Os autores relataram que a parte sólida era composta de sílica amorfa produzida a partir do serpentinito com pureza de 82-88%. A solução final do processo de dissolução apresentou pH baixo. Na etapa da carbonatação o pH deve que ser elevado para proporcionar a precipitação de óxidos de ferro e dos carbonatos de Mg.

Zhang et al. (2012) propuseram uma metodologia para promover e otimizar as etapas de dissolução e carbonatação em meio ácido e básico, respectivamente. Foi aplicado o HCl na etapa de extração do Mg a partir do serpentinito e posteriormente utilizaram amônia (NH<sub>3</sub>) para a etapa de carbonatação. Inicialmente foi feita a dissolução do serpentinito com HCl para a obtenção Mg, como apresentado na Equação [5]. Na sequência eles procederam a reação de carbonatação do silicato de magnésio com base no processo de recuperação de HCl e NH<sub>3</sub>, sendo que o processo foi executado em três etapas, conforme mostradas nas Equações [7], [8] e [9].



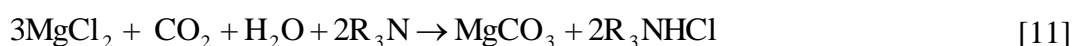
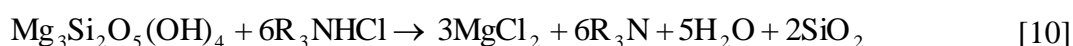
A Equação [7] representa a precipitação do carbonato de magnésio e formação do cloreto de amônio. A recuperação de HCl, Equação [8], e NH<sub>3</sub>, Equação [9], é citada como a etapa mais importante do processo.

No Brasil, ainda há poucas pesquisas de carbonatação mineral utilizando serpentinitos. Alves et al. (2013) avaliaram o efeito de tamanho de partícula da matéria prima, temperatura de reação e concentração do ácido em experimentos de extração e carbonatação, utilizando serpentinito da região de Lavras do Sul/RS, adotando a metodologia proposta por Teir (2008). Nos ensaios, foi utilizado 1 g de serpentinito, nas granulometrias entre 75-150 µm, 150-300 µm e 300-600 µm, para 50 mL de solução ácida. Os ensaios foram executados em temperatura de 70°C, tempo de reação de 2 h, empregando HCl e HNO<sub>3</sub> na etapa de extração dos elementos de interesse e hidróxido de lítio (LiOH), sódio (NaOH) e potássio (KOH) para ajuste do pH na carbonatação. Para as granulometrias avaliadas, os autores obtiveram extrações de 34% (75-150 µm), 30% (150-300 µm) e 18% (300-600 µm) de extração,



considerando a extração com HCl 1 M. Como a maior porcentagem de extração foi obtida para a menor a granulometria, esta foi avaliada com outros reagentes na concentração 1 M, obtendo cerca de 14% de extração para os outros reagentes. Quando os autores aumentaram a concentração da do HCl para 4 M, a extração de Mg obtida foi de 80%.

Steel et al., (2013) afirmam que no processo de conversão do CO<sub>2</sub> em carbonatos minerais, o controle de pH é uma barreira, uma vez que na dissolução é necessário baixo pH (ácido) e na carbonatação a reação requer um pH básico. Assim, os autores apresentam um novo conceito de carbonatação mineral com controle de pH e possibilidade de regeneração de aminas terciárias utilizadas no processo de carbonatação. Para aumentar a extração de Mg, os autores recomendam utilizar temperatura próxima, ou superior, da temperatura de ebulição da solução em sistema pressurizado e aplicar uma concentração do ácido até duas vezes a quantidade estequiométrica (STELL et al., 2013). As amostras de serpentinito foram sujeitas a extração em temperaturas de 50-100°C na presença de HCl, para posterior carbonatação através da injeção de CO<sub>2</sub> e adição de amina terciária. Eles obtiveram uma extração de 85% e eficiência na carbonatação de 40%. As principais reações envolvidas são apresentadas nas Equações [10] e [11]. Em temperatura elevada, o ácido (HCl) se dissocia a partir da amina, proporcionando a diminuição do pH de forma a fazer a extração de Mg contido no serpentinito, Equação [10]. Na segunda etapa, após a separação o MgCl<sub>2</sub> em solução, esta é resfriada e o CO<sub>2</sub> é injetado, Equação [11]. Nesta condição, ocorre o aumento de pH devido a complexação da amina terciária (R<sub>3</sub>N)<sup>6</sup> e, conseqüentemente, a reação do CO<sub>2</sub> com o Mg, precipitando o carbonato.



Hemmati et al. (2014a, 2014b) também avaliaram um processo otimizado para carbonatação mineral em multi-etapas (quatro etapas), considerando a dissolução do mineral silicato com HCl, precipitação de hidróxidos de ferro e carbonatos de magnésio. Entretanto, nesta nova abordagem, os autores utilizam o carbonato de sódio (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) como fonte de CO<sub>2</sub> para aumentar a eficiência de captura de carbono. Hemmati e colaboradores (HEMMATI et

---

<sup>6</sup> A letra R indicada na fórmula da amina representa um radical. Os radicais são átomos ou moléculas com um ou mais elétrons livres (IUPAC; 1990).

al., 2014b) procederam a etapa de dissolução, utilizando 40 g da amostra sólida do mineral silicato para 1 L de HCl 1 M, temperatura de 80°C, pressão atmosférica e 600 rpm de agitação durante 6 h. Os autores fizeram o monitoramento do processo de extração de Mg extraído, retirando alíquotas de 5 mL a cada 15 min, que foram analisadas em ICP-OES (*Inductively Coupled Plasma*). As etapas do processo foram: (1) processo de dissolução obtendo, após a filtração, a solução de MgCl<sub>2</sub> e (filtrado 1) um resíduo sólido de sílica amorfa; (2) fez-se a remoção das impurezas do filtrado 1 (pois apresentava Fe, como impureza), aumentando o pH com a adição de NaOH 1 M, para a remoção de Fe<sup>3+</sup> a partir da precipitação do Fe(OH)<sub>3</sub> (filtrado 2); (3) a partir do filtrado 2, foi feita a remoção de Fe<sup>2+</sup> e outras impurezas, realizando um segundo aumento do pH com NaOH e posterior filtração (filtrado 3), o qual possuía alto teor de Mg; (4) processo de carbonatação do filtrado 3, utilizando Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> para a produção de carbonato de magnésio hidratado. Os resultados mostraram que 85% da extração de Mg ocorreu em 2 h de reação e, após 6 h foi obtido 94 % da extração de Mg contido no mineral silicato. Na carbonatação eles obtiveram uma eficiência de 82,5% com pureza de 99,21%. Os autores ressaltam a importância da obtenção de carbonato de magnésio de alta pureza para a implantação da tecnologia em escala industrial, além da possibilidade de comercialização de material de valor agregado obtido no processo, como sílica, hidróxido de ferro e do carbonato de magnésio, de forma a cobrir custos operacionais do sequestro de CO<sub>2</sub>.

Hemmati et al. (2014a) descrevem o processo de mineralização do dióxido de carbono, utilizando serpentinito, e sua associação com os produtos sólidos obtidos, tais como a sílica amorfa e hidróxidos de ferro e carbonatos de Mg. Previamente à carbonatação, foi feita a moagem do serpentinito para obter tamanhos de partículas entre 10-56 µm. Na etapa de dissolução ácida, eles utilizaram 4 g do mineral para um volume de 100 ml de HCl 1 M, temperatura de 80°C, pressão atmosférica, agitação mecânica de 600 rpm e tempo de reação de 6 h. Foi utilizado um condensador no sistema para evitar perdas por vapor. Na solução final do processo, após a separação dos carbonatos de Mg, formou-se NaCl que foi regenerado em HCl e NaOH e reutilizado no processo. O processo foi similar àquele descrito anteriormente (HEMMATI et al., 2014b), sendo que a carbonatação foi executada em diferentes temperatura (0 a 60°C), para obter carbonatos de Mg com diferentes estruturas cristalinas. Após o processo de dissolução ácida, foram obtidas concentrações de 9200 ppm para Mg, 1900 ppm para Fe, com máxima extração de 93% para ambos. A hidromagnesita, *dypingite* [Mg<sub>5</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>·5H<sub>2</sub>O] e *nesquehonite* [Mg(HCO<sub>3</sub>)(OH)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)] formam os produtos principais quando a carbonatação foi realizada nas temperaturas de 0°C, 60°C e entre

10-50°C, respectivamente. Na etapa de carbonatação eles obtiveram cerca de 73,6% de eficiência na conversão do Mg em carbonatos de Mg. Os carbonatos de magnésio hidratados obtidos nos testes foram caracterizados, verificando que estes possuíam um alto teor de pureza (99,82% m/m).

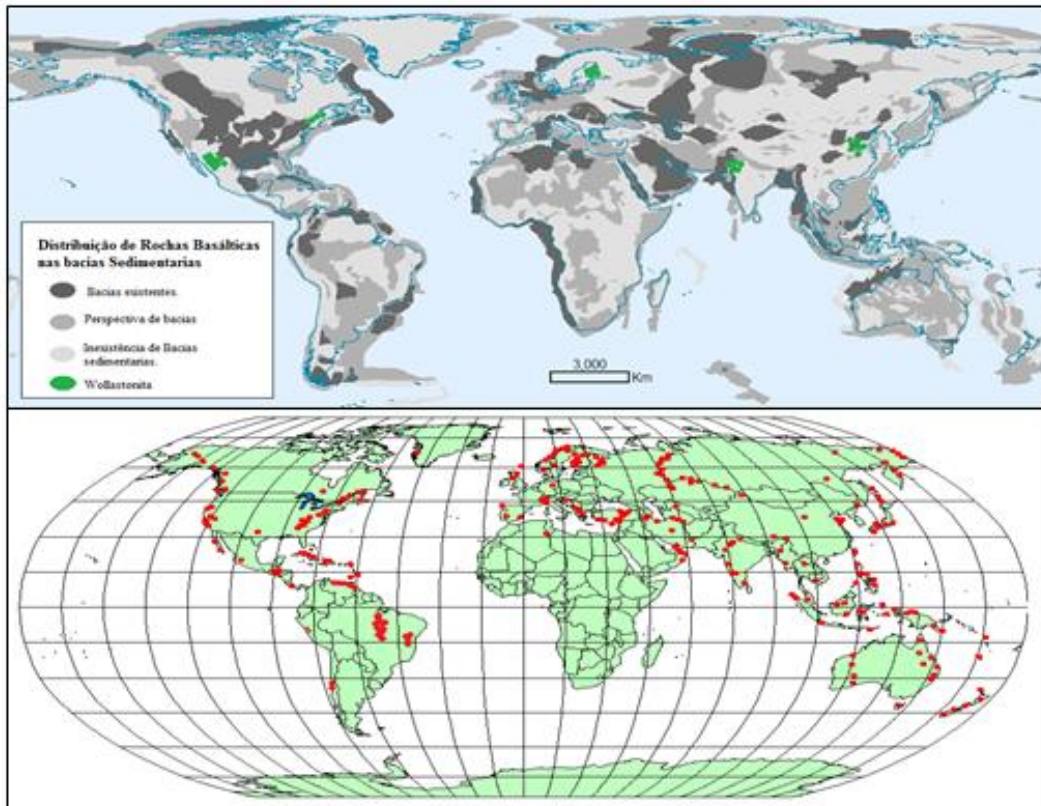
## 2.5 RESERVAS DE SERPENTINITOS

Considerando os trabalhos disponíveis na literatura (LACKNER et al., 1995; PARK, 2005), Arce (2012) apresentou a distribuição das rochas basálticas e ultramáficas no mundo (Figura 5). De acordo com o autor, o basalto é a rocha ígnea mais comum distribuída na crosta terrestre, sendo que as rochas ultramáficas são usualmente mais ricas em bases iônicas que rochas basálticas, e são encontradas em sua grande maioria como olivinas ( $Mg_2SiO_4$ ) e serpentinitos [ $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ ], possuindo alto teor de magnésio.

Como pode se observar na Figura 5, as rochas silicatos são abundantes no mundo (LACKNER et al., 1995), sendo que no Brasil as reservas da rocha serpentinito são concentradas principalmente nos estados de Goiás, Minas Gerais e Paraná (DNPM, 2010). As rochas de serpentinito encontradas em Minas Gerais e Paraná são do tipo lizardita (ARCE, 2012). No estado de Goiás o serpentinito encontrado é do tipo crisotila, sendo que o único produtor de crisotila no Brasil, através da empresa SAMA Mineração de Amianto Ltda. (QUEIROGA et al., 2005).

Os serpentinitos podem ser as rochas hospedeiras do minério amianto crisotila. O amianto é a denominação comercial de uma fibra natural e é dividido em dois grupos minerais: a serpentina (antigorita, lizardita e crisotila) e o anfibólio (QUEIROGA et al., 2005). O grupo serpentina são silicatos de magnésio originados pela alteração da rocha olivina por meio de hidratação (ALVES, 2011). O grupo da serpentina tem a crisotila como a única variedade fibrosa (amianto branco) e o grupo do anfibólio apresenta cinco variedades: crocidolita (amianto azul), amosita (amianto marrom), tremolita, antofilita e actinolita. A crisotila é um silicato hidratado de magnésio e as fibras do anfibólio são ricas em ferro e cálcio (QUEIROGA et al., 2005). A Figura 6 apresenta a rocha serpentinito com os veios da fibra crisotila encontrada na mina Cana Brava, no estado de Goiás (DNPM, 2010).

Figura 5. Distribuição de rochas silicatos. Acima: rochas basálticas e wollastonita (cálcio);  
abaixo: rochas ultramáficas: olivinas e serpentinitas (magnésio).



Fonte: (ARCE, 2012) – modificado dos trabalhos de Lackner et al. (1995) e Park (2005)

Figura 6. Serpentinito com fibras de crisotila.



Fonte: Queiroga et al. (2005).

Os serpentinitos podem apresentar cor marrom, caracterizando a presença de minerais remanescentes do protólito ultramáfico (olivina e piroxênio), circundados por minerais do grupo da serpentina e também por hematita e magnetita. O serpentinito de cor verde é caracterizado pela ausência dos minerais da rocha-mãe, constituindo-se predominantemente

por serpentinas, das quais o crisotila é o mais abundante (QUEIROGA et al., 2005).

O estado de Goiás apresenta 100% das reservas nacionais de amianto crisotila e o estado de Minas Gerais é predominante serpentinito industrial, que faz parte da categoria talco e outras cargas minerais (DNPM, 2010).

A Tabela 3 apresenta as reservas da rocha serpentinito no Brasil. Para quantificar as rochas serpentinito do estado de Goiás, utilizaram-se os valores de reserva lavrável referentes ao ano de 2013. Como relação aos serpentinito de Minas Gerais e Paraná, foram utilizados os dados de 2009, pois estes apresentavam quantidades de serpentinito industrial separados do mineral talco. Os valores do estado de Goiás referem-se à reserva medida e os valores do estado do Paraná referem-se à reserva lavrável.

Tabela 3. Reservas nacionais de serpentinito.

Grupos Minerais	Reservas naturais nos Estados Brasileiros (t)		
	Goiás	Minas Gerais	Paraná
Amianto/crisotila	158.425.910 <sup>1</sup>	nc	nc
Serpentinito industrial	3.066.451 <sup>2</sup>	70.655.510 <sup>2</sup>	64.401.991 <sup>2</sup>

Nota: nc (não declarado)

Fontes: <sup>1</sup>DNPM (2010); <sup>2</sup>DNPM (2014)

Segundo Mineral Commodity Summaries<sup>7</sup> (2014 apud DNPM, 2010), a quantidade mundial estimada de recursos minerais de crisotila é abundante e totaliza aproximadamente 200 milhões de toneladas. Brasil, a reserva lavrável do serpentinito totaliza 158.425.910 t e possui um teor de 6,42% de crisotila, totalizando 10.167.063 t de minério contido na reserva lavrável (DNPM, 2010).

A mina de Cana Brava, localizada no município de Goiás, é a única mina brasileira que explora a rocha serpentinito para a produção do minério amianto crisotila. Em 2013 a produção mundial de fibras estimada foi de 1.931.125 t de rocha serpentinito, sendo que no Brasil foram produzidas 290.825 t, correspondendo a 15,05% da produção mundial (DNPM, 2014).

<sup>7</sup> U.S. GEOLOGICAL SURVEY (USGS). **Mineral Commodity Summaries 2014**. Washington. U.S.: Geological Survey, 2014. 196 p. Apud DNPM. **Anuário Mineral Brasileiro**. Brasília: Ministério das Minas e Energia, 2010.

As vendas do minério amianto crisotila se destinam principalmente para a cadeia produtiva de artefatos de fibrocimento (99%), produtos de cloro/álcalis (0,05%) e para fabricação de peças para freios (0,95%), sendo distribuída em 55,8% das vendas para mercado interno nacional e 44,2% para o mercado externo. As vendas do serpentinito industrial referente aos estados de Goiás, Minas Gerais e Paraná se destinam a maior porcentagem para a construção civil (44,33%), mas também para os mercados de siderurgia, condicionador de Solos e Fertilizantes (DNPM, 2010).

A Tabela 4 apresenta as reservas de serpentinito industrial nos estados de Goiás, Minas Gerais e Paraná. Observa-se a maior quantidade de reservas no estado de Minas Gerais.

Tabela 4. Reservas de serpentinito industrial nos estados brasileiros.

Estados	Reservas (t)
<u>Goiás</u>	3.066.451
Abadiânia	2.792.251
Pirenópolis	274.200
<u>Minas Gerais</u>	72.585.967
Catas Altas	3.895.133
Lima Duarte	9.218.322
Nova Lima	56.517.674
Ouro Branco	1.281.333
Piranga	1.641.505
Sacramento	32.000
<u>Paraná</u>	64.402.477
Piên	64.402.477
Total	140.054.895

Fonte: DNPM (2010).

Nota-se que, se for contabilizada a reserva natural de serpentinito no Brasil, referente à quantidade explorada nos estados mostrados na Tabela 3, aproximadamente 296.549.862 t de rochas serpentinito poderiam potencialmente serem utilizadas em processos de captura e armazenamento de CO<sub>2</sub>.

Considerando-se a quantidade de rejeitos produzidos, a mina de Cana Brava localizada em Goiás explora o amianto crisotila, disponibilizando um estoque de 12 milhões de toneladas de rejeitos lavrados e beneficiados. O rejeito grosso é separado antes do amianto crisotila entrar para beneficiamento na usina e o rejeito fino é gerado partir do processo de peneiramento do circuito do minério e apresenta baixo teor de amianto crisotila (QUEIROGA

et al., 2005).

A composição elementar dos minerais, com potencial de uso na carbonatação mineral dado pelo teor de Mg, Ca, Fe e Si, variam significativamente. O Tabela 5 apresenta a composição elementar (% m/m) de alguns minerais avaliados em pesquisas aplicadas à captura e armazenamento de CO<sub>2</sub> pelo processo carbonatação mineral.

Tabela 5. Composição química de minerais (% m/m) na literatura internacional.

Mineral	Origem	Mg	Fe	Ca	Si	Fonte
Serpentinito	Finlândia	21,8	10,1	0,34	11,6	Teir et al. (2007b)
	Pensilvânia	27	4,3	nd	20	Park; Fan (2004)
	Austrália	23,58	5,16	0,25	20,58	Steel et al. (2013)
Mineral silicato	Quebec	24,43	6,33	nd	17,43	Hemmati et al. (2014a)
	Quebec	28,03	6,25	0,29	19,93	Hemmati et al. (2014b)

Nota: nd (não mensurado).

Fonte: Autoria própria.

Considerando-se as características química dos serpentinitos nacionais, com potencial uso em processo de carbonatação mineral, apresenta-se no Tabela 6 a composição elementar (% m/m) destes materiais com relação ao teor de Mg, Ca, Fe e Si.

Tabela 6. Composição química dos minerais em % massa na literatura nacional.

Origem	Mg	Fe	Ca	Si	Fonte
Goiás	16,22-16,44	4,88	4,08-4,88	n	Melo; Corteletti; Zaidan (2004)
	27,42	3,96	0,44	18,9	Tavares et al. (2009)
Bahia	12,4	0,44	33,44	13,2	Teixeira et al. (2009)
Rio Grande do Sul	22,4	11,8	0,204	24,7	Alves (2011)
Minas Gerais	21,51	3,4	0,86	19,67	Carmignano (2014)

Nota: n (não mencionado).

Fonte: Autoria própria.

## 2.6 ANÁLISE DA REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A partir da revisão da literatura, pontos importantes sobre a extração de metais de rochas serpentinitos são considerados. Com relação aos reagentes utilizados no processo, as soluções ácidas favorecem a extração dos metais reativos enquanto as soluções básicas são utilizadas para aumentar o pH após a dissolução, propiciando a precipitação de carbonatos (TEIR et al., 2007b). Para maximizar a extração de metais, o excesso de ácido pode ser utilizado, porém, como desvantagem, leva a um aumento no consumo energético, considerando os processos de evaporação do volume excedente e recuperação do ácido após a carbonatação (TEIR et al., 2008).

Na avaliação dos reagentes usados no processo de carbonatação mineral, a literatura mostra a aplicação do HCl possibilita obter maiores níveis de extração de metais com temperaturas mais baixas e pressão atmosférica. Para reduzir os impactos causado pelo uso de HCl, técnicas de recuperação de reagentes devem ser empregadas. Pode-se citar, por exemplo, a eletrodialise que utiliza membranas íons-seletivas como agente de separação (HEMMATI et al., 2014a). Apesar de não ser o foco do trabalho, ressalta-se a importância de avaliar as técnicas disponíveis para evitar impactos ambientais na aplicação da carbonatação mineral em escala industrial.

Considerando-se os produtos do processo da carbonatação mineral, os carbonatos puros com valor agregados poderiam incentivar a carbonatação mineral. Os produtos sólidos, incluindo a sílica amorfa, resíduo durante o processo de dissolução e os hidróxidos de ferro que podem ser retirados antes da carbonatação, também poderiam ser utilizados na indústria (HEMMATI et al., 2014a)

Com relação às matérias primas, as reservas mundiais de crisotila são aproximadamente 200 milhões de toneladas, sendo que as reservas de rocha serpentinito totalizam-se em torno dos 3000 milhões de toneladas. Observa-se na Tabela 4 que as reservas brasileiras da rocha serpentinito não são consideráveis em relação à quantidade mundial. Entretanto, as suas características químicas teóricas, posicionam os serpentinitos brasileiros como um material promissor, uma vez que são comparáveis com as reservas do serpentinito da Pensilvânia (USA) e Quebec (Canadá) - uma das melhores do mundo (Tabela 5). Portanto, é de grande importância avaliar o potencial de carbonatação real levando em consideração as taxas de extração dos metais que podem ser carbonatados.



### 3 MATERIAL E MÉTODO

#### 3.1 MATÉRIAS PRIMAS

Foram utilizados dois serpentinitos,  $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ , provenientes de dois diferentes estados brasileiros, fornecidos pela SAMA (SAMA S.A. - Minerações Associadas) e pela Pedras Congonhas (Mineradora Pedras Congonhas Ltda.).

O serpentinito da SAMA foi extraído na mina de Cana Brava situada no município de Minaçu, ao norte do estado de Goiás, a 510 km da cidade de Goiânia. A composição química do serpentinito é apresentada na Tabela 7.

Tabela 7. Composição do serpentinito extraído da mina Cana Brava.

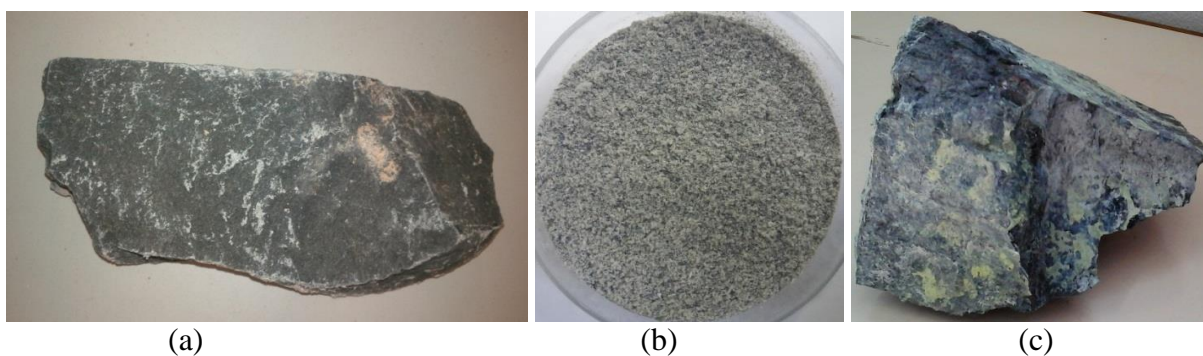
Composto	Teor (%)	Composto	Teor (ppm)
MgO	39,2 a 41,1	Cu	6 a 363
SiO <sub>2</sub>	32,8 a 40,1	Co	66 a 150
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,2 a 8,5	Cl	< 20 a 610
FeO	< 0,01 a 0,56	Zn	18 a 25
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,42 a 0,99	V	25 a 61
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,28 a 84	Zn	20 a 36
NiO	0,22 a 0,35	Pb	24 a 34
H <sub>2</sub> O+	12,91 a 15	Rb	7 a 11
H <sub>2</sub> O-	0,4 a 1,25	Sr	< 5 a 8
CaO	< 0,11	MnO	< 0,13
S	< 0,08		
K <sub>2</sub> O	< 0,05		
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	< 0,05		
TiO <sub>2</sub>	< 0,05		
Na <sub>2</sub> O	< 0,04		

Fonte: Queiroga et al. (2005).

A SAMA fez duas remessas da matéria prima. Na primeira remessa, o serpentinito foi coletada diretamente da mina de Cana Brava e enviado na forma natural (rocha). Foram recebidas 4 amostras, totalizando aproximadamente 12,5 kg. A maior das 4 rochas mediu aproximadamente 31,0×15,5×10 cm. O serpentinito recebido apresentava cor cinza escuro, levemente verde, que é caracterizado pela ausência dos minerais da rocha-mãe, sendo constituído predominantemente por serpentinas, das quais o crisotila é o mais abundante (FERREIRA-FILHO, 2009). Esta primeira amostra será denominada por SERP-GO1.

Na segunda remessa, foi recebido aproximadamente 30 kg de serpentinito. Uma parte da amostra, a que foi utilizada nos ensaios de dissolução final, foi retirada do processo de beneficiamento do minério apresentando faixa granulométrica aberta (faixa de 1,18 a 0,212  $\mu\text{m}$ ). Ressalta-se que, de acordo com o pessoal técnico da SAMA, este material é rejeito do processo, contendo ainda baixo teor de fibra crisotila.<sup>8</sup> Esta amostra foi denominada por SERP-GO2. A outra parte da amostra, de aproximadamente 5 kg, estava na forma de rocha com dimensão aproximada de 15×10×10 cm, sendo esta denominada por SERP-GO3. As amostras fornecidas pela SAMA são apresentadas na Figura 7.

Figura 7. Rochas serpentinito do estado de Goiás, fornecidas pela SAMA: (a) SERP-GO1; (b) SERP-GO2; (c) SERP-GO3.



Fonte: (a, b) Relatório FAPESP (Processos 2011/19920-7 e 2013/21244-5); (c) Autoria própria.

Foram também utilizadas amostras de serpentinito fornecido pela empresa Pedras Congonhas, localizada em Belo Horizonte. Esta matéria prima foi extraída da mina de Nova Lima, localizada no estado de Minas Gerais. A empresa não forneceu a análise da composição química do serpentinito, porém este mesmo material foi estudado por Pinto e colaboradores (PINTO; YOSHIDA; CARMIGNANO, 2010) sendo que os resultados obtidos são apresentados na Tabela 8.

A Pedras Congonhas enviou duas amostras. A primeira, com aproximadamente 20 kg de amostra, estava na forma pulverizada, que foi denominada por SERP-MG. A outra amostra estava na forma de rocha com dimensões 15×10×10 cm. Esta amostra não foi utilizada nos ensaios, sendo solicitada apenas para fazer a avaliação visual do material. As amostras recebidas da Pedras de Congonhas são apresentadas na Figura 8.

---

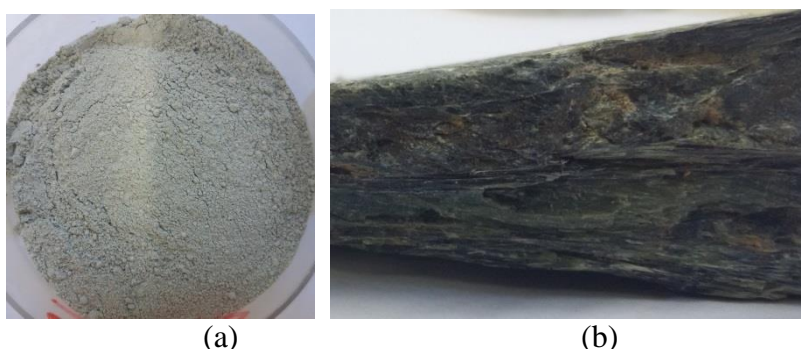
<sup>8</sup> Informações passada pelo Eng. Andrei Pastoukhov, do departamento de Desenvolvimento de Processos da SAMA através de e-mail.

Tabela 8. Teor de óxidos (%) no serpentinito extraído da mina de Nova Lima, MG.

Composto	Teor (%)
SiO <sub>2</sub>	38,3
MgO	37,1
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,41
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,16
CaO	0,27
K <sub>2</sub> O	< 0,01
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	< 0,01
TiO <sub>2</sub>	0,04
Na <sub>2</sub> O	0,12
MnO	0,07

Fonte: Pinto; Yoshida; Carmignano (2010).

Figura 8. Imagens de amostras do serpentinito de Minas Gerais (SERP-MG): (a) amostra em pó; (b) amostra em rocha.



Fonte: Relatório FAPESP (Processos 2011/19920-7 e 2013/21244-5).

### 3.2 MATERIAIS DE CONSUMO

Nos ensaios de dissolução utilizam-se os seguintes materiais: ácido clorídrico (HCl) P.A. adquiridos da Dinâmica Química Contemporânea LTDA (Peso molecular: 36,46 - Concentração: Mín. 37%); água tratada destilada do Laboratório de Química UNESP/FEG, papel filtro para laboratório e água tratada destilada e deionizada do Laboratório LCP/INPE.

Para determinar por meio das análises de Espectrômetro Ótico de Emissão Atômico com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES), as concentrações elementares (Mg, Ca e Fe) das soluções finais obtidas na etapa de dissolução ácida, foram utilizados os seguintes materiais: argônio analítico 5.0 com capacidade de 10 m<sup>3</sup>, solução padrão Multi G1198C ICP 100 mg/L para Mg, Ca, Fe e Si para o preparo dos padrões e para a realização das diluições foi utilizado ácido nítrico 65% (HNO<sub>3</sub>) da marca Merck Millipore.

Para os ensaios de análise térmica utiliza-se o gás nitrogênio analítico 5.0 (N<sub>2</sub>) adquirido da White Martins.

### 3.3 PREPARAÇÃO E SELEÇÃO DA MATÉRIA PRIMA

A preparação dos serpentinitos consiste na aplicação de diferentes técnicas de redução de tamanhos de partículas, denominada por ativação mecânica, para posterior seleção em granulometrias adequadas para os ensaios de dissolução ácida.

O SERP-MG e o SERP-GO2 foram recebidos nos tamanhos médios de partículas adequadas para a realização do trabalho, não necessitando do processo de preparação. Foi necessário, porém, fazer a análise granulométrica e a seleção do tamanho de partículas desejado. O SERP-GO1 foi recebido na forma de rocha necessitando do processo de preparação, realizando assim a moagem em 3 etapas. A amostra SERP-GO3, que foi recebido na forma de rocha, foi utilizada apenas para as análises de caracterização. Para as análises das amostras através do MEV (Microscópio Eletrônico de Varredura) foi necessário fazer o lixamento da superfície das amostras que estavam na forma de rocha.

#### 3.3.1 Ativação Mecânica

Alguns autores denominam o processo mecânico de redução de partículas pela expressão ativação mecânica (DLUGOGORSKI; BALUCAN, 2014). (SIPILÄ; TEIR; ZEVENHOVEN, 2008). Assim, a matéria prima mais complexa (na forma de silicato) pode ser ativada mecanicamente (redução do tamanho dos grãos) de forma a aumentar o rendimento do processo de dissolução.

O processo de moagem foi executado em várias etapas, utilizando-se diferentes equipamentos. Inicialmente, utilizou-se um britador de mandíbulas da marca WEG para a quebra da matéria prima (Figura 9a), disponível no Laboratório de Geossintético do Departamento de Geotecnia da Escola de Engenharia de São Carlos (EESC/USP). A partir das amostras britadas, fez-se a moagem em um moinho de galgas (Figura 9b). Finalmente, fez-se a moagem em um moinho de jarro da marca Solab SL-35, com bolas de alumina de três diferentes tamanhos, como apresentado na Figura 10, disponibilizado pelo Laboratório de Cerâmicas do Departamento de Materiais da FEG/UNESP. Adotou-se um tempo médio de

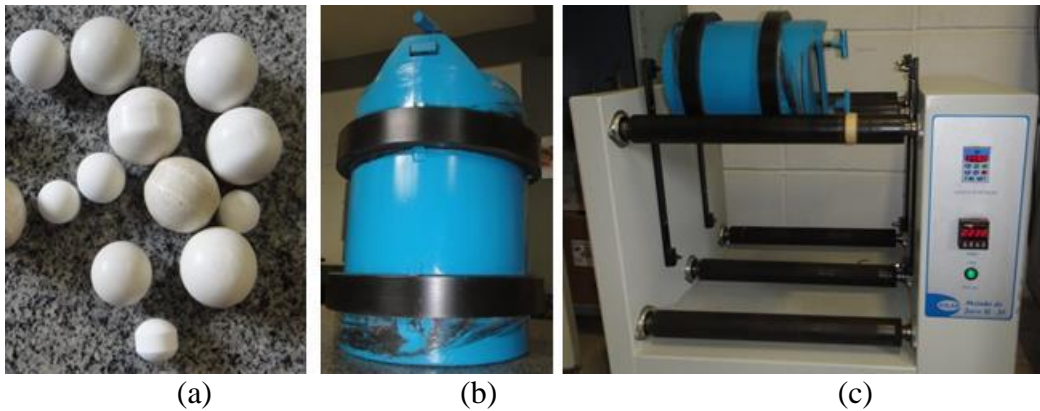
moagem de 12 h.

Figura 9. (a) Britador de Mandíbulas da WEG e (b) moinho de galgas, disponível no Departamento da Geotecnia da EESC/USP.



Fonte: Relatório FAPESP (Processos 2011/19920-7 e 2013/21244-5).

Figura 10. Moinho de jarro Solab SL-35e bolas de alumina, disponível no Laboratório de cerâmicos do Departamento de Materiais, FEG/UNESP.



Fonte: Relatório FAPESP (Processos 2011/19920-7 e 2013/21244-5).

### 3.3.2 Preparação de Amostras para Análises

Para realizar a análise no microscópio eletrônico de varredura por espectrometria (MEV-EDS) e a análise de difração de raios-x (DRX) das amostras, fez-se a preparação prévia da superfície das amostras na forma de rocha.

Foram realizados lixamentos com lixas d'água de numeração 100, 200, 300, 600 e 1200 posicionadas na poltriz automática da marca Struers, modelo LaboPol 21 (Figura 11a).

Adotou-se uma rotação de 300 rpm, com água corrente e tempo médio de lixamento de 20 min. A politriz manual (Figura 11b) foi também utilizada, sendo aplicado um tempo de aproximadamente de 20 min, utilizando a lixa d'água de numeração 100.

Para as análises de MEV-EDS das amostras SERP-GO1 SERP-MG utilizou-se a politriz automática e lixas de n°. de 100 a 600. Para a amostra SERP-GO3, a politriz manual e lixa de n°. 100 foram utilizadas. Para os ensaios de difração de raios-x (DRX), todas as amostras na forma de rocha foram polidas na politriz automática e lixas de n°. 100 a 1200.

Figura 11. (a) Politriz automática com as lixas encaixadas e (b) politriz manual, disponíveis no Laboratório de Metalografia do Departamento de Engenharia de Materiais, FEG/ UNESP,



Fonte: (a) Relatório FAPESP (Processos 2011/19920-7 e 2013/21244-5); (b) Autoria Própria

## 3.4 SELEÇÃO DAS MATÉRIAS PRIMAS

### 3.4.1 Análise Granulométrica

Para as análises granulométricas das matérias primas, fez-se a secagem prévia na temperatura de  $105 \pm 5$  °C por um período de mais de 24 h.

Inicialmente, faz-se a escolha das peneiras de forma a obter uma distribuição normal. O método se baseia no número máximo de peneiras que o equipamento permite (7 peneiras + fundo) e nos diâmetros de abertura ( $D_p$ ) das malhas das peneiras disponíveis. Foram utilizadas o conjunto completo de peneiras, padrão ASTM, com diâmetros entre 0,710 a 0,53 mm. Constrói-se uma tabela conforme a Tabela 9. Na primeira linha e primeira coluna da tabela coloca-se o  $D_p$  de todas as peneiras utilizadas. Em cada célula subtrai-se o valor do  $D_p$  da

peneira da primeira coluna do valor do  $D_P$  da peneira da primeira linha.

Tabela 9. Planilha parcial para a escolha das peneiras.

$D_P$ (mm)	$D_P$ (mm)					
	0,053	0,063	0,075	0,090	0,106	0,125
0,053	0	0,01	0,022	0,037	0,053	0,072
0,063	-	0	0,012	0,027	0,043	0,062
0,075	-	-	0	0,015	0,031	0,05
0,090	-	-	-	0	0,016	0,035
0,106	-	-	-	-	0	0,019
0,125	-	-	-	-	-	0

Fonte: Adaptado de Ávila (2008).

A escolha das peneiras mais adequadas é feita como segue:

1. Fazendo-se uma análise visual do material a ser peneirado, escolheu-se a peneira de maior granulometria, definindo-se o diâmetro da abertura da primeira peneira.
2. Dividindo-se o diâmetro da abertura da primeira peneira pelo número de peneiras (7), foi obtido o fator de tabelamento;
3. Busca-se na primeira linha da planilha (Tabela 9) a primeira peneira escolhida. Nesta coluna procura-se o número mais próximo do fator de tabelamento e na primeira coluna da planilha, desta mesma linha, obtém-se a segunda peneira;
4. Novamente busca-se na primeira linha da planilha a segunda peneira. Nesta coluna procura-se o número mais próximo do fator de tabelamento e na primeira coluna da planilha, desta mesma linha, obtém-se a terceira peneira e assim sucessivamente até obter a última peneira.

Se uma partícula tem a forma esférica, o tamanho desta é claramente caracterizado por seu diâmetro, porém a maioria das partículas possui formas irregulares. Uma partícula não esférica pode ter sua forma quantificada pela esfericidade ( $\varphi$ ), sendo definida como a razão entre a área superficial de uma esfera com o mesmo volume da partícula e a área superficial da partícula. De forma a simplificar os cálculos, estima-se o diâmetro médio da partícula ( $d_m$ ), de uma mistura de partícula em uma determinada amostra definida como diâmetro médio, Equação [12], desconsiderando-se a esfericidade (HOWARD, 1989).

$$d_m = \left[ \sum \left( \frac{x_i}{d_i} \right) \right]^{-1} \quad [12]$$

Sendo  $x_i$  a fração mássica, definida na Equação [13] e  $d_i$  o diâmetro médio entre duas peneiras (superior e inferior), definido na Equação [14].

$$x_i = \frac{M_i}{\sum M_i} \quad [13]$$

$$d_i = \frac{1}{2} (D_{P_i} + D_{P_{i+1}}) \quad [14]$$

A partir da escolha das peneiras, obtém-se o diâmetro médio do material analisado, como segue:

1. Proceder ao peneiramento do material;
2. Pesas as peneiras antes de colocar o material para o peneiramento ( $M_p$ );
3. Pesas a massa final das peneiras com o material contido depois do tempo de peneiramento material ( $M_p$  + material peneirado ( $M_{mp}$ ));
4. Calcular a massa do material obtido em cada peneira ( $M_i$ ) por diferença

$$(M_i = M_{mp} - M_p);$$

5. Calcular do  $d_m$  a partir da Equação [12].

Os resultados das análises granulométricas estão descritos no Apêndice A.

### 3.4.2 Seleção de Tamanhos de Partículas

A Figura 12 apresenta a estufa da marca Quimis modelo Q317M-33 utilizada na secagem das amostras de serpentinito, disponível no Laboratório de Combustíveis e Captura de Carbono (LC<sub>3</sub>), FEG/UNESP. A secagem das amostras foi utilizada previamente à análise granulométrica e peneiramento.



Figura 12. Estufa para secagem das amostras, disponível no LC3, FEG/UNEP.



Fonte: Autoria Própria.

Utilizou-se um agitador de peneiras de bancada da marca Produtest, com controlador eletrônico de tempo e peneiras da série Tyler da marca Solotest, disponível no Laboratório de Materiais da FEG/UNESP. Adotou-se 15 min de agitação e intensidade de 7,5 (Figura 13).

Figura 13. Agitador de peneiras de bancada, disponível no Laboratório de Materiais, FEG/UNESP.



Fonte: Autoria Própria.

### 3.5 TÉCNICAS APLICADAS NAS CARACTERIZAÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS

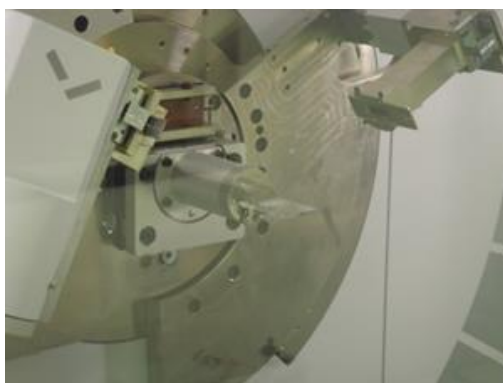
Neste item são descritos os equipamentos utilizados na caracterização das matérias primas, solução final e dos resíduos obtidos no processo de dissolução ácida. Foram feitas as análises físico-químicas das matérias primas, utilizando as técnicas de difração de raios-X (DRX), fluorescência de raios-X (FRX), espectrometria ótica de emissão atômica (ICP-AES), microscopia eletrônica de varredura por espectrometria (MEV/EDS), porosimetria por adsorção de nitrogênio e técnicas de análise térmica.

#### 3.5.1 Difração de Raios-X (DRX)

Foram realizadas análise de difração de raios-X (DRX) em todas as amostras de serpentinitos. Utilizou-se aproximadamente 1 g do pó de cada matéria prima, sendo compactado até se obter uma superfície plana. O difratograma do SERP-GO3 foi obtido com a rocha polida.

Para a caracterização do SERP-MG e do SERP-GO1 utilizou-se o equipamento da Rigaku Rotaflex RU-200B do Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LAS) do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (LAS/CTE/INPE) de São José dos Campos (Figura 14). As condições de operação foram: extensão ( $\theta$ - $2\theta$ ):  $5^\circ$  a  $100^\circ$ ,  $2,0^\circ/\text{min}$ , anodo de cobre, comprimento de onda de  $1,4 \text{ \AA}$ . Potência aplicada de 200 kV e 80 mA.

Figura 14. Difratorômetro de Raios-X. DRX, disponível no LAS/CTE/INPE.



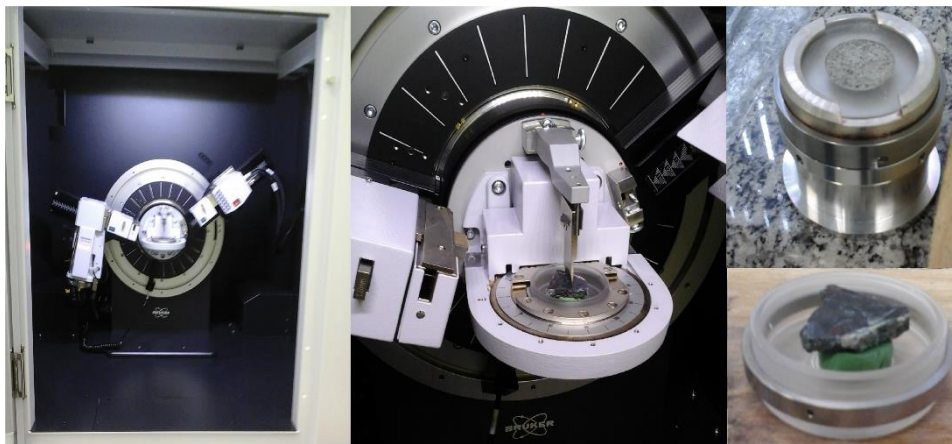
Fonte: Relatório FAPESP (Processos 2011/19920-7 e 2013/21244-5).

Para a caracterização do SERP-GO2 e o SERP-GO3 utilizou-se um difratômetro de

raios-X (DRX) D8 ADVANCE ECODA da marca Bruker do Departamento de Materiais da FEG/UNESP (Figura 15).

As condições de operação foram: extensão ( $\theta$ -2 $\theta$ ): 5° a 90°, 0,015 °/min, anodo de cobre, comprimento de onda de 1 Å. A potência aplicada foi 40 kV 25 mA. A amostra em forma de rocha SERP-GO3 foi analisada em um sistema rotacional de 15 rpm. Os dados de difração de raios-X foram analisados pelo software Highscore.

Figura 15. Difratorômetro de raios-X e suportes para análise em pó e em rocha, disponível no Departamento de Materiais da FEG/UNESP.



Fonte: Autoria própria.

### 3.5.2 Fluorescência de Raios-X

As análises quantitativas de composição química das matérias primas foram realizadas pelas análises de Fluorescência Sequencial com Dispersão de Comprimento de Onda (FRX) no Laboratório de Difração e Fluorescência de Raios-X (LDFRX) do Instituto de Aeronáutica e Espaço (IAE) do Departamento de Ciência e Tecnologia Aeroespacial (DCTA) pelo equipamento da PANalytical modelo Axios MAX-Advanced, com 4,0 kW de poder de operação e 60 kV de excitação. Este equipamento realiza uma análise química elementar quantitativa do Boro (B) ao Urânio (U). Utilizaram-se  $10 \pm 2$  g de amostra em pó do SERP-GO1 e do SERP-MG. As amostras SERP-GO2 in natura foram analisadas na Central Analítica (CAQI) do Instituto de Química da USP/EESC.

### 3.5.3 Espectrômetro Ótico de Emissão Atômica (ICP-OES)

A análise elementar na caracterização das matérias primas foi realizada na Central Analítica da Universidade de São Paulo (USP) mediante análises de ICP-OES, as quais foram realizadas num equipamento de Espectrômetro Ótico de Emissão Atômico com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES) da marca Spectro modelo Arcos. Foram enviadas amostras com 100 mg do SERP-GO1 e do SERP-MG à Central Analítica do Instituto de Química da USP/São Paulo para realizar as análises de ICP-OES.

Para a caracterização das soluções finais produzidas na etapa de dissolução ácida, foi utilizado um Espectrômetro Ótico de Emissão Atômico com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES) da marca Thermo Scientific modelo da série iCAP 7000 (Figura 16) do Laboratório Associado de Combustão e Propulsão do Instituto Nacional de Pesquisas Especiais (LCP/INPE) de Cachoeira Paulista.

Figura 16. Espectrômetro ótico de emissão atômico com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), disponível no LCP/INPE.



Fonte: Autoria Própria.

### 3.5.4 Microscópio Eletrônico de Varredura por Espectrometria (MEV/EDS)

A análise de microscopia foi feita utilizando o MEV-EDS/EBDS da Zeiss EVO LS 15 equipado com sistema EDS/EBDS Oxford INCA Energy 250 (Oxford Instruments, Abingdon, Oxfordshire, Reino Unido), para microanálise de energia dispersiva, operando entre os valores de 0,2 e 30 kV de aceleração e utilizando detector de elétrons secundários Everhart -

Thornley em 8,5 mm de distância de trabalho (Figura 17).

As amostras das matérias primas sólidas foram introduzidas no equipamento sem necessidade de metalização, somente passou por processo de limpeza e secagem depois do processo de lixamento.

Figura 17. MEV-EDS/EBDS disponível do Laboratório de Imagens do Departamento de Materiais, FEG/UNESP.



Fonte: Relatório FAPESP (Processos 2011/19920-7 e 2013/21244-5).

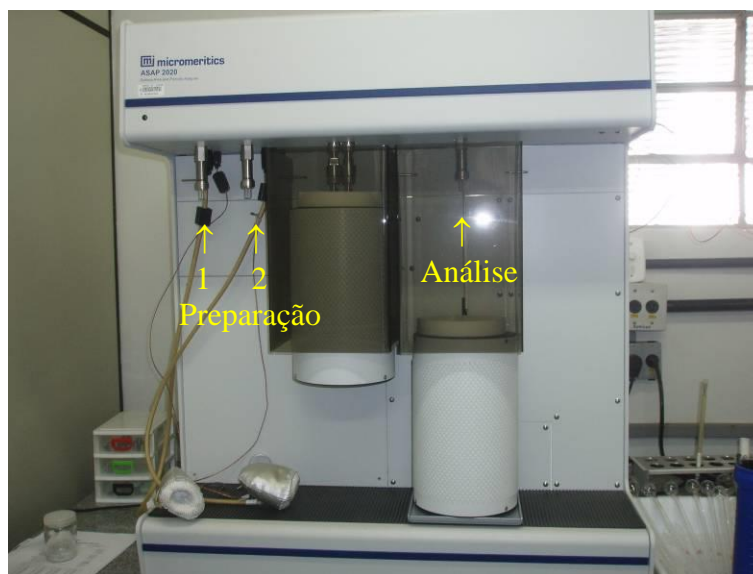
### 3.5.5 Porosimetria por Adsorção de Nitrogênio

Utilizou-se o ASAP 2020 da Micrometics. O analisador ASAP 2020 é equipado com dois sistemas de vácuo independentes: um para a preparação (duas unidades) e outro para análise de amostras (Figura 18).

Previamente aos ensaios, as amostras são introduzidas em estufa na temperatura de 110°C por um período de 24 h. Este procedimento facilita a etapa de pré-tratamento, ou seja, degaseificação ou “DEGAS” (eliminação de gás da amostra por aquecimento e vácuo) e após esta etapa faz-se a análise de porosimetria. Utilizou-se a seguinte programação nos ensaios:

**Condições no DEGAS:** faz-se o aquecimento da amostra a uma taxa de 10°C min<sup>-1</sup> até 150°C; inicia-se a evacuação (vácuo restrito) a uma taxa de 10 mmHg s<sup>-1</sup> desde a pressão local até 1 mmHg; muda-se para vácuo não restrito na mesma taxa até 10 µmHg, ficando nestas condições por 30 min; inicia-se um aquecimento na taxa de 10°C min<sup>-1</sup> até 350°C, permanecendo nesta condição por 4 h.

Figura 18. Porosímetro de Adsorção de N<sub>2</sub> (ASAP 2020), disponível no NETeF/EESC/USP.



Fonte: Relatório FAPESP (Processo 11/11321-7).

**Condições na análise:** inicia-se a evacuação da amostra (vácuo restrito) a uma taxa de  $5 \text{ mmHg s}^{-1}$  desde a pressão local até  $5 \text{ mmHg}$ ; muda-se para vácuo não restrito na mesma taxa até  $10 \text{ }\mu\text{mHg}$ , ficando nestas condições por 6 min. Aplica-se então uma programação para 37 pontos de  $P/P_0$  - razão entre pressão aplicada ( $P$ ) e pressão de vapor de saturação do adsorvido ( $P_0$ ), neste caso o N<sub>2</sub> - sendo 24 pontos na adsorção e 13 pontos na dessorção.

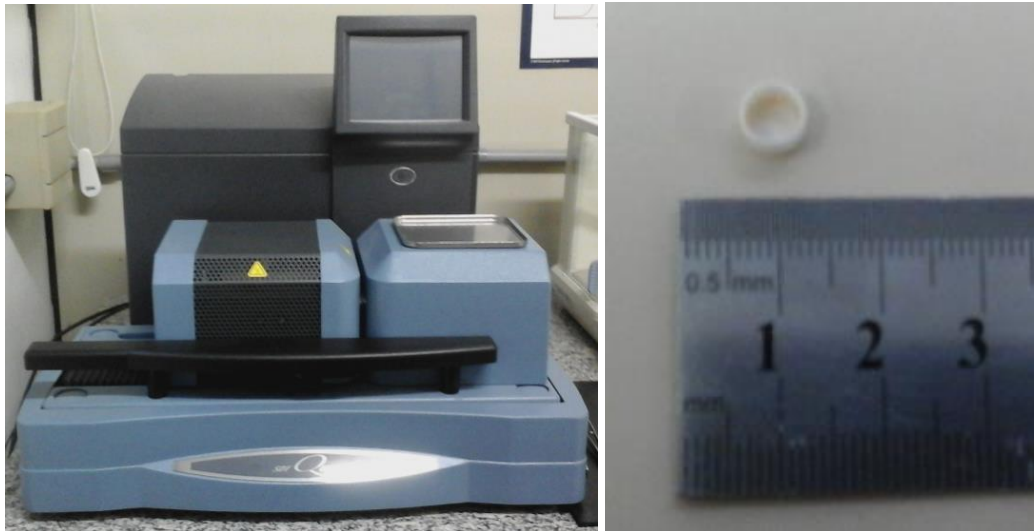
Em todos os ensaios são obtidos dados de: área superficial específica calculada pela equação de BET (Brunauer, Emmett e Teller) e BJH (Barrett, Joyner e Halenda), diâmetro médio de poros na etapa de adsorção e dessorção e volume médio de poros na etapa de adsorção e dessorção. Os valores de volume total de poros e tamanho médio de poros fornecidos pelo equipamento são calculados utilizando-se o algoritmo do método BJH.

### 3.5.6 Análise Térmica

A análise térmica foi executada em um sistema simultâneo da TA Instruments - SCT TGA-DSC Q600 (Figura 19), disponível no Laboratório de Combustíveis e Captura de Carbono (LC<sub>3</sub>) do Departamento de Energia. Utilizou-se um cadinho de alumina por suportar altas temperaturas. Para os testes foi utilizado nitrogênio analítica (N<sub>2</sub>) como gás de arraste com vazão volumétrica de  $100 \text{ mL/min}$ . A razão de aquecimento de  $10^\circ\text{C/min}$ , sendo feita a

aquisição dos dados a partir de 30°C até 1100°C. A massa de amostra utilizada nos ensaios de análise térmica foi entre 10 e 60 mg. Utilizou-se cadinho de alumina devido à sua baixa reatividade e suportar altas temperaturas.

Figura 19. (a) Sistema simultâneo de análise térmicas e (b) cadinho de alumina, disponível no LC<sub>3</sub>, FEG/UNESP.



Fonte: Autoria Própria.

### 3.5.7 Potencial Teórico de Carbonatação

Para determinar o potencial teórico de carbonatação ( $R_{CO_2}$ ) correspondente a quantidade mínima de material requerido (considerando uma conversão de 100%) para capturar 1 tonelada de  $CO_2$ , foi utilizada a Equação [15], proposta na literatura (PENNER et al., 2004).

$$R_{CO_2} = \frac{100}{(\Sigma Ca, Mg, Fe)MM_{CO_2}} \left[ \frac{t_{MP}}{t_{CO_2}} \right] \quad [15]$$

sendo:  $\Sigma$  (Ca, Mg e Fe) a soma das concentrações molares e  $MM_{CO_2}$  a massa molar do gás carbônico.

O procedimento dos cálculos é apresentado em detalhes no Apêndice B.

### 3.5.8 Planejamento Experimental

A escolha do planejamento experimental é de grande importância, uma vez que este é baseado em princípios estatísticos. Desta forma, os pesquisadores podem extrair do sistema em estudo o máximo de informação útil, fazendo um número mínimo de experimentos (BARROS NETO; SCARMINIO; ROY EDWARD BRUNS, 2010). Nesse trabalho foi empregado o planejamento experimental para avaliar a extração de metais de forma que os resultados obtidos poderiam ser interpretados estatisticamente, requerendo a menor quantidade testes, matéria prima e reagentes.

Utilizou-se um planejamento experimental proposto por Taguchi, aplicando-se um arranjo ortogonal L9, consideraram-se até 4 fatores que influenciam na reação, denominados por A, B, C e D que são temperatura (T), concentração do ácido clorídrico ( $C_{HCl}$ ), granulometria ( $\phi$ ) e excesso do ácido, respectivamente, conforme apresentado na

Tabela 10.

Tabela 10. Parâmetros da dissolução com os respectivos níveis.

Fatores	Níveis		
	Baixo (1)	Médio (2)	Alto (3)
A - T [°C]	A1	A2	A3
B - $C_{HCl}$ [M]	B1	B2	B3
C - $\phi$ [ $\mu m$ ]	C1	C2	C3
D - Excesso do ácido	D1	D2	D3

Fonte: Autoria própria.

Esse arranjo L9, que considera 9 experimentos, foi adotado por permitir que sejam avaliados até quatro fatores com três níveis cada (baixo, médio e alto). Inicialmente os valores de fatores para cada nível são escolhidos, considerando dados disponíveis na literatura. A partir da matriz L9 codificada, obtêm-se as variáveis respostas  $Y_i$  (Tabela 11). A variável resposta ( $Y_1, Y_2, Y_3, Y_4, Y_5, Y_6, Y_7, Y_8$  e  $Y_9$ ) refere-se à extração percentual dos metais de interesse contidos na matéria prima. A partir da matriz de planejamento realiza-se os ensaios de forma aleatória para evitar erros sistemáticos.

Para o cálculo dos efeitos dos fatores sobre a variável resposta utilizou-se a Equação [16], sendo  $M_{j,k}$  a média das variáveis resposta - j é o fator (A, B, C) e k nível do fator (1, 2,



3). A variável n refere-se ao número de repetições do nível k representado no fator j.

$$M_{j,k} = \frac{\sum(Y_i)}{n} \quad [16]$$

Tabela 11. Arranjo Ortogonal L9 proposto por Taguchi.

Teste	Fatores				Variável Resposta
	A	B	C	D	
1	1	1	1	1	Y <sub>i1</sub>
2	1	2	2	2	Y <sub>i2</sub>
3	1	3	3	3	Y <sub>i3</sub>
4	2	1	2	3	Y <sub>i4</sub>
5	2	2	3	1	Y <sub>i5</sub>
6	2	3	1	2	Y <sub>i6</sub>
7	3	1	3	2	Y <sub>i7</sub>
8	3	2	1	3	Y <sub>i8</sub>
9	3	3	2	1	Y <sub>i9</sub>

Fonte: Autoria própria.

Para analisar os fatores que apresentam influência significativa na dissolução pode-se realizar a Análise da Variância (ANOVA). No método de Taguchi os fatores que podem ser controlados são denominados de parâmetros e os fatores que não podem ser controlados de ruídos (BARROS NETO; SCARMINIO; ROY EDWARD BRUNS, 2010). Para analisar a influência dos fatores sobre a razão sinal/ruído, considerando a condição “melhor é melhor” utiliza-se a Equação [17]. Para a construção da ANOVA é necessário calcular a soma total dos quadrados STQ, Equação [18], a soma dos quadrados dos fatores SQ, Equação [19], a soma dos quadrados do erro SQ<sub>erro</sub>, Equação [20], soma média quadrática SMQ, Equação[21], e o fator F, Equação[22].

$$(S/N) = -10 \log \left( \frac{\sum(1/y^2)}{n} \right) \quad [17]$$

$$STQ = \sum(\bar{y}_i - \bar{y})^2 \quad [18]$$

$$SQ = 3*(M_{j1} - \bar{y})^2 - 3*(M_{j2} - \bar{y})^2 - 3*(M_{j3} - \bar{y})^2 \quad [19]$$

$$SQ_{erro} = STQ - \sum SQ \quad [20]$$

$$SMQ = \frac{SQ}{gl} \quad [21]$$

$$F = \frac{SMQ}{SQ_{erro}} \quad [22]$$

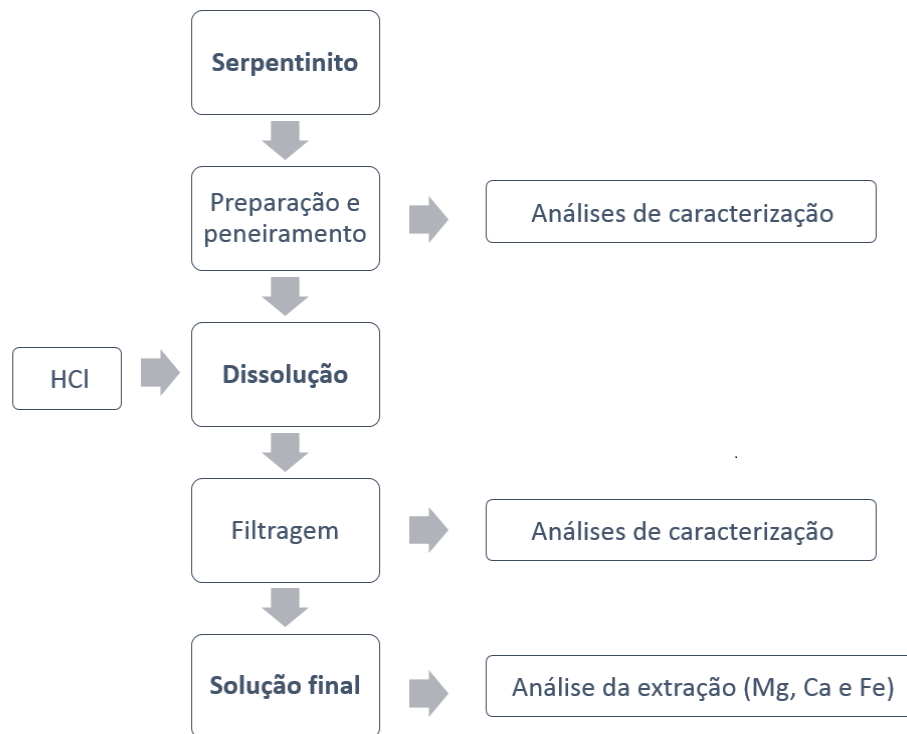
sendo,  $y_i$  as variáveis respostas considerando a quantidade de réplicas; “n” o número de réplicas;  $\bar{y}$  a média das variáveis respostas;  $\bar{y}_i$  é a média das respostas; GL é o grau de liberdade (cada fator consome n-1, sendo n o número de níveis da matriz).

### 3.6 PROCESSO DE DISSOLUÇÃO ÁCIDA

#### 3.6.1 Procedimento Experimental para Dissolução

A Figura 20 esquematiza o processo de dissolução ácida dos serpentinitos utilizando o HCl para a extração dos metais de interesse.

Figura 20. Esquematização do processo de dissolução ácida dos serpentinitos.



Fonte: Autoria própria.

O sistema reacional para o processo de dissolução utilizado neste trabalho é apresentado na Figura 21. Este sistema é composto por:

- 1 reator de vidro de volume total de 1500 mL, com tampa, quatro bocas esmerilhadas e cinta abraçadeira de aço inox;
- 1 agitador magnético da marca Marconi (modelo 1085/1) com controle de temperatura digital (termômetro encapsulado com vidro);
- 1 aparelho condensador GRAHAN tipo serpentina de 300 mm de comprimento;
- 1 barra magnética de 250 mm de comprimento.

Figura 21. Sistema reacional, disponível no LC<sub>3</sub>.



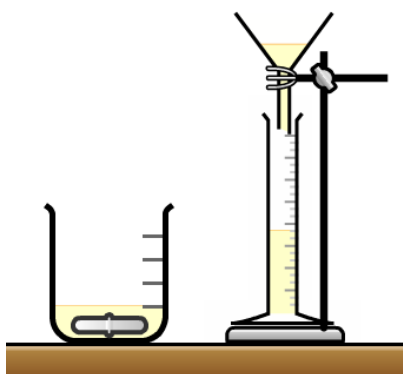
Fonte: Autoria própria.

Para todos os testes foi seguido o seguinte procedimento:

- Montagem do sistema reacional com aparelho condensador para evitar perdas por vapor (Figura 21);
- Pesagem da amostra de serpentinito da granulometria utilizada no teste;
- Medição do volume de HCl na concentração desejada do teste e igual a 180 mL;

- Inserção do volume de HCl e introdução do agitação magnético com rotação por volta de 600 rpm;
- Inserção da amostra de serpentinito, após a estabilidade da temperatura desejada;
- Desligamento do sistema de condensação, desligamento da agitação magnética após o término do período de 2 h e desmontagem do sistema reacional para a retirada do agitador magnético;
- Realizar a filtração do *slurry* (resíduo final + solução final), utilizando um sistema de filtração simples (Figura 22);

Figura 22. Esquema de filtração simples.



Fonte: Autoria própria.

- Avolumar a solução final após toda a solução aparentemente ser filtrada, utilizando água destilada e deionizada;
- Disposição da solução final em frascos de reagentes para determinação das concentrações de Mg, Ca e Fe mediante análises de ICP-OES.
- Secagem dos resíduos finais retidos no papel filtro em um petri durante 5 h na estufa com temperatura de 100°C;
- Pesagem do resíduo final separado do papel filtro e disposição para análise térmica.

### 3.6.2 Estequiometria da Reação

Previamente aos ensaios, é necessário calcular a quantidade de ácido necessária para a extração dos elementos (Mg, Ca e Fe) presentes em uma determinada quantidade de matéria prima. Assim, é necessário realizar a análise elementar do serpentinito. Nos testes preliminares, utilizou-se a análise de MEV-OES, devido à sua disponibilidade, para calcular a quantidade de massa de serpentinito e volume de HCl em condições estequiométricas.

A partir da análise elementar (MEV-EDS) que apresenta o resultado em quantidade referente de cada elemento, calcularam-se os teores de óxidos de Mg, Ca e Fe presentes no serpentinito, pois espera-se principalmente a formação de cloretos a partir destes óxidos (Apêndice C).

Com o cálculo dos óxidos de Mg, Ca e Fe, determinou-se a quantidade de HCl necessária para cada um dos ensaios previstos no planejamento experimental. Fixou-se o valor de 180 mL de HCl para todos os testes preliminares e 100 mL para os testes finais, considerando a quantidade de matéria prima disponível, o processo de filtração e o volume final da solução. Os cálculos de volume de HCl utilizado e massa do serpentinito são apresentados no Apêndice D. Ressalta-se que para os testes finais os teores de óxidos considerados correspondente aos valores da análise de fluorescência de raios-x, pois observou-se nos testes preliminares que esses resultados abrangiam a maior quantidade de óxidos de magnésio, cálcio e ferro.

Como foi previsto utilizar no planejamento experimental três concentrações do ácido (1 M, 2 M e 4 M), fez-se a preparação das soluções, conforme descrito em detalhes no Apêndice E.

## 3.7 ANÁLISE DE MG, CA E FE OBTIDOS NA DISSOLUÇÃO

### 3.7.1 Procedimento de Diluição das Soluções para Análise de ICP-OES

Inicialmente, foi necessário fazer a diluição do padrão utilizado para construir a curva de calibração do equipamento. Fez-se então a diluição da solução final obtida no processo de dissolução ácida para a determinação da quantidade de Mg, Ca e Fe presente na solução. O

procedimento utilizado nas diluições é apresentado no Apêndice F.

Nos ensaios de ICP-OES é necessário fazer a preparação de HNO<sub>3</sub> 3% (ácido nítrico), que será utilizada tanto na diluição dos padrões de Mg, Ca e Fe, quanto para avolumar as soluções finais. O cálculo para preparação da solução de HNO<sub>3</sub> é apresentado no Apêndice G.

Para os testes finais foi utilizada água destilada e deionizada para a preparação das diluições, visto que pelo tempo entre a preparação e os ensaios de ICP-OES não foi necessário utilizar o ácido nítrico para manter a conservação das amostras.

### 3.7.2 Determinação da Extração de Mg, Ca e Fe.

A partir da variável resposta do planejamento experimental é possível calcular a extração percentual de Mg, Ca e Fe ( $Y_i$ ) para cada um dos 9 testes após a dissolução, obtida pela Equação [23], sendo  $C_i$  a concentração do elemento (ppm),  $V_i$  o volume da solução final (L) e  $M_i$  a massa do elemento no material *in natura*, antes de ser colocado no reator (mg) (TEIR et al., 2007b).

$$Y_i = \frac{(C_i * V_i)}{M_i} \quad [23]$$



## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos na caracterização físico-química e na dissolução ácida. Ressalta-se que os dados das caracterizações físico-químicas são das mesmas amostras utilizadas em projetos de pesquisas financiados pela FAPESP.

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS PRIMAS

Inicialmente foram executados os ensaios para a caracterização da matéria prima *in natura*. Foram utilizadas todas as amostras descritas na metodologia (Item 3.1) e, dependendo do tipo de análise aplicada, utilizaram-se as amostras específicas na forma de rocha ou pó.

#### 4.1.1 Análise Morfológica e Composicional

Na análise por MEV é possível avaliar as diferenças morfológicas entre as amostras. As microscopias das matérias primas obtidas pelo MEV são apresentadas na Figura 23. As microscopias das amostras na forma de rocha, SERP-GO1, SERP-GO3 e SERP-MG, são apresentadas na Figura 23a, Figura 23c e Figura 23d, respectivamente. A microscopia apresentada na Figura 23b refere-se a amostra SERP-GO2 na forma de pó.

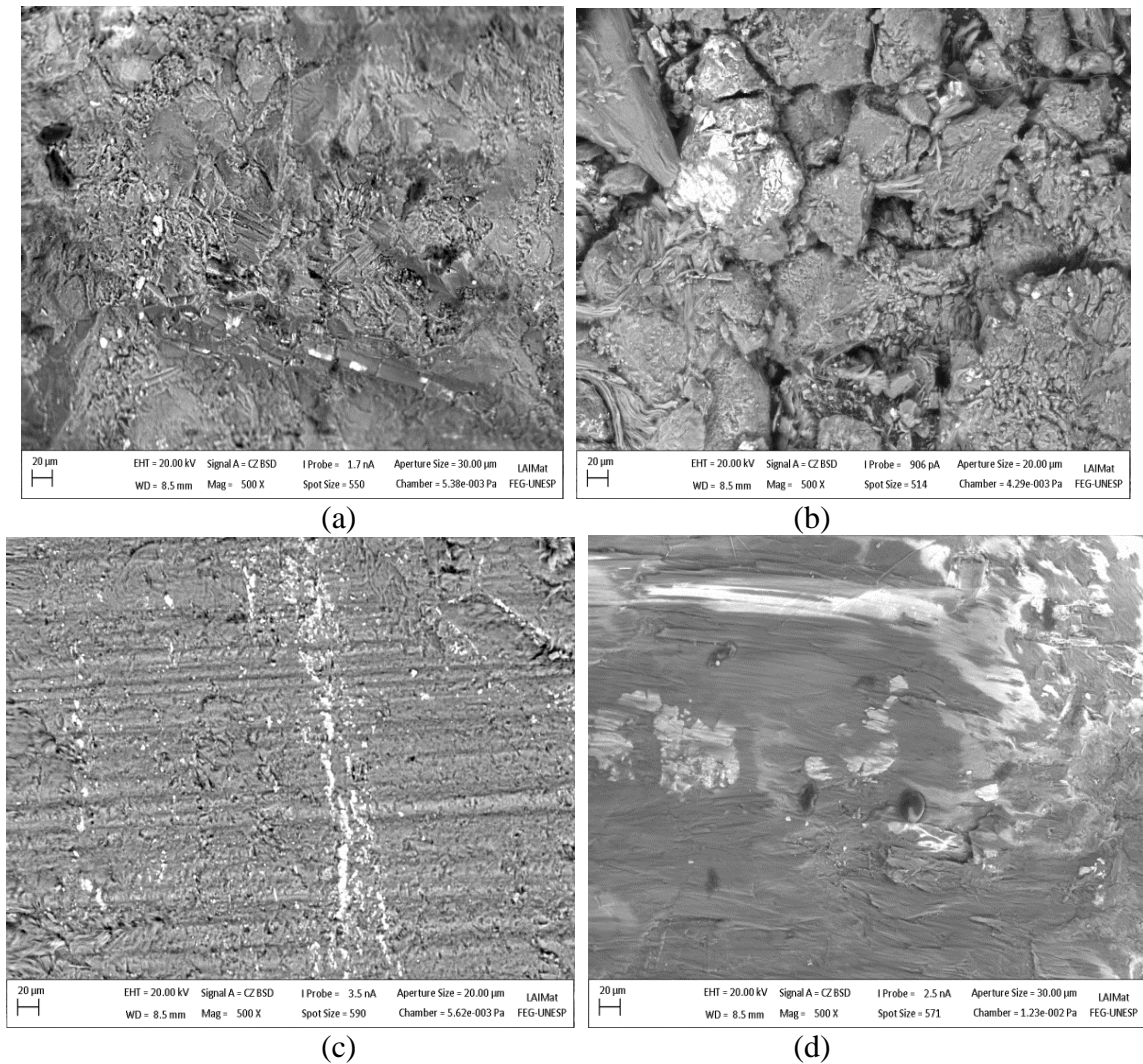
Pode-se observar na Figura 23 que, devido às diferenças das cores entre cinzas menos ou mais brilhantes denotado pelo número atômico de cada elemento químico encontrado, as amostras SERP-GO1, SERP-MG e SERP-GO2 são muito heterogêneas. Na microscopia do SERP-GO2 analisada na forma de pó, nota-se a presença de fibras espalhadas apresentando pontos mais claros e uma aparência mais uniforme.

A partir da Figura 24 até a Figura 27 apresentam-se os mapas de distribuição por elemento obtidos para as amostras SERP-GO1, SERP-GO2, SERP-GO3 e SERP-MG. Nessas figuras são representados os elementos Mg, Fe, Ca e Si por diferentes cores. Pode ser observado na



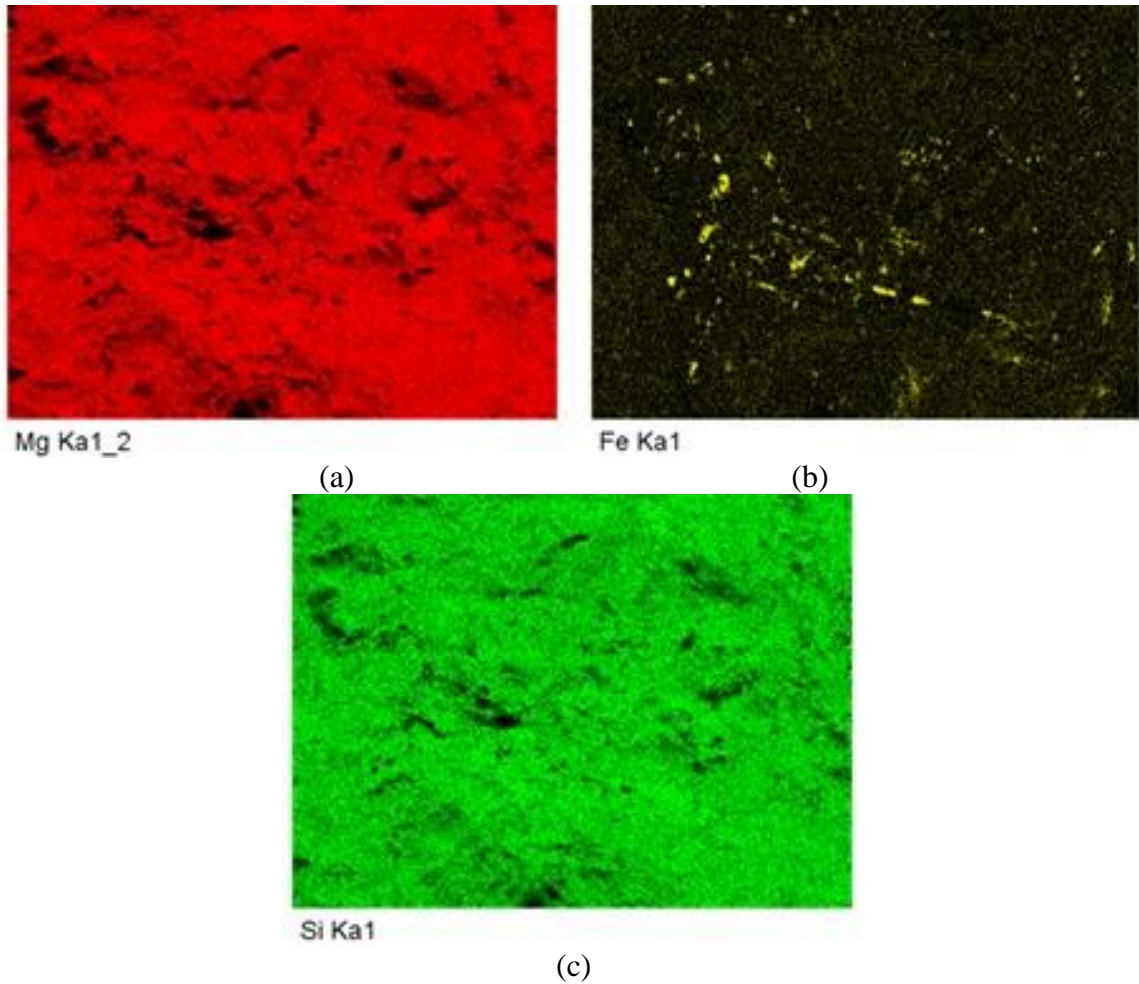
Figura 27 que o SERP-MG não apresenta a imagem referente ao Ca. É possível evidenciar que as distribuições de Mg e Fe não ocorrem na mesma área, sendo que o Si está presente em todas as amostras.

Figura 23. Microscopias por MEV-EDS das rochas serpentinito: (a) SERP-GO1; (b) SERP-GO2; (c) SERP-GO3; (d) SERP-MG.



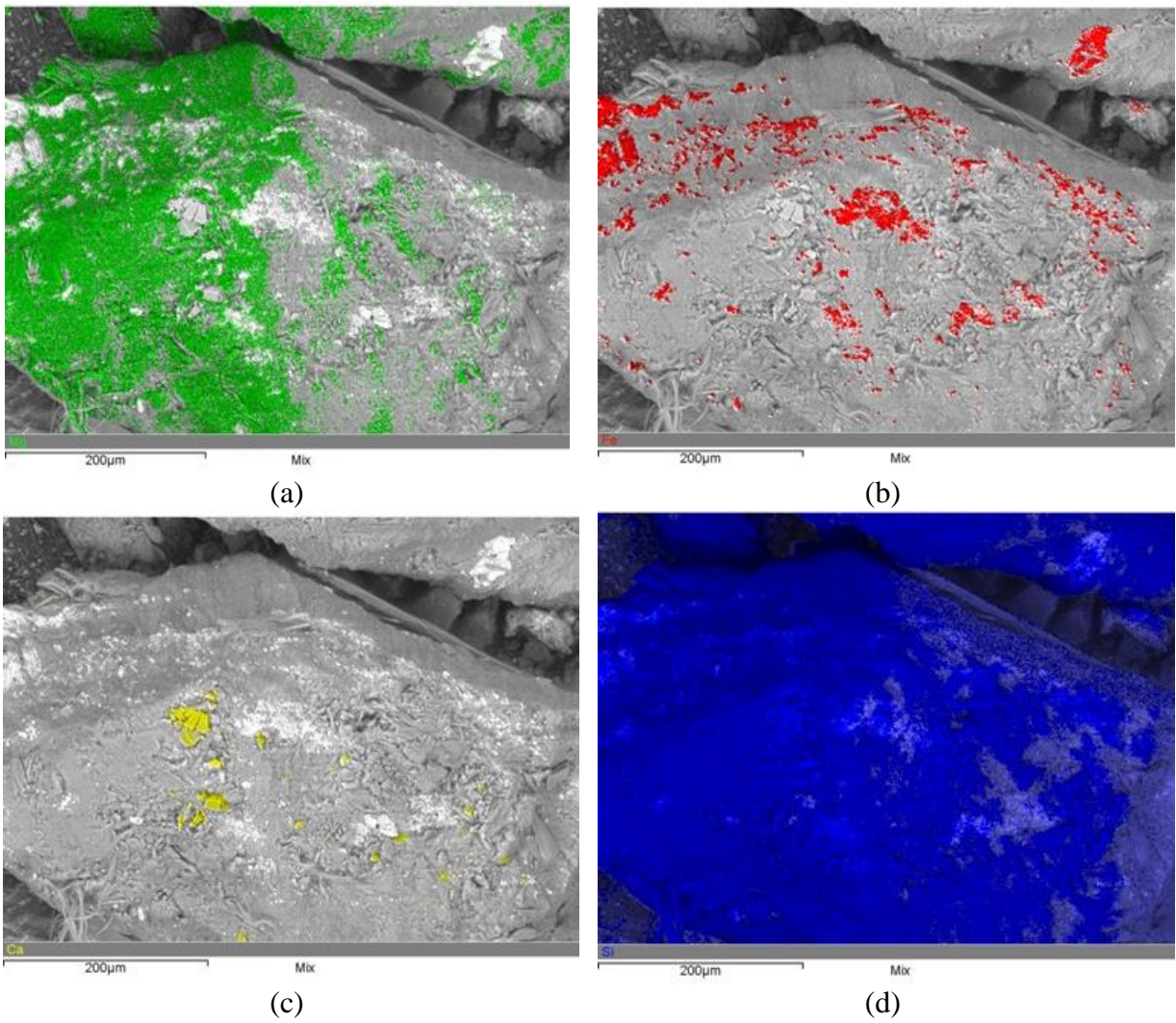
Fonte: (a, b) Relatório FAPESP (Processos 2011/19920-7 e 2013/21244-5), (b,c) Autoria própria.

Figura 24. Mapa de distribuição dos elementos presentes na amostra SERP-GO1: (a) Mg; (b) Fe; (c) Si.



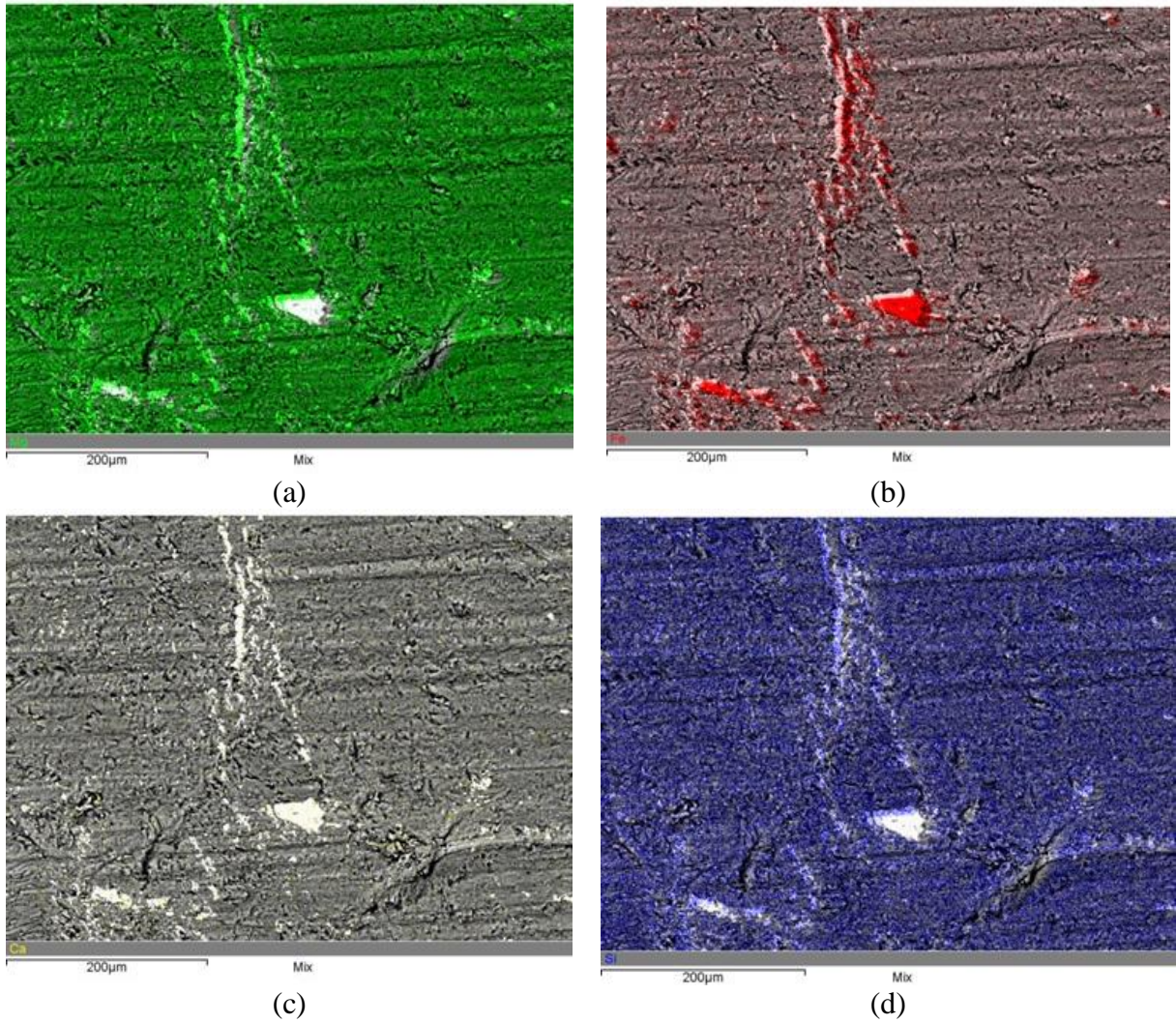
Fonte: Relatório FAPESP (Processos 2011/19920-7 e 2013/21244-5).

Figura 25. Mapa de distribuição dos elementos presentes na amostra SERP-GO2: (a) Mg; (b) Fe; (c) Ca; (d) Si.



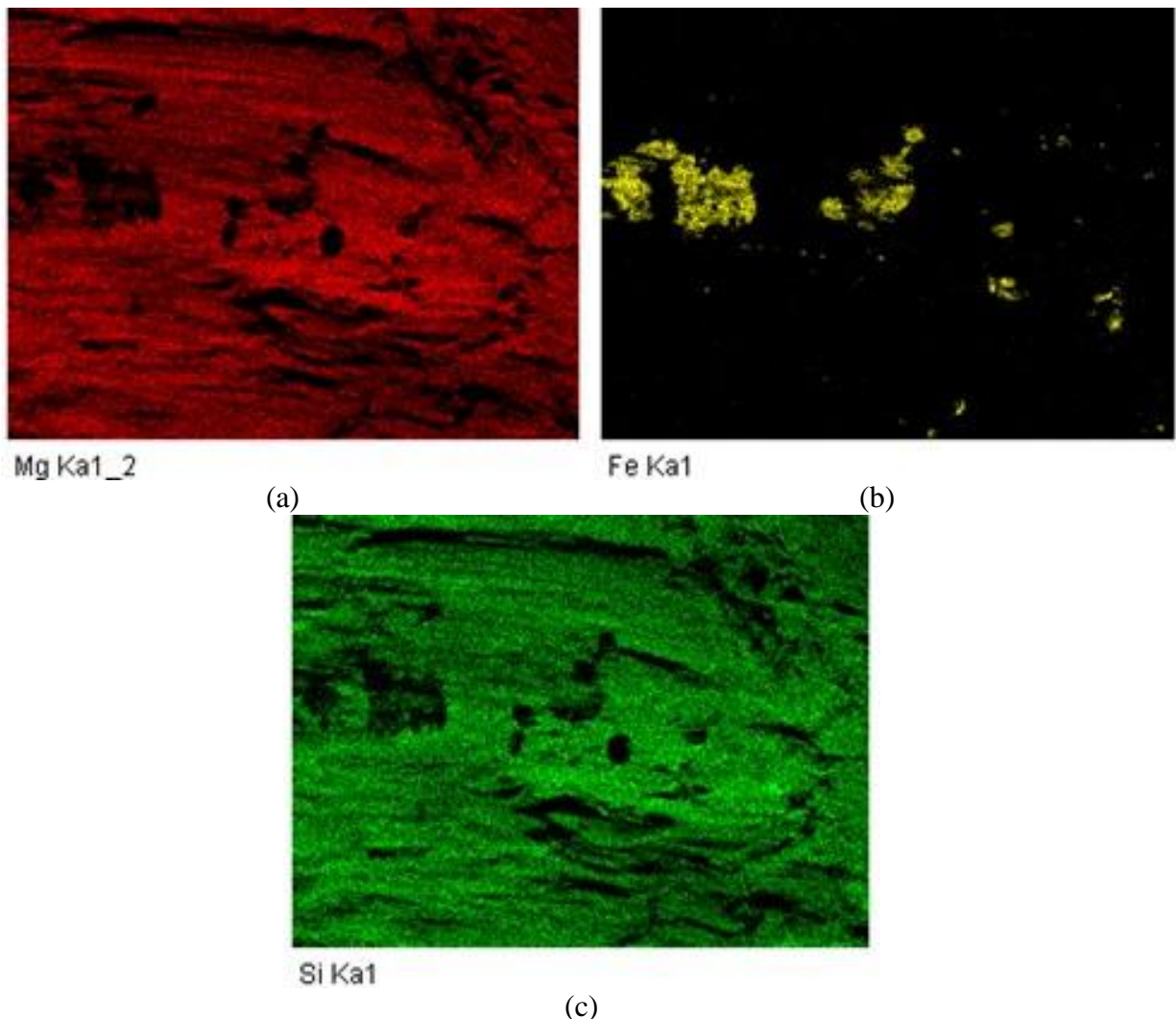
Fonte: Autoria própria.

Figura 26. Mapa de distribuição dos elementos presentes na amostra SERP-GO3: (a) Mg; (b) Fe; (c) Ca; (d) Si.



Fonte: Autoria própria.

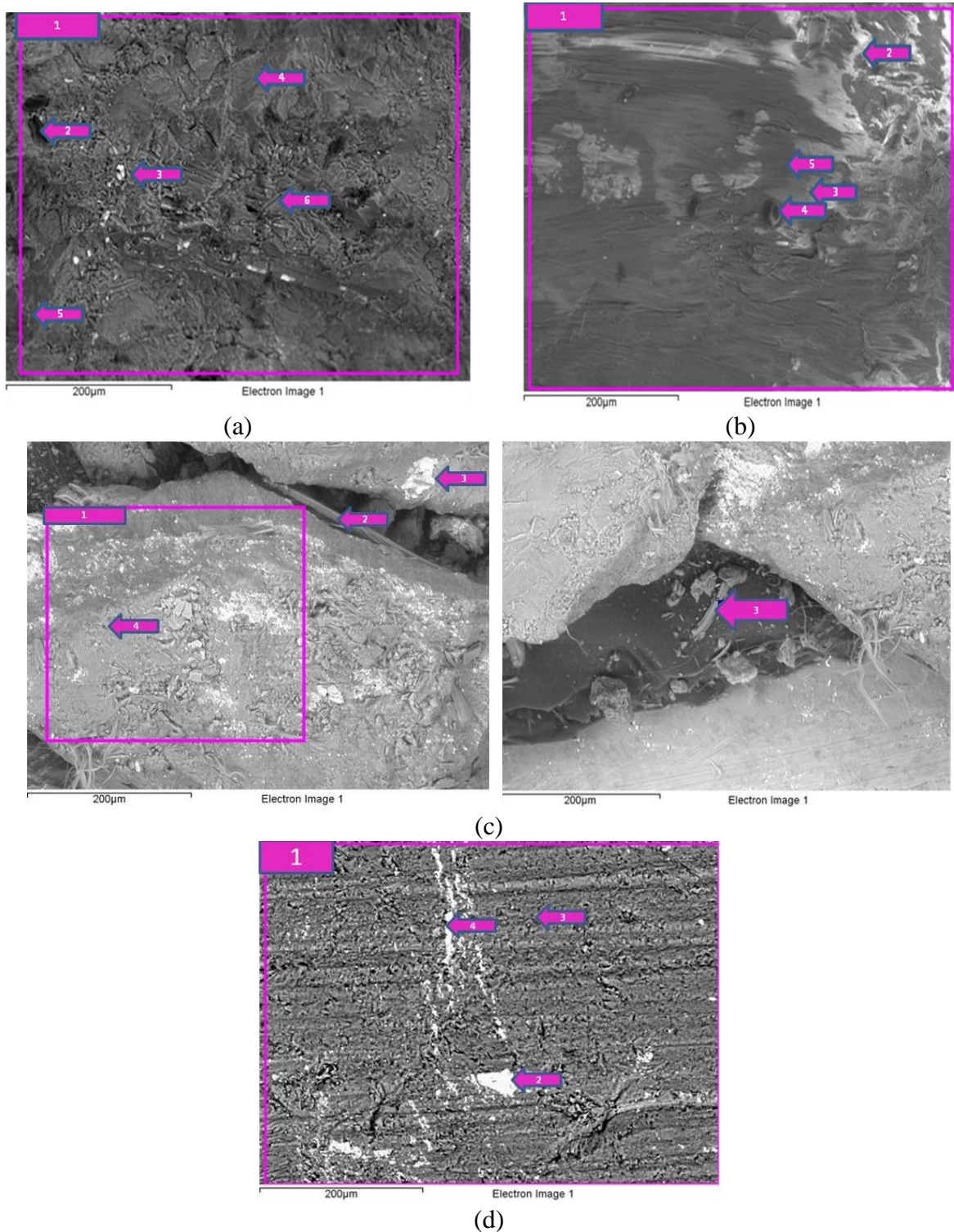
Figura 27. Mapa de distribuição dos elementos presentes na amostra SERP-MG: (a) Mg; (b) Fe; (c) Ca.



Fonte: Relatório FAPESP (Processos 2011/19920-7 e 2013/21244-5).

As análises de EDS, que é acoplado ao MEV, permitem estabelecer a proporção em que cada elemento se encontra presente nos materiais. Assim, além de fazer o mapa de distribuição de elementos químicos, é também possível identificar a composição química das matérias primas mediante as análises de EDS. Foi necessário escolher áreas e pontos nas microscopias para realizar a espectroscopia por dispersão de energia. Estas áreas e pontos foram escolhidas não só pelas diferenças dos tons cinzas, mas também pela textura do material. A Figura 28 apresenta as áreas e os pontos escolhidos para cada uma das matérias primas. Pode ser observado que na Figura 28a, foram analisados 5 pontos mais uma área de varredura total.

Figura 28. Microscopias das matérias primas e os pontos onde foram realizados os EDS: (a) SERP-GO1; (b) SERP-MG; (c) SERP-GO2; (d) SERP-GO3.



Fonte: (a, b) Relatório FAPESP (Processos 2011/19920-7 e 2013/21244-5); (c, d) Autoria Própria

Na Tabela 12 apresentam-se as composições químicas das matérias primas em porcentagem mássica (%m/m) obtidas por meio do EDS. Os resultados demonstraram que o

SERP-MG, SERP-GO1, SERP-GO2 e o SERP-GO3 são adequados para a carbonatação mineral por apresentarem conteúdos de Mg, Ca e Fe, e, conseqüentemente formarem carbonatos destes elementos.

Tabela 12. Composição elementar (% m/m) dos serpentinitos obtida no MEV-EDS.

Elemento	SERP-GO1 (% m/m)	SERP-GO2 (% m/m)	SERP-GO3 (% m/m)	SERP-MG (% m/m)
Oxigênio (O)	53,75	44,96	50,12	51,30
Sódio (Na)	0,89	nd	0,07	0,46
Magnésio (Mg)	20,20	18,04	17,92	21,78
Alumínio (Al)	0,57	0,91	0,30	0,66
Silício (Si)	13,55	10,95	12,45	21,12
Ferro (Fe)	9,23	22,53	13,68	2,60
Potássio (K)	0,15	nd	nd	0,22
Cromo (Cr)	0,02	0,21	1,27	0,62
Cálcio (Ca)	0,34	0,14	0,05	0,16
Titânio (Ti)	0,06	nd	nd	0,11
Níquel (Ni)	nd	0,51	0,17	0,04
Molibdênio (Mo)	1,25	nd	nd	0,88
Manganês (Mn)	nd	0,50	0,24	0,03

Nota: nd (não detectado)

Fonte: Relatório FAPESP (Processos 2011/19920-7 e 2013/21244-5) (SERP-GO1, SERP-MG); Autoria Própria (SERP-GO2, SERP-GO3).

Observa-se que apesar das amostras provenientes da SAMA terem sido extraídas da mesma região, estas apresentam composições diferentes. No processo de carbonatação mineral, a quantidade de Si pode ser determinante na escolha da matéria prima devido à sua capacidade de bloqueio de poros (GHGRLINGS; ZEVENHOVEN, 2013). Assim, as amostras SERP-GO1, SERP-GO2, SERP-GO3 são mais adequadas para uso processo de carbonatação mineral por apresentar em menores teores de Si.

Procedeu-se também a análise de ICP-OES, que é a técnica analítica mais difundida para análises de soluções aquosas em minerações. As análises de Espectrometria de Emissão Óptica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES) são apresentadas na Tabela 13, para o SERP-MG e para o SERP-GO1.

A quantidade de Si apresenta grande diferença, no qual o SERP-GO1 possui um teor de Si aproximadamente 56% menor que o SERP-MG.

Tabela 13. Composição química elementar obtida pelo ICP-OES (%m/m).

Elemento	SERP-GO1 (% m/m)	SERP-MG (% m/m)
Alumínio (Al)	0,36	0,98
Cálcio (Ca)	0,03	0,70
Cromo (Cr)	0,45*	0,23
Ferro (Fe)	4,90	3,81
Magnésio (Mg)	22,32	17,95
Silício (Si)	8,38	14,88
Potássio (K)	< 0,01*	< 0,01*
Manganês (Mn)	743,30*	819,80*
Molibdênio (Mo)	< 0,02*	< 0,02*
Sódio (Na)	< 0,02*	< 0,02*
Enxofre (S)	477,80*	28,28*
Fósforo (P)	< 0,0009*	< 0,0009*
Titânio (Ti)	136,55*	304,40*

Nota: \* mg/kg - 1 % = 10.000 mg/kg (ppm ou mg/L)

Fonte: Relatório FAPESP (Processos 2011/19920-7 e 2013/21244-5).

Além destas técnicas apresentadas anteriormente, procederam-se também as análises de Fluorescência de Raios-X (FRX) por ser uma análise mais confiável devido ao uso de maior quantidade de amostra, sendo considerada mais representativa. Primeiramente, amostras do SERP-GO1 e do SERP-MG com granulometria média < 0,200 mm foram encaminhadas ao Laboratório de Difração e Fluorescência de Raios-X (LDFRX) do Instituto de Aeronáutica e Espaço (IAE) do Departamento de Ciência e Tecnologia Aeroespacial (DCTA). A Tabela 14 apresenta as composições químicas em porcentagem mássica (% m/m) obtidas mediante a análise de FRX.

Durante a análise granulométrica do SERP-GO2 notou-se que em algumas peneiras (com maior tamanho de malha) havia separação de camadas do material com tons diferentes (mais escuros) como mostrado na Figura 29. Assim, optou-se por avaliar as três granulometrias a fim de verificar se a composição do material modifica com o tamanho da granulometria média utilizada. Neste caso, a análise de FRX do SERP-GO2 foi realizada nas três granulometrias adotadas no planejamento experimental dos ensaios finais, sendo estas iguais a 0,069 – 0,328 – 0,550 mm (Tabela 15).



Tabela 14. Fluorescência de Raios-X (FRX)- SERP-GO e SERP-MG.

Componente	SERP-GO1	SERP-MG
	Concentração (% m/m)	Concentração (%m/m)
MgO	43,33	30,63
SiO <sub>2</sub>	40,64	52,09
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	12,61	11,82
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,17	2,36
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,02	0,86
NiO	0,75	0,21
MnO	0,2	0,27
SO <sub>3</sub>	0,18	Nd
CaO	0,1	1,66
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0,02	0,02
TiO <sub>2</sub>	Nd	0,08

Nota: nd (não identificado)

Fonte: Relatório FAPESP (Processos 2011/19920-7 e 2013/21244-5).

Figura 29. Peneira contendo SERP-GO2.



Fonte: Autoria própria.

Nota-se na Tabela 15 que somente na maior granulometria analisada (0,550  $\mu\text{m}$ ) o óxido de cobre (CuO) foi identificado. Os maiores desvios referem-se aos óxidos de ferro e de sódios, sendo que a hematita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) apresentou o maior desvio padrão. Este resultado confirma que em granulometrias menores o ferro, na forma de hematita, está em maior quantidade.

Tabela 15. Fluorescência de Raios-X (FRX)- SERP-GO2.

Óxidos	Granulometria média ( $\mu\text{m}$ )			Média e Desvio Padrão
	0,069	0,328	0,550	
	Concentração (% m/m)	Concentração (% m/m)	Concentração (% m/m)	
SiO <sub>2</sub>	38,17	39,17	39,85	39,06 $\pm$ 0,84
MgO	40,00	40,87	40,42	40,43 $\pm$ 0,43
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,40	8,10	9,03	9,18 $\pm$ 1,16
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,76	1,67	1,89	1,77 $\pm$ 0,11
CaO	2,13	2,03	2,63	2,26 $\pm$ 0,32
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,63	0,53	0,54	0,57 $\pm$ 0,06
MnO	0,11	0,09	0,11	0,10 $\pm$ 0,01
NiO	0,41	0,36	0,34	0,37 $\pm$ 0,03
Na <sub>2</sub> O	6,19	6,96	4,90	6,02 $\pm$ 1,04
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,20	0,23	0,26	0,23 $\pm$ 0,03
CuO	nd	Nd	0,03	0,01 $\pm$ 0,02

Nota: nd (não identificado)

Fonte: Autoria própria.

#### 4.1.2 Potencial Teórico de Carbonatação

O potencial teórico de carbonatação ( $R_{\text{CO}_2}$ ) é correspondente a quantidade mínima de material requerido (considerando uma conversão de 100 %) para capturar 1 tonelada de CO<sub>2</sub>.

Para o cálculo do potencial teórico de carbonatação utilizaram-se os dados da fluorescência de raios- X (Tabela 14 e Tabela 15) visto que esta é uma técnica mais representativa, pela quantidade de amostra utilizada nos ensaios.

Considerando a média dos potenciais teóricos de carbonatação dos serpentinitos utilizados nesse trabalho, os serpentinitos brasileiros precisariam de  $2,3 \pm 0,4$  t de matéria prima para cada tonelada de CO<sub>2</sub> sequestrado. Os serpentinitos dos EUA apresentam um potencial teórico de carbonatação de 2,1-2,7 t<sub>MP</sub>/t<sub>CO<sub>2</sub></sub> (PENNER et al., 2004). Ressalta-se que o potencial teórico de carbonatação não leva em conta o rendimento da reação (100% de conversão), assim seria necessária maior quantidade de rocha do que o calculado pelo  $R_{\text{CO}_2}$ , considerando uma reação com rendimento de 80-90%.

Nota-se na Tabela 16 que os resultados do potencial teórico de carbonatação de todas as amostras. Observa-se que o material que apresenta um potencial teórico de carbonatação mais favorável é o SERP-GO1 por apresentar a menor quantidade de matéria prima requerida

para capturar 1 tonelada de CO<sub>2</sub>.

Tabela 16. Frações molares e o potencial teórico de carbonatação, com dados da Fluorescência de Raios-X (FRX).

	SERP-GO1	SERP-GO2	SERP-MG
Mg (g)	1,08	1,00	0,76
Fe (g)	0,05	0,06	0,05
Ca (g)	0,00	0,04	0,03
Σ (Ca, Mg e Fe)	1,13	1,10	0,84
R <sub>CO2</sub> (t <sub>MP</sub> / t <sub>CO2</sub> )	2,01	2,06	2,70

Fonte: Autoria própria.

### 4.1.3 Difração de Raios-X (DRX)

Outra análise utilizada na caracterização das amostras refere-se ao DRX, a qual fornece dados de composição de estruturas cristalinas. Para os difratogramas das matérias primas foram preparadas amostras de todas as matérias primas estudadas. Para o SERP-GO1, SERP-MG E SERP-GO2, aproximadamente 1 g do pó de cada matéria prima foi compactado até se obter uma superfície plana. O difratograma do SERP-GO3 foi realizado com a rocha polida.

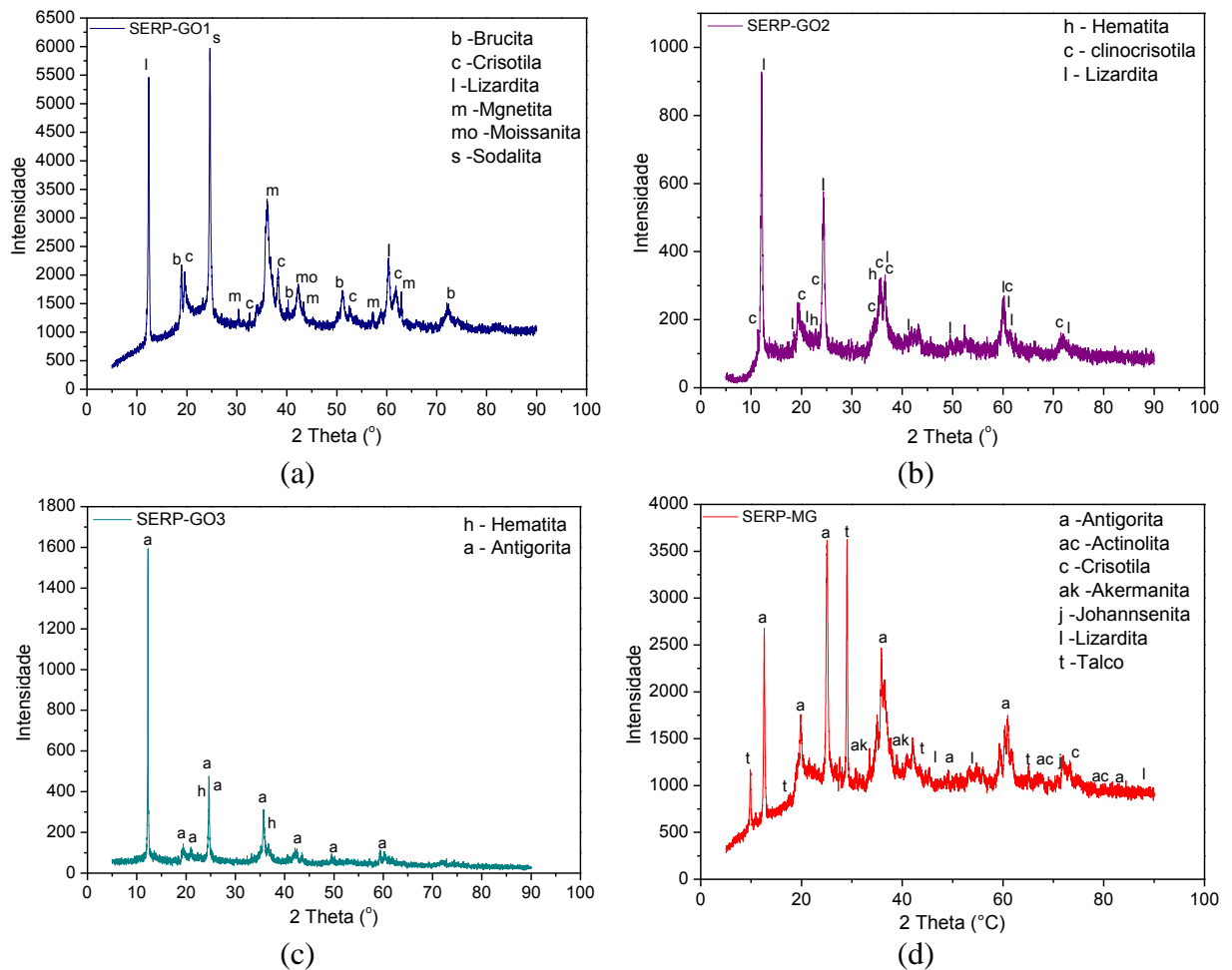
As análises de DRX do SERP-GO1 e do SERP-MG foram realizadas em um Difratorômetro da Rigaku Rotaflex RU-200B do LAS/CTE/INPE. As análises de DRX do SERP-GO2 e SERP-GO3 foram realizadas num Difratorômetro de Raios-X da Bruker modelo D8 Advance do Laboratório de Análise de Imagens do Departamento de Materiais (DEM/FEG/UNESP).

Na Figura 30 são apresentados os padrões de difração do SERP-GO1, SERP-GO2, SERP-GO3 e SERP-MG. As fórmulas químicas dos minerais encontrados estão descritas na Tabela 17, bem como a composição mineral encontrada nas análises de DRX das matérias primas, apresentando-se: a origem, a composição mineral, a fórmula química e denominação.

Os minerais observados na amostra SERP-GO2 (Figura 30b) são: clinocrisotila, hematita e lizardita. A clinocrisotila é uma variante do amianto crisotila caracterizado por os veios compactos de fibra crisotila (CETEM, 2005). A amostra SERP-GO3 (Figura 30c) apresenta dentro da sua composição a hematita e a antigorita. A antigorita e a lizardita fazem parte do grupo mineral da serpentina e a hematita e a magnetita fazem parte dos minerais

opacos encontrados circundados a rocha serpentinito (CETEM, 2005). O principal mineral da amostra SERP-MG (Figura 30d) é a antigorita com a presença de actinolita, que é uma rocha do grupo anfibólio e também com a presença de talco. Os principais minerais observados na amostra SERP-GO1 (Figura 30a) foram crisotila e lizardita. Nota-se também a presença de brucita e magnetita dentro de sua composição.

Figura 30. Padrão de Difração de Raios-X: (a) SERP-GO1; (b) SERP-GO2; (c) SERP-GO3; (d) SERP-MG.



Fontes: (a, b) Relatório FAPESP (Processos 2011/19920-7 e 2013/21244-5), (c, d) Autoria Própria.

Tabela 17. Matérias primas para captura de carbono por carbonatação mineral.

Origem	Composição Mineral	Formula Química	Nomes	
Goiás	Brucita	$Mg(OH)_2$	SERP-GO1	
	Crisotila	$Mg_3Si_2O_5(OH)_4$		
	Lizardita	$Mg_3Si_2O_5(OH)_4$		
	Magnetita	$Fe_3O_4$		
	Moissanita	$SiC$		
	Sodalita	$Na_8Al_6Si_6O_{24}Cl_2$		
	Goiás	Hematita	$Fe_2O_3$	SERP-GO2
		Clinocrisotila	$H_3Mg_3O_{15}Si_3$	
		Lizardita	$Mg_3Si_2O_5(OH)_4$	
Goiás	Hematita	$Fe_2O_3$	SERP-GO3	
	Antigorita	$Mg_3Si_2O_5(OH)_4$		
	Antigorita	$Mg_3Si_2O_5(OH)_4$		
Minas Gerais	Antigorita	$Mg_3Si_2O_5(OH)_4$	SERP-MG	
	Actinolita	$Ca_2(Mg,Fe)_5Si_8O_{22}(OH)_2$		
	Crisotila	$Mg_3Si_2O_5(OH)_4$		
	Akermanita	$Ca_2MgSi_2O_7$		
	Johansenita	$CaMnSi_2O_6$		
	Lizardita	$Mg_3Si_2O_5(OH)_4$		
	Talco	$Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$		

Fonte: Adaptado do projeto Relatório FAPESP (Processos 2011/19920-7 e 2013/21244-5).

#### 4.1.4 Distribuição de Tamanhos de Poros e Área Superficial

Foram aplicadas técnicas para as análises de porosimetria: por adsorção de  $N_2$  em todas as amostras de serpentinito. As amostras *in natura* do SERP-GO1, SERP-MG e SERP-GO2 foram submetidas aos ensaios de porosimetria por adsorção de  $N_2$ . Nesse ensaio é possível obter dados de: área superficial específica BET ( $S_{BET}$ ), diâmetro médio de poros na etapa de adsorção/dessorção ( $DP_{Ads}/DP_{Ds}$ ) e volume médio de poros na etapa de adsorção/dessorção ( $VP_{Ads}/VP_{Ds}$ ). Aplicou-se esta análise somente para umas das granulometrias avaliadas para minimizar os custos, sendo escolhidas as amostras com granulometrias próximas. Os resultados do pororímetro de adsorção de  $N_2$  das matérias primas são apresentados na Tabela 18.

Materiais com maior área superficial específica BET ( $S_{BET}$ ) normalmente possuem maior superfície de contato. Pode ser visto na Tabela 16 que o valor da  $S_{BET}$  da amostra SERP-GO2 é aproximadamente 60% maior da amostra SERP-GO1, embora estas duas amostras sejam do mesmo afloramento rochoso e ainda analisadas em granulometrias médias

semelhantes. Teir et al. (2007b) relata que sua amostra de serpentinito possuía área superficial específica BET de 27,9 m<sup>2</sup>/g, resultados superiores aos encontrados nesse trabalho.

Tabela 18. Resultados obtidos no porosímetro por adsorção de N<sub>2</sub> para amostras as amostras SERP-MG, SERP-GO e SERP-GO2.

Parâmetros	SERP-GO1	SERP-GO2	SERP-MG
Granulometria (mm)	256	275	256
Massa (g)	0,99 ± 0,00	1,00 ± 0,00	1,00 ± 0,01
S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	6,72 ± 0,06	11,26 ± 0,46	12,64 ± 1,20
VP <sub>.Ads</sub> (cm <sup>3</sup> /g) BJH	0,038 ± 0,000	0,032 ± 0,002	0,043 ± 0,004
VP <sub>.Ds</sub> (cm <sup>3</sup> /g) BJH	0,038 ± 0,000	0,032 ± 0,002	0,043 ± 0,004
DP <sub>.Ads</sub> (Å) BJH	206,57 ± 0,62	102,35 ± 2,62	141,27 ± 4,55
DP <sub>.Ds</sub> (Å) BJH	179,20 ± 0,40	85,50 ± 2,86	122,60 ± 5,12

Fonte: Relatório FAPESP (Processos 2011/19920-7 e 2013/21244-5) (SERP-GO1, SERP-MG); Autoria própria (SERP-GO2).

A Figura 31 apresenta as isotermas de adsorção/dessorção para as 3 amostras avaliadas. Observa-se que todas as amostras possuem isotermas com comportamentos semelhantes. O formato da isoterma de adsorção é classificada como tipo V, sendo incomuns e podem aparecer com certos adsorbentes porosos, com formação de histerese<sup>9</sup> do tipo H3<sup>10</sup> (ROUQUEROL; ROUQUEROL; SING, 1999).

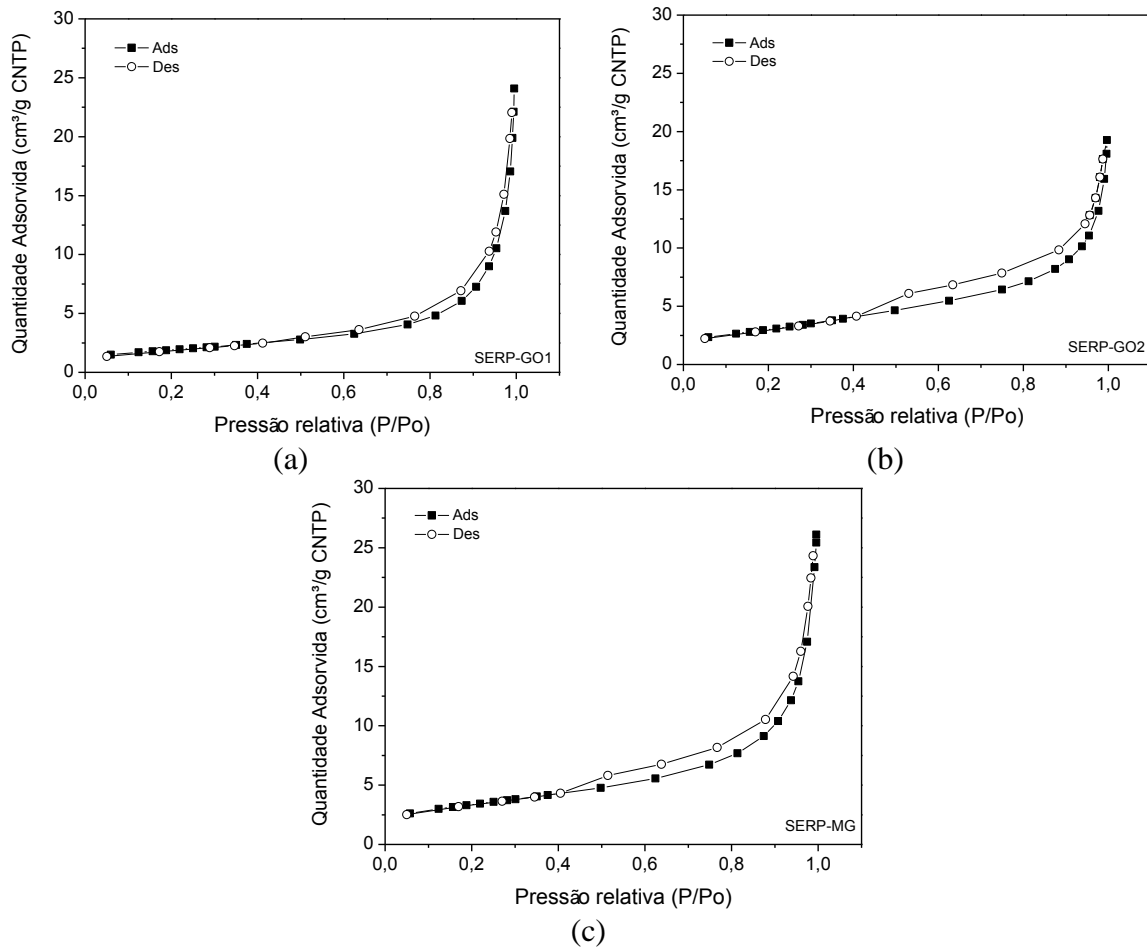
A Figura 32 apresenta a distribuição do diâmetro de poros do SERP-MG, SERP-GO1 e do SERP-GO2. Observa-se que a maior distribuição de poros se encontra na faixa de 20 a 100 Å, assim; as três amostras avaliadas apresentam a maior distribuição de poros na faixa dos mesoporos (20 e 500 Å)<sup>11</sup> (SING et al., 1982). O SERP-GO1 apresenta o menor volume de poros mesoporosos que o SER-GO1 e o SERP-MG.

<sup>9</sup> Quando a curva de adsorção não coincide com a de dessorção.

<sup>10</sup> Denominação IUPAC.

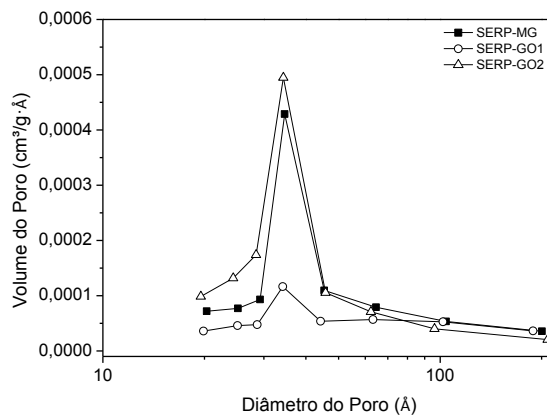
<sup>11</sup> Denominação IUPAC.

Figura 31. Isotermas de adsorção/dessorção: (a) SERP-GO1 com granulometria média de 256  $\mu\text{m}$  in natura; (b) SERP-GO2 com granulometria média de 275  $\mu\text{m}$  in natura; (c) SERP-MG com granulometria média de 256  $\mu\text{m}$  in natura.



Fonte: Autoria Própria.

Figura 32. Distribuição do diâmetro de poros do SERP-MG, SERP-GO1 e SERPGO2.

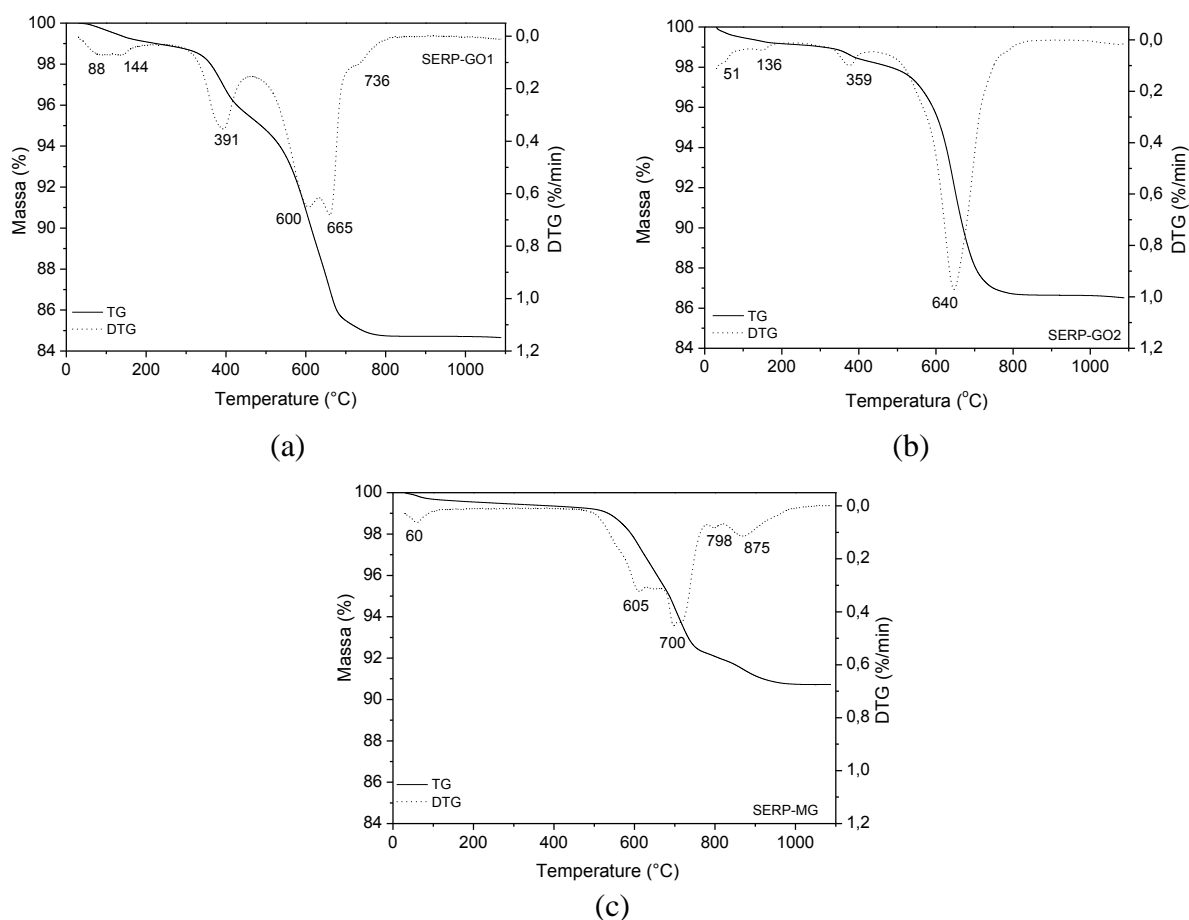


Fonte: Autoria Própria.

#### 4.1.5 Análise Térmica

Na Figura 33 apresentam-se as análises térmicas do SERP-GO1, SERP-GO2 e SERP-MG, que contam com percentual total de decomposição de 15,29%, 11,64% e 8,57%, respectivamente. Todas as amostras apresentaram a maior perda de peso em temperaturas por volta de 500 °C e 750 °C.

Figura 33. TG/DTG: (a) SERP-GO1; (b) SERP-GO2; (c) SERP-MG;



Fonte: (a,b) Relatório FAPESP (Processos 2011/19920-7 e 2013/21244-5); (c) Autoria própria.

De acordo com Balucan et al. (2013) os picos de DTG por volta de 105°C representam a perda da água adsorvida física. As perdas de massa entre 135 a 420°C correspondem a desidroxilação da brucita, sendo que primeiramente acontece a desidroxilação da brucita amorfa e posteriormente da brucita cristalina (DLUGOGORSKI E BALUCAN, 2014)

De acordo com Dlugogorski e Balucan (2014) o grupo serpentina (crisotila, lizardita e antigorita) apresenta características térmicas diferentes conforme a estrutura polimorfa,



caracterizando a desidroxilação da crisotila e lizardita entre 600-700°C, sendo que a desidroxilação da crisotila antecede a desidroxilação da Lizardita e por fim acontece a desidroxilação da antigorita > 700°C. Segundo Arce et al. (2014), a decomposição do talco ocorre em temperaturas de 800-900°C.

De acordo com os trabalhos de Balucan et al. (2013), Dlugogorski e Balucan (2014) e Arce et al. (2014), pode-se classificar os picos das curvas DTGs dos materiais avaliados nesse trabalho. Na análise térmica do SERP-GO1 (Figura 33a) o pico da curva DTG de 88°C refere-se à perda da umidade do material, os outros picos referem-se a desidroxilação da brucita amorfa (144°C), a desidroxilação da brucita cristalina (391°C), desidroxilação da crisotila (600 °C), desidroxilação da lizardita (665°C) e desidroxilação da antigorita (736°C).

Pode ser notado na Figura 33b o pico referente à perda da umidade do material (51°C) O SERP-GO2 apresentou também um pico por volta de 640°C, que pode ser relacionado a decomposição da crisotila ou da lizardita, pois esses minerais podem apresentar picos sobrepostos (DLUGOGORSKI E BALUCAN, 2014). O pico apresentado na amostra de SERP-GO2 por volta de 359°C, poderia ser relacionado com a brucita, entretanto esse mineral não foi encontrado nas análises de Difração de Raios-X, mesmo essa amostra sendo oriunda do mesmo afloramento rochoso que a SERP-GO1.

A amostra SERP-MG apresenta picos que podem ser referenciados à perda de água adsorvida (60°C), desidroxilação da crisotila (605°C), desidroxilação da lizardita (700°C) e a desidroxilação da antigorita (798°C). A amostra SERP-MG não apresenta o mineral brucita, entretanto o mineral talco identificado na análise de Difração de Raios-X pode ser relacionado com o pico de 875°C (ARCE et al., 2014).

## 4.2 ENSAIOS DA DISSOLUÇÃO ÁCIDA DOS SERPENTINITOS

Todos os ensaios de dissolução ácida foram realizados de forma aleatória, conforme condições experimentais adotadas no planejamento experimental. Para cada teste de dissolução são gerados dois produtos: um líquido denominado como SF (Solução Final) e um material sólido denominado como RF (Resíduo Final). A Figura 34 apresenta o diagrama do processo de dissolução, contendo os produtos obtidos.

Figura 34. Diagrama dos produtos do processo de dissolução.



Fonte: Autoria Própria.

### 4.2.1 Ensaios Preliminares

Os ensaios preliminares foram executados com o objetivo de avaliar a metodologia de dissolução e propor melhores condições experimentais para os ensaios finais. Os valores de fatores para cada nível foram escolhidos considerando dados disponíveis na literatura (ALVES, 2011; HEMMATI et al., 2014b; TEIR, 2008), para posteriores comparações.

Nestes ensaios utilizaram-se a amostra SERP-MG e de forma a conhecer o comportamento da dissolução deste material, aplicou-se o planejamento experimental com apenas três fatores a serem descritos na sequência. A Tabela 19 apresenta os parâmetros experimentais da dissolução, utilizando-se o HCl em quantidade abaixo da estequiométrica

Tabela 19. Parâmetros da dissolução com os respectivos níveis.

Fatores	Níveis		
	Baixo (1)	Médio (2)	Alto (3)
A - T [°C]	30	50	70
B - C <sub>HCl</sub> [M]	1	2	4
C - $\phi$ [ $\mu\text{m}$ ]	64	115	256

Fonte: Autoria própria.

Ressalta-se que os valores de  $\phi$  definidos na Tabela 19 referem-se à granulometria média obtida entre duas peneiras consecutivas. Assim, os valores de 64, 115,5 e 256  $\mu\text{m}$ , foram obtidos utilizando as peneiras 53-75  $\mu\text{m}$ , 106-125  $\mu\text{m}$  e 212-300  $\mu\text{m}$ , respectivamente.

Com o uso da Matriz Experimental (Tabela 28) procedeu-se a realizar os testes do processo de dissolução ácida. Uma quantidade de 9,4 g, 18,8 g e 37,6 g de serpentinito (SERP-MG), correspondentes as quantidades estequiométricas referentes às concentrações do HCl, 1 M, 2 M e 4 M, respectivamente, foram inseridas dentro do reator. Entretanto, o serpentinito (SERP-MG) só foi inserido uma vez que a solução de HCl atingiu a temperatura do processo correspondente a cada teste.

Ao final dos testes foi possível realizar uma avaliação visual das soluções finais (SF) e dos resíduos finais (RF) obtidos. As observações geradas após os testes de dissolução são apresentadas no Apêndice H.

Uma vez obtidas às soluções finais (SF), procederam-se as análises de ICP-OES para as variáveis respostas, obtendo-se as concentrações dos elementos em solução, sendo eles Mg, Fe e Ca.

Para a avaliação da extração necessita-se realizar os cálculos de massa de cada elemento utilizada em cada teste. A Tabela 20 apresenta a massa de serpentinito (SERP-MG) para cada concentração de HCl ( $C_{HCl}$ ) utilizada.

Tabela 20. Massa de serpentinito para cada concentração, massa de cada elemento (Mg, Ca e Fe) e concentração de cada elemento contido no serpentinito.

	Massa (mg)			Concentração (mg/L) (ppm)		
	$C_{HCl}$	1 M	2 M	4 M	1 M	2 M
$m_{SERP}$	9,4	18,8	37,6	9,4	18,8	37,6
Mg	1687	3375	6749	6749	13498	26997
Ca	66	132	264	264	528	1057
Fe	358	716	1432	1432	2864	5727

Fonte: Autoria Própria.

Considerou-se uma massa ( $m_{SERP}$ ) referente à estequiométrica utilizada nos testes. Utilizou-se os dados da composição química do ICP-OES para o serpentinito (Tabela 13) e calcularam-se as massas e as concentrações (em ppm) de cada elemento (Mg, Ca e Fe). Os cálculos são apresentados no Apêndice I.

Estes dados foram utilizados para realizar a curva de calibração para análise no equipamento de ICP-OES, assim como para a extração dos elementos os quais são

apresentados a seguir.

A quantidade de cada elemento contida nas soluções finais referentes a cada teste mediante a técnica de ICP-OES é apresentada na Tabela 21.

Tabela 21. Matriz experimental e resultados do ICP-OES.

Teste	Fatores Codificados			Fatores numéricos			Variáveis respostas (ppm)		
	A	B	C	T [°C]	C <sub>HCl</sub> [M]	$\phi$ [ $\mu\text{m}$ ]	C <sub>Mg</sub>	C <sub>Fe</sub>	C <sub>Ca</sub>
1	1	1	1	30	1	64	120	174	1242
2	1	2	2	30	2	115	581	249	1229
3	1	3	3	30	4	256	2190	488	1262
4	2	1	2	50	1	115	642	97	1253
5	2	2	3	50	2	256	1785	401	1263
6	2	3	1	50	4	64	5273	1568	1245
7	3	1	3	70	1	256	1845	467	1236
8	3	2	1	70	2	64	4374	1116	1263
9	3	3	2	70	4	115	12888	3999	1317

Fonte: Autoria Própria.

Para o cálculo da extração dos elementos, utilizou-se a Equação [23], considerando-se a concentração do elemento (ppm) (Tabela 21), o volume de solução final (0,250 L) e a massa do elemento no material *in natura*, antes de ser colocado no reator (mg) (Tabela 20).

A Tabela 22 apresenta as variáveis respostas, ou seja, a extração dos elementos em cada teste experimental, utilizando os dados da composição química do ICP-OES do SERP-MG *in natura* (Tabela 13).

Tabela 22. Matriz experimental e valores da variável resposta para dados de ICP-OES (%).

Teste	Fatores Numéricos			Variáveis resposta (%)		
	T [°C]	C <sub>HCl</sub> [M]	$\phi$ [ $\mu\text{m}$ ]	Mg	Fe	Ca
1	30	1	64	2	12	470
2	30	2	115	4	9	233
3	30	4	256	8	9	119
4	50	1	115	10	7	474
5	50	2	256	13	14	239
6	50	4	64	20	27	22
7	70	1	256	27	33	468
8	70	2	64	32	39	239
9	70	4	115	48	70	125

Fonte: Autoria Própria.

Nota-se na Tabela 22 a maior porcentagem de extração do Mg e do Fe ocorreu no teste 9, sendo que a extração do Fe foi aproximadamente 46% maior que a extração do Mg. Este resultado não era esperado, uma vez que na literatura, a extração do Fe apresenta-se menor que a do Mg (TEIR et al., 2007c). Possivelmente, a extração do Fe foi preferencial não tendo a quantidade suficiente de HCl em solução para uma maior extração de Mg.

Outra possibilidade, deve-se ao erro experimental no resultado da análise de ICP-OES referente à quantidade de Fe presente na amostra do SERP-MG *in natura* apresentada na Tabela 13. Assim, os cálculos das porcentagens de extração dos metais foram corrigidos considerando-se os dados de porcentagens dos elementos obtidos nas análises de fluorescência de raios- X (Tabela 14).

Na Tabela 23 são apresentados os dados de extração de Mg, Fe e Ca calculados a partir da análise de fluorescência de raios- X. Notam-se que as porcentagens de extração de Mg e Fe para a maior extração destes (teste 9) ficaram comparáveis à literatura em que a extração de Mg é maior que a do Fe. Desta forma, nos ensaios finais será adotada a análise de FRX das matérias primas *in natura*.

Tabela 23. Matriz experimental e valores da variável resposta para dados do FRX.

Teste	Fatores Numéricos			Variável resposta (%)		
	T [°C]	C <sub>HCl</sub> [M]	$\phi$ [ $\mu$ m)]	Mg	Fe	Ca
1	30	1	64	2	5	279
2	30	2	115	4	4	138
3	30	4	256	8	4	71
4	50	1	115	9	3	281
5	50	2	256	13	6	142
6	50	4	64	19	12	10
7	70	1	256	27	15	277
8	70	2	64	32	17	142
9	70	4	115	47	31	74

Fonte: Autoria Própria.

Para o conhecimento do comportamento da variável resposta em função aos níveis dos fatores, foi calculado o efeito para cada fator sobre a média ( $M_{jk}$ ), conforme mencionado na metodologia e utilizando a Equação [16] (Tabela 24).

Para construção da Figura 35, se realizou a média global, calculada pela média de todos os valores de extração de cada elemento (linha tracejada), sendo igual a 18,21 - 24,32 e

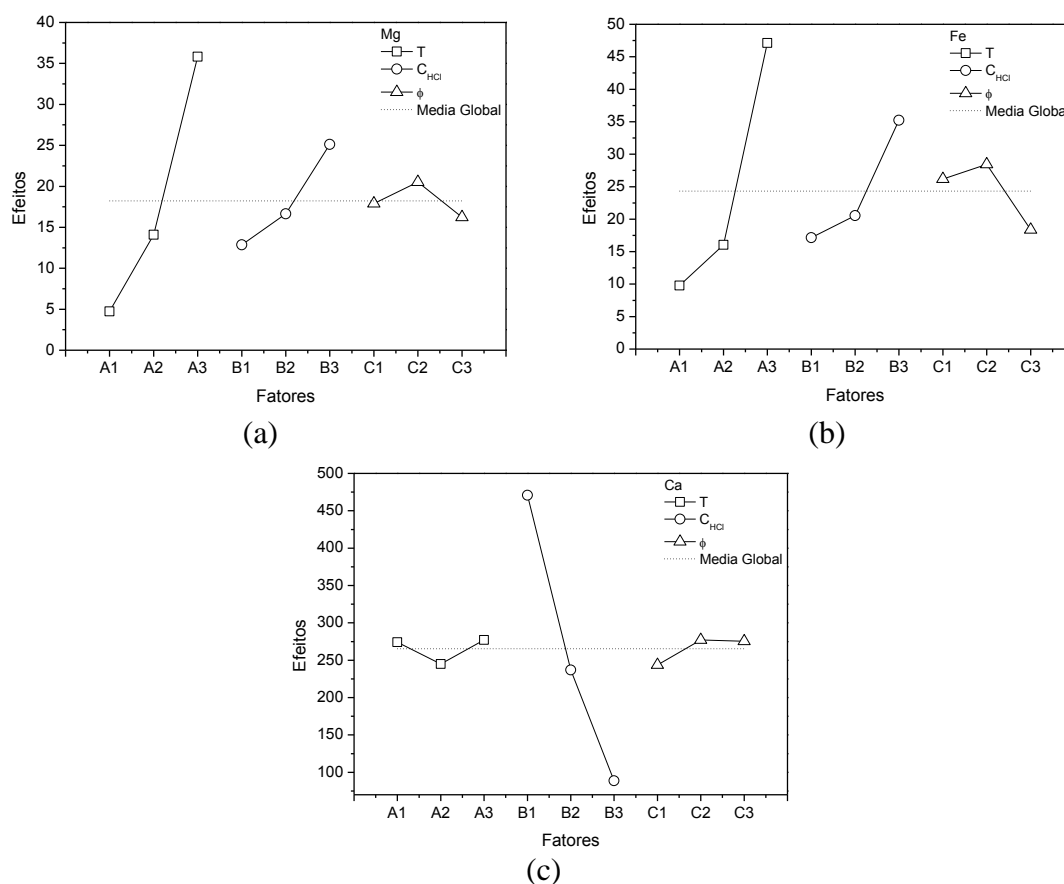
265,40 para Mg, Fe e Ca, respectivamente.

Tabela 24. Efeito dos fatores sobre a variável resposta.

	Mg	Fe	Ca
$M_{A1}$	4,73	9,78	274,08
$M_{A2}$	14,09	16,05	244,97
$M_{A3}$	35,82	47,13	277,16
$M_{B1}$	12,87	17,16	470,71
$M_{B2}$	16,64	20,56	236,90
$M_{B3}$	25,13	35,23	88,59
$M_{C1}$	17,90	26,16	243,67
$M_{C2}$	20,52	28,43	277,16
$M_{C3}$	16,22	18,37	275,37

Fonte: Autoria Própria.

Figura 35. Efeitos sobre cada fator sobre a média global: (a) Mg; (b) Fe; (c) Ca.



Fonte: Autoria Própria.

Na Figura 35, apresentam-se os efeitos dos fatores sobre a média global; nesta figura pode ser notado que os fatores de T,  $C_{HCl}$  e granulometria ( $\phi$ ) são representadas pelas letras A,

B e C, respectivamente, sendo fatores analisados nos seus respectivos níveis (1, 2, 3). Os fatores combinados com os níveis que apresentam a maior significância são aqueles nos quais suas médias são superiores ao valor da média global, uma vez que se considera que melhores resultados referem-se aos valores de máxima extração, ou seja, A3B3C2 para Mg, A3B3C1 e A3B3C2 para Fe e A3B1C3, A3B1C2, A1B1C2 e A1B1C3 para Ca.

Assim sendo, para uma maior extração dos elementos Mg, Fe e Ca, são apresentadas nas Tabela 25 e Tabela 26, as condições de melhor ajuste. As condições de melhor ajuste para a extração de Mg e Fe avaliadas na matriz experimental, foram as condições que apresentaram melhor porcentagem de extração, 48% e 70%, respectivamente. Para uma maior extração de Ca, são apresentadas na Tabela 27, as condições de melhor ajuste.

Tabela 25. Melhor condição de extração de Mg.

Melhor Condição	A T	B C <sub>HCl</sub>	C φ	T [°C]	C <sub>HCl</sub> [M]	φ [μm]	Y <sub>Mg</sub> %
9	3	3	2	70	4	115	48

Fonte: Autoria própria.

Tabela 26. Melhores condições de extração de Fe.

Melhor Condição	A T	B C <sub>HCl</sub>	C φ	T [°C]	C <sub>HCl</sub> [M]	φ [μm]	Y <sub>Fe</sub> %
9	3	3	2	70	4	115	70%
n.a.	3	3	1	70	4	64	n.a

n.a.: não avaliado na matriz experimental

Fonte: Autoria própria.

Tabela 27. Melhores condições de extração de Ca.

Melhor Condição	A T	B C <sub>HCl</sub>	C φ	T [°C]	C <sub>HCl</sub> [M]	φ [μm]	Y <sub>Ca</sub> %
n.a	3	1	3	70	1	256	n.a
n.a	1	1	2	30	1	115	n.a
n.a	1	1	3	30	1	256	n.a
n.a	3	1	2	70	1	115	n.a

n.a.: não avaliado na matriz experimental.

Fonte: Autoria própria.

Nota-se que a porcentagens de extração do Ca são improváveis, sendo maiores que 470% de extração. Possivelmente, ocorreu alguma contaminação na utilização da água deionizada para a preparação das soluções, pois águas duras apresentam altas concentrações de cálcio. Desta forma, os testes finais serão realizados com água tratada proveniente de outro

laboratório.

Ressalta-se que a condição A3B3C1 para a extração do Fe, bem como todas as condições para a extração do Ca, necessitam de experimentos de confirmação. Porém, como estes são resultados preliminares, esses experimentos não serão executados.

#### 4.2.2 Ensaios Finais

Os ensaios finais foram realizados em duplicata e também de forma aleatória. As imagens das soluções finais destes testes são apresentadas no Apêndice H. Apesar da análise de caracterização da amostra do SERP-GO1 ter sido feita, este material não foi utilizado no processo de dissolução devido à quantidade insuficiente para todos os ensaios. Assim, nos ensaios finais foram utilizadas as amostras de SERP-GO2 e SERP-MG, considerando-se um planejamento experimental com quatro fatores, como descrito na Tabela 28.

Tabela 28. Fatores e níveis dos testes experimentais modificados.

Fatores	Nível		
	Baixo	Médio	Alto
(1) Granulometria média ( $\phi_m$ )	0,069	0,328	0,550
(2) Concentração do HCl (M)	1	2	4
(3) Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )	30	50	70
(4) Volume do HCl (mL)	E	2E	4E

Fonte: Autoria Própria.

Nota-se na Tabela 28 que a variação do volume de ácido foi adicionada ao planejamento experimental nos ensaios finais. Este fator é representado pela letra E, o qual se refere ao volume de solução do ácido clorídrico estequiométrico. Desta forma, E, 2E e 4E significa o volume estequiométrico, 2 vezes o volume estequiométrico e 4 vezes o volume estequiométrico, respectivamente.

Na Tabela 29 é apresentada a matriz do planejamento experimental, considerando-se o arranjo ortogonal para L9. São apresentados os fatores na sua forma numérica, dados pela temperatura (T), concentração do HCl ( $C_{\text{HCl}}$ ), granulometria média ( $\Phi$ ) e volume do HCl ( $V_{\text{HCl}}$ ) e seus respectivos códigos. Os valores 1, 2 e 3 da matriz referem-se aos níveis baixo, médio e alto, respectivamente.



Tabela 29. Planejamento experimental - Arranjo ortogonal para L<sub>9</sub>

Teste	Fatores Codificados				Fatores Numéricos			
	A	B	C	D	T (°C)	C <sub>HCl</sub> (M)	Φ (μm)	V <sub>HCl</sub> (mL)
1	1	1	1	1	30	1	69	E
2	1	2	2	2	30	2	328	2E
3	1	3	3	3	30	4	550	4E
4	2	1	2	3	50	1	328	4E
5	2	2	3	1	50	2	550	E
6	2	3	1	2	50	4	69	2E
7	3	1	3	2	70	1	550	2E
8	3	2	1	3	70	2	69	4E
9	3	3	2	1	70	4	328	E

Fonte: Autoria Própria.

A Tabela 30 e a Tabela 31 apresentam a massa e a concentração (em ppm) do Mg, Ca, Fe e Si contidos no SERP-MG e no SERP-GO2, respectivamente. Realizaram-se os cálculos conforme as massas utilizadas em cada teste. Adotou-se a composição química resultante da FRX. Os cálculos foram realizados conforme as análises preliminares (Apêndice I), considerando o volume da solução final avolumada igual a 0,200 L.

Como os testes finais foram executados em duplicata, primeiramente procederam os 9 ensaios para a Matriz 1 e após a sua finalização fez-se os 9 ensaios da duplicata (Matriz 2).

Obtidos as soluções finais (SF) dos testes finais, foram realizados os cálculos de extração de Mg, Ca, Fe e Si, mediante a técnica de ICP-OES. Os resultados são apresentados na Tabela 32 e na Tabela 33 para o SERP-MG e para o SERP-GO2, respectivamente. O Si também foi avaliado nos testes finais para conhecer o seu comportamento de extração conforme as condições experimentais.

Tabela 30. Massa e concentração de Mg, Ca, Fe e Si contidos no SERP-MG.

Teste	Massa (mg)				Concentração (mg/L) (ppm)			
	Mg	Ca	Fe	Si	Mg	Ca	Fe	Si
1, 2 e 3	851,6	54,7	394,4	1122,6	4258	274	1972	5613
4	215,5	13,8	99,8	284,0	1077	69	499	1420
5 e 6	1693,0	108,8	784,0	2231,7	8465	544	3920	11158
7 e 8	420,7	27,0	194,8	554,5	2103	135	974	2773
9	3396,3	218,2	1572,8	4476,9	16981	1091	7864	22384

Fonte: Autoria Própria.

Tabela 31. Massa e concentração de Mg, Ca, Fe e Si contidos no SERP-GO2.

Teste	Massa (mg)				Concentração (mg/L) (ppm)			
	Mg	Ca	Fe	Si	Mg	Ca	Fe	Si
1, 2 e 3	871,2	67,2	229,5	661,4	4356	336	1147	3307
4	220,4	17,0	58,0	167,3	1102	85	290	837
5	1774,2	136,8	467,3	1347,0	8871	684	2336	6735
6	1742,4	134,3	458,9	1322,9	8712	672	2295	6614
7 e 8	443,5	34,2	116,8	336,7	2218	171	584	1684
9	3526,3	271,9	928,8	2677,2	17632	1359	4644	13386

Fonte: Autoria Própria.

Tabela 32. Resultados do ICP-OES para os testes finais SERP-MG.

Teste	Variável resposta (ppm)							
	Matriz 1				Matriz 2			
	C <sub>Mg</sub> (ppm)	C <sub>Fe</sub> (ppm)	C <sub>Ca</sub> (ppm)	C <sub>Si</sub> (ppm)	C <sub>Mg</sub> (ppm)	C <sub>Fe</sub> (ppm)	C <sub>Ca</sub> (ppm)	C <sub>Si</sub> (ppm)
1	69	16	13	79	60	16	34	52
2	58	17	17	80	37	10	25	76
3	175	74	11	102	72	40	30	51
4	43	18	27	45	43	15	47	39
5	387	142	18	162	298	112	18	155
6	1370	604	82	148	1261	553	35	146
7	357	150	29	89	355	143	27	91
8	677	283	47	85	523	223	37	65
9	5087	2099	63	153	3813	311	106	568

Fonte: Autoria Própria.

Tabela 33. Resultados do ICP-OES para os testes finais SERP-GO2.

Teste	Variável resposta (ppm)							
	Matriz 1				Matriz 2			
	C <sub>Mg</sub> (ppm)	C <sub>Fe</sub> (ppm)	C <sub>Ca</sub> (ppm)	C <sub>Si</sub> (ppm)	C <sub>Mg</sub> (ppm)	C <sub>Fe</sub> (ppm)	C <sub>Ca</sub> (ppm)	C <sub>Si</sub> (ppm)
1	741	83	198	72	685	74	188	88
2	629	72	163	58	635	73	163	72
3	699	116	191	49	767	132	160	84
4	381	31	81	57	334	29	51	50
5	2680	231	350	160	3426	314	330	162
6	4453	981	421	156	5532	1278	408	152
7	1344	134	126	71	1416	141	93	91
8	1670	312	144	63	1679	352	138	55
9	12384	3369	188	151	11840	3274	601	148

Fonte: Autoria Própria.

Os valores apresentados na Tabela 32 e na Tabela 33 são valores médios considerando duas resoluções na análise de ICP-OES para cada elemento avaliado. Observa-se que os

resultados apresentados se referem a valores de duas matrizes, considerando que os testes finais com o SERP-MG e com o SERP-GO2.

Os resultados de extração de Mg, Ca, Fe e Si são apresentados na Tabela 34 e na Tabela 35 para o SERP-MG e para o SERP-GO2, respectivamente.

Tabela 34. Matriz experimental e valores da variável resposta para os testes finais SERP-MG.

Teste	Fatores Numéricos				Variável resposta (%)							
	T (°C)	C <sub>HCl</sub> (M)	Φ (µm)	V <sub>HCl</sub> (mL)	Matriz 1				Matriz 2			
					Mg	Fe	Ca	Si	Mg	Fe	Ca	Si
1	30	1	69	E	2	1	5	1	1	1	12	1
2	30	2	328	2E	1	1	6	1	1	0	9	1
3	30	4	550	4E	4	4	4	2	2	2	11	1
4	50	1	328	4E	4	4	40	3	4	3	68	3
5	50	2	550	E	5	4	3	1	4	3	3	1
6	50	4	69	2E	16	15	15	1	15	14	6	1
7	70	1	550	2E	17	15	22	3	17	15	20	3
8	70	2	69	4E	32	29	35	3	25	23	28	2
9	70	4	328	E	30	27	6	1	22	4	10	3

Fonte: Autoria Própria.

Para o SERP-MG os maiores valores de extração de Mg e de Fe ocorreram no teste 8 e para o Ca no teste 4. Devido à sua capacidade de bloqueio de poros, considera-se como melhor condição experimental os testes em que o Si está em menor porcentagem de extração na solução final, ou seja, espera-se que este fique contido no resíduo obtido no processo de filtração. De modo geral a extração de Si parece que não interfere nos resultados para máxima extração de Mg, Ca e Fe. Assim, calculou-se a média de extração para variável resposta obtida para todos os ensaios (Matriz 1 e 2) e obteve-se o valor de 2%.

Em comparação nos testes preliminares a maior porcentagem de extração de Mg ocorreu no teste 9 com 47% de extração. Os resultados dos testes finais são inferiores, apresentando 28,5% de extração de Mg. A maior mudança entre os testes preliminares e finais referem-se aos níveis dos fatores da granulometria, sendo utilizadas granulometria de até 550 µm para os testes finais. Essa mudança foi realizada a fim de abranger uma faixa maior na avaliação de extração dos metais, visto que as granulométricas maiores requerem menor energia no processo de moagem.

Tabela 35. Matriz experimental e valores da variável resposta para os testes finais SERP-GO2.

Teste	Fatores				Variável resposta (%)							
					Matriz 1				Matriz 2			
	T (°C)	C <sub>HCl</sub> (M)	Φ (μm)	V <sub>HCl</sub> (mL)	Mg	Fe	Ca	Si	Mg	Fe	Ca	Si
1	30	1	69	E	17	7	59	2	16	6	56	3
2	30	2	328	2E	14	6	49	2	15	6	48	2
3	30	4	550	4E	16	10	57	1	18	11	48	3
4	50	1	328	4E	35	11	96	7	30	10	60	6
5	50	2	550	E	30	10	51	2	39	13	48	2
6	50	4	69	2E	51	43	63	2	63	56	61	2
7	70	1	550	2E	61	23	73	4	64	24	55	5
8	70	2	69	4E	75	53	84	4	76	60	81	3
9	70	4	328	E	70	73	14	1	67	71	44	1

Fonte: Autoria Própria.

Nota-se que na Tabela 35 que para o SERP-GO2 as maiores porcentagens de extração do Mg e Fe ocorreram no teste 8 (média de 75,5%) e teste 9 (média de 71,5%), respectivamente. No caso do Si, também se calculou a média de extração para variável resposta obtida para todos os ensaios (Matriz 1 e 2) e obteve-se o valor de 3%.

Como relação ao Fe e Si, Teir e colaboradores (TEIR et al., 2007c) relataram que nas condições experimentais de máxima extração eles obtiveram extração de até 67% para o Fe e até 3% de Si. Estes resultados são comparáveis aos valores obtidos para o SERP-GO2. No caso de Mg dados da literatura mostram valores superiores aos obtidos com o serpentinitos estudados neste trabalho. Em condições de 6E de HCl os autores obtiveram até 100% de extração. Alves e colaboradores (ALVES et al., 2013) avaliaram a extração de Mg de um serpentinito proveniente de Lavras do Sul/RS e obtiveram até 80% utilizando HCl 4 M. Ressalta-se que neste trabalho a repetição do teste 8 modificando a concentração do HCl para 4 M, possivelmente teríamos valores próximos àqueles obtidos na literatura.

A partir destes resultados aplica-se a análise do método Taguchi empregado no planejamento experimental e calcula-se o efeito para cada fator sobre a média ( $M_{jk}$ ) dos testes finais do SERP-MG e do SERP-GO2 (Tabela 36).

Para a análise da influência dos fatores sobre a variável resposta a Figura 36 é construída a partir dos valores da Tabela 36, considerando o valor da média global observa-se as condições de melhor ajuste para a extração de Mg, Ca e Fe nos dois serpentinitos

avaliados.

Tabela 36. Efeito dos fatores sobre a variável resposta para os testes finais.

Efeito	SERP-MG				SERP-GO2			
	Mg	Fe	Ca	Si	Mg	Fe	Ca	Si
M <sub>A1</sub>	1,84	1,46	7,84	1,30	15,90	7,98	52,73	2,13
M <sub>A2</sub>	7,85	7,11	22,60	1,90	41,39	23,70	63,06	3,71
M <sub>A3</sub>	23,89	18,78	19,98	2,52	68,81	50,61	58,46	3,14
M <sub>B1</sub>	7,47	6,42	27,77	2,46	37,02	13,53	66,38	4,54
M <sub>B2</sub>	11,22	9,94	14,03	1,84	41,47	24,92	60,22	2,62
M <sub>B3</sub>	14,88	10,98	8,63	1,43	47,61	43,84	47,66	1,82
M <sub>C1</sub>	15,19	13,84	16,85	1,73	49,73	37,61	67,19	2,75
M <sub>C2</sub>	10,43	6,44	23,01	1,99	38,55	29,37	51,76	3,16
M <sub>C3</sub>	7,96	7,06	10,55	2,01	37,82	15,32	55,30	3,07
M <sub>D1</sub>	10,59	6,46	6,52	1,40	39,83	29,99	45,40	1,97
M <sub>D2</sub>	11,19	10,16	13,14	1,98	44,68	26,34	58,08	3,04
M <sub>D3</sub>	11,80	10,73	30,76	2,35	41,60	25,96	70,77	3,97
Média Global	11,19	9,11	16,81	1,91	42,03	27,43	58,08	2,99

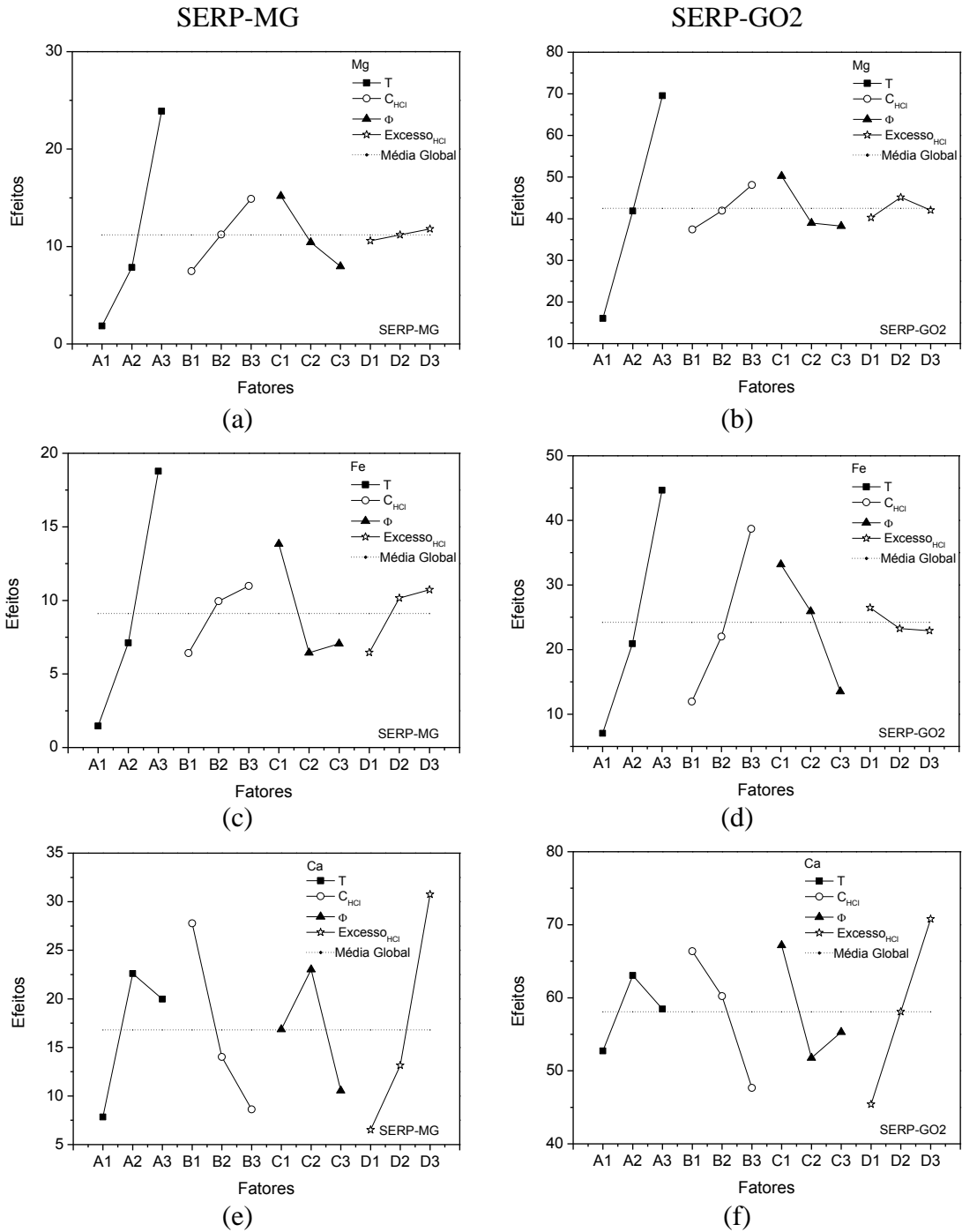
Fonte: Autoria Própria.

Os efeitos dos fatores sobre a variável resposta extração de Si e suas condições de melhor ajuste são apresentados no Apêndice J, considerando se a condição “menor é melhor”, pois se espera que a extração de Si nos testes de dissolução de serpentinitos seja reduzida.

Na Figura 35 encontra-se as condições de melhor ajuste para a extração dos metais. Sabendo que as combinações dos fatores com os níveis que apresentam a maior significância são aquelas que possuem valores superiores ao valor da média global, considerando uma condição “maior é melhor”.

Assim sendo, para uma maior extração dos elementos Mg, Ca e Fe, são apresentados nas condições de melhor ajuste apresentadas na Tabela 37 e na Tabela 38.

Figura 36. Efeitos sobre cada fator sobre a média global: SERP-MG (a) Mg; (b) Fe; (c) Ca; SERP-GO2 (d) Mg; (e) Fe; (f) Ca.



Fonte: Autoria Própria.

Tabela 37. Melhor condição de extração de Mg.

Melhor Condição	A T	B C <sub>HCl</sub>	C $\phi$	D V <sub>HCl</sub>	T [°C]	C <sub>HCl</sub> [M]	$\phi$ [ $\mu$ m]	V <sub>HCl</sub>	Y <sub>Mg</sub> (% média)
SERP-MG									
n.a	3	2	1	2	70	2	69	2E	-
8	3	2	1	3	70	2	69	4E	28,5
n.a	3	3	1	2	70	4	69	2E	-
n.a	3	3	1	3	70	4	69	4E	-
SERP-GO2									
n.a	3	3	1	2	70	4	69	2E	-

Fonte: Autoria própria.

n.a.: não avaliado na matriz experimental

Tabela 38. Melhores condições de extração de Fe.

Melhor Condição	A T	B C <sub>HCl</sub>	C $\phi$	D V <sub>HCl</sub>	T [°C]	C <sub>HCl</sub> [M]	$\phi$ [ $\mu$ m]	V <sub>HCl</sub>	Y <sub>Fe</sub> (% média)
SERP-MG									
n.a	3	2	1	2	70	2	69	2E	-
8	3	2	1	3	70	2	69	4E	25,9
n.a	3	3	1	2	70	4	69	2E	-
n.a	3	3	1	3	70	4	69	4E	-
SERP-GO2									
n.a	3	3	1	1	70	4	69	E	-
9	3	3	2	1	70	4	328	E	71,5

Fonte: Autoria própria.

n.a.: não avaliado na matriz experimental

Conforme as condições de melhor ajuste para a extração dos metais Mg e Fe, considera-se as condições experimentais abordadas na matriz experimental utilizada:

- A3B2C1D3 para extração de Mg do SERP-MG, condição abordada na matriz como teste 8, com maior porcentagem de extração média de 28,5%;
- A3B2C1D3 para extração de Fe do SERP-MG, condição abordada na matriz como o teste 8, com maior porcentagem de extração média de 25,9%;
- A3B3C2D1 para extração de Fe do SERP-GO2, condição abordada na matriz como o teste 9, com maior porcentagem de extração média de 71,5%;

A condição A2B1C3D3 para extração de Ca do SERP-MG é condição abordada na matriz como teste 4, com maior porcentagem de extração média de 53,7% (Apêndice J).

As outras condições de melhor ajuste necessitam de experimentos de comprovação.

Para a menor extração de Si nos dois serpentinitos, nenhuma condição experimental foi avaliada na matriz, porém, a condição experimental C1 (granulometria no nível baixo) referente à granulometria de 69  $\mu\text{m}$  faz parte das melhores condições tanto para as extrações de Mg, Fe e Ca (Figura 36) como para a menor extração de Si (Apêndice J). Assim, comprova-se que granulometrias menores fazem parte de condições de melhor ajuste para melhor extração dos metais Mg, Ca e Fe (TEIR et al, 2007a; ALVES et al., 2013)

Pela análise de variância (ANOVA) verifica-se qual o fator abordado na matriz experimental apresenta maior significância. Com a realização de réplicas experimentais é possível analisar a influência dos fatores sobre a razão sinal/ruído (S/N). O cálculo da razão sinal/ruído é apresentado na Tabela 39, para Mg, considerando que este é o elemento de maior porcentagem na matéria prima e de maior interesse.

Tabela 39. Matriz experimental, variáveis resposta e sinal/ruído para Mg nos testes finais.

Teste	Fatores				Variáveis resposta (Mg%)							
					SERP-MG				SERP-GO2			
	A	B	C	D	M1	M2	Média	S/N	M1	M2	Média	S/N
1	1	1	1	1	2	1	1,51	-3,60	17	16	16,37	-24,29
2	1	2	2	2	1	1	1,11	-1,12	15	15	14,50	-23,23
3	1	3	3	3	4	2	2,90	-9,96	16	18	16,83	-24,53
4	2	1	2	3	4	4	3,97	-11,97	35	31	32,45	-30,24
5	2	2	3	1	5	4	4,04	-12,21	31	39	34,41	-30,80
6	2	3	1	2	16	15	15,54	-23,84	52	64	57,30	-35,21
7	3	1	3	2	17	17	16,94	-24,58	61	65	62,23	-35,88
8	3	2	1	3	32	25	28,52	-29,17	76	77	75,51	-37,56
9	3	3	2	1	30	22	26,20	-28,46	71	68	68,69	-36,74

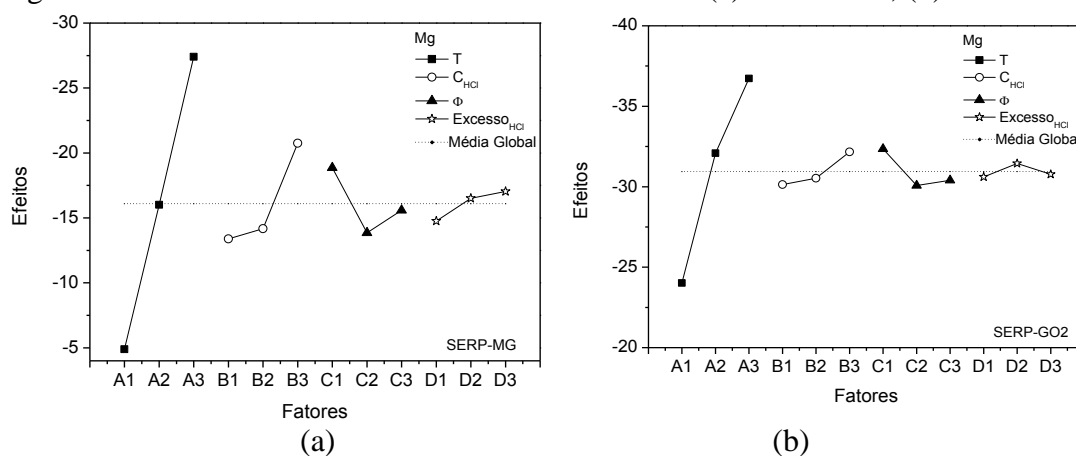
Fonte: Autoria Própria.

A partir dos valores de S/N, a Figura 37 apresenta o gráfico das condições de melhor ajuste sobre a razão sinal/ruído da variável resposta extração de Mg considerando os dois serpentinitos.

Conforme as condições de melhor ajuste para a extração de Mg considerando a razão sinal/ruído, obtém-se as condições apresentadas na Tabela 40. Comparando as condições de melhor ajuste sobre a média e sobre a razão S/N, a condição A3B3C1D2 é encontrada para os serpentinitos avaliados sobre as duas condições, e para o SERP-MG a condição A3B3C1D3 também é considerada condição de melhor ajuste sobre a razão S/N e sobre a média.



Figura 37. Efeitos sobre cada fator sobre o sinal/ruído: (a) SERP-MG; (b) SERP-GO2.



Fonte: Autoria Própria.

Tabela 40. Melhor condição de extração de Mg (S/N).

Melhor Condição	A T	B C <sub>HCl</sub>	C $\phi$	D V <sub>HCl</sub>	T [°C]	C <sub>HCl</sub> [M]	$\phi$ [ $\mu$ m]	V <sub>HCl</sub>	Y <sub>Mg</sub> (% média)
SERP-MG									
n.a	3	3	1	2	70	4	69	2E	-
n.a	3	3	1	3	70	4	69	4E	-
SERP-GO2									
6	2	3	1	2	50	4	69	2E	57
n.a	3	3	1	2	70	4	69	2E	-

Fonte: Autoria própria.

n.a.: não avaliado na matriz experimental

A partir da Tabela 41 até a Tabela 44 apresentam-se as tabelas ANOVA para as médias e razão sinal/ruído da extração de Mg, sendo, SQF a soma quadrática dos fatores; GL: o grau de liberdade; SMQ a soma média quadrática e F: Teste F. Nota-se que o SQ<sub>erro</sub> é igual a zero para todas as ANOVAS, assim assume-se a coluna D como erro experimental, pois apresenta o menor valor de SQ.

O F crítico é encontrado na tabela de pontos de percentagem de distribuição F, 5% (BARROS NETO; SCARMINIO; ROY EDWARD BRUNS, 2010) considerando significância de 95,5%, com caso grau de liberdade e grau de liberdade do erro (n-1) igual a 2. Assim o F<sub>0,05;2;2</sub> crítico é igual a 19. Os fatores que apresentam significância possuem o F calculado maior que o F crítico.

Tabela 41. Análise de variância (ANOVA) sobre a média para extração de Mg SERP-MG.

Fontes de Variação		GL	SMQ	F
STQ	944,9			
SQA	779,3	2,0	389,6	354,473
SQB	82,4	2,0	41,2	37,477
SQC	81,0	2,0	40,5	36,853
SQD	2,2	2,0	1,1	
SQs	944,9			
SQerro	0,0	0,0	0,0	0
SQerro	2,2	2,0	1,1	

Fonte: Autoria Própria.

Tabela 42. Análise de variância (ANOVA) para razão sinal/ruído da extração de Mg SERP-MG.

Fontes de Variação		GL	SMQ	F
STQ	905,7			
SQA	759,9	2,0	379,9	88,988
SQB	98,2	2,0	49,11	11,502
SQC	39,1	2,0	19,5	4,575
SQD	8,5	2,0	4,27	
SQs	905,7			
SQerro	0,0	0,0	0	0
SQerro	8,5	2,0	4,27	

Fonte: Autoria Própria.

Tabela 43. Análise de variância (ANOVA) sobre a média para extração de Mg SERP-GO2.

Fontes de Variação		GL	SMQ	F
STQ	4673,6			
SQA	4200,6	2,0	2100,3	113,729
SQB	169,6	2,0	84,8	4,592
SQC	267,2	2,0	133,6	7,234
SQD	36,2	2,0	18,1	0
SQs	4673,6			
SQerro				
SQerro	36,2	2,0	18,1	

Fonte: Autoria Própria.

Tabela 44. Análise de variância (ANOVA) para razão sinal/ruído da extração de Mg SERP-GO2.

Fontes de Variação		GL	SMQ	F
STQ	265,4			
SQA	248,2	2,0	124,1	213,568
SQB	6,9	2,0	3,4	5,942
SQC	9,1	2,0	4,5	7,852
SQD	1,2	2,0	0,6	0
SQs	265,4			
SQerro				
SQerro	0,0	0,0	0	0

Fonte: Autoria Própria.

A análise de variância nos permite constatar que no processo de dissolução dos serpentinitos considerando a amostra SERP-MG os fatores A (Temperatura), B (Concentração do ácido) e C (granulometria) apresentam significância para a extração de Mg, e apenas o fator A (temperatura) apresenta significância na razão sinal/ruído. Para a amostra SERP-GO2 o fator A (Temperatura) é o mais influente tanto na média das respostas como na razão sinal/ruído. Assim, para a melhor extração de Mg nos serpentinitos o fator A deve ser ajustada no nível alto com temperatura de 70 °C.

### 4.2.3 Avaliação dos Resíduos Obtidos na Dissolução – Ensaio Finais

Uma vez obtidos os resíduos finais (RF), estes foram encaminhados para análise térmica (TA). Aproximadamente 55 mg de cada resíduo foi pesada e colocada num cadinho de alumina, sendo que as condições experimentais foram aquelas apresentadas na metodologia. (3.5.6).

Para os resíduos dos testes finais utilizando o SERP-MG, realizou-se a mesma comparação com a amostra *in natura* (Figura 38), com ênfase na comparação com o resíduo do teste que obteve a maior porcentagem de extração, tanto nos ensaios preliminares quanto nos ensaios finais.

Observa-se que comparando a TG/DTG das amostras, o ensaio RF80, a partir da temperatura 600°C até por volta de 800°C apresenta picos menores que a amostra *in natura*,

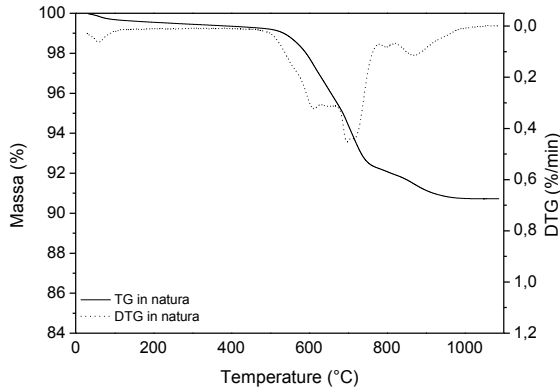
lembrando que essa faixa de temperatura é relacionada a desidroxilação dos minerais do grupo serpentina. Assim, a análise térmica do resíduo contribui para classificar o RF80 como o melhor teste, pois relaciona-se uma menor porcentagem de serpentina contida no resíduo e conseqüentemente uma melhor extração. A partir da temperatura de 800°C a amostra RF91 apresenta um pico maior que a amostra *in natura*, essa faixa de temperatura é relacionada com o mineral talco contido nas amostras de SERP-MG.

Os picos maiores representam uma maior decomposição do material naquela faixa de temperatura, entretanto, os picos maiores apresentados na amostra RF80 podem estar ligados ao fato que antes dos testes de dissolução, o mineral com estrutura complexa possui uma degradação mais dificultada e agora este estaria mais exposto após a ativação ácida, facilitando o processo de degradação de uma maior parte do material contido na amostra e intensificando o pico na faixa de temperatura de degradação do mineral.

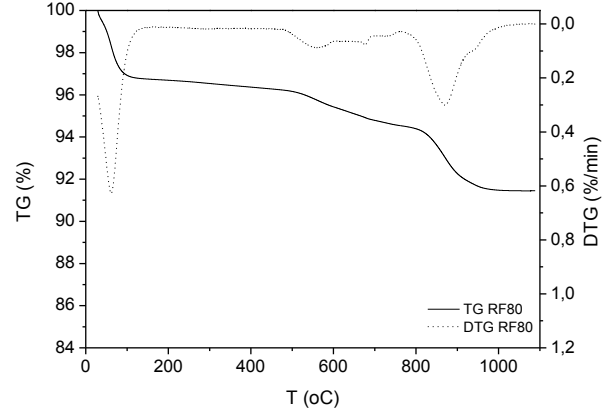
A Figura 39a e a Figura 39b apresentam todas as TG e DTG de todos os resíduos dos testes finais. Comparando as TG os testes RF80 e RF91, elas apresentam uma menor perda de massa na faixa da desidroxilação do grupo serpentina, entre 600 – 800°C, assim, possivelmente são os testes que apresentam menor porcentagem de serpentina depois da dissolução ácida.

As DTG de todos os testes, comparado com a do material *in natura* (Figura 40), apresentam na faixa de 600-800°C picos menores que o SERP-MG (Figura 38), e a partir de 800°C são apresentados uma intensificação dos picos, referentes ao mineral talco, que possivelmente consegue ser degradado mais facilmente após a dissolução. Conforme aumenta o número do teste essa diferenciação nas faixas de temperatura é mais contrastante (Figura 40).

Figura 38. TG/DTG SERP-MG: (a) amostra *in natura*; (b) RF80.



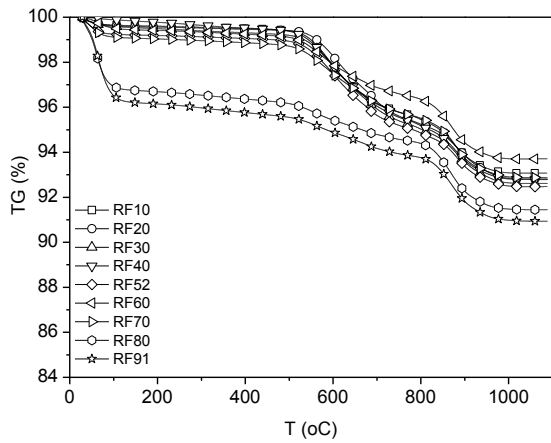
(a) Amostra *in natura*.



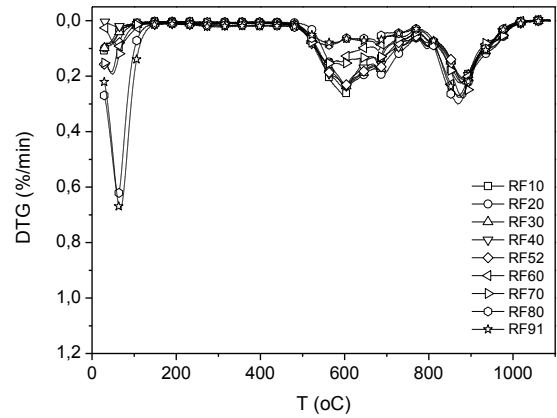
(b) RF80

Fonte: Autoria Própria.

Figura 39. SERP-MG: (a) TG resíduos; (b) DTG resíduos.



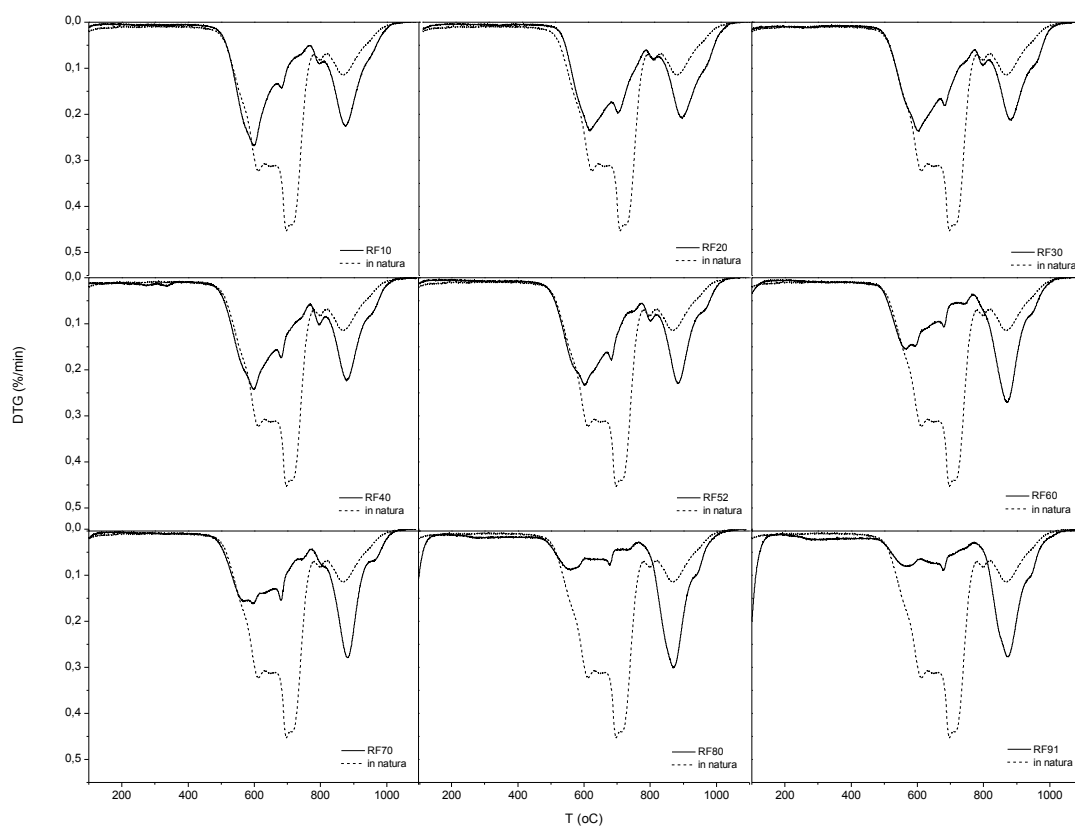
(a) TG resíduos.



(b) DTG resíduos.

Fonte: Autoria Própria.

Figura 40. TG/DTG de todos os resíduos SERP-MG.



Fonte: Autoria Própria.

A Tabela 45 apresenta as perdas de massa nas faixas de 450-800°C e 800-1100°C, para a amostra *in natura* e para todos os resíduos dos testes finais.

Tabela 45. Tabela de decomposição térmica dos resíduos SERP-MG.

Teste	Perda de Massa (%)			Diferencial OH (%)		
	(450 – 800) (°C)	(800 - 1100) (°C)	Total	Diferença	% Total	(450 – 800) (°C)
<i>In natura</i>	7,21	1,36	8,57	-	-	-
RF10	4,01	2,37	6,38	2,19	25,6	44,4
RF20	4,19	2,43	6,62	1,95	22,8	41,9
RF30	4,24	2,41	6,65	1,92	22,4	41,2
RF40	4,28	2,37	6,65	1,92	22,4	40,6
RF51	4,16	2,37	6,53	2,04	23,8	42,3
RF60	2,81	2,61	5,42	3,15	36,8	61,0
RF70	3,31	2,62	5,93	2,64	30,8	54,1
RF80	1,89	2,93	4,82	3,75	43,8	73,8
RF91	1,9	2,82	4,72	3,85	44,9	73,6

Fonte: Autoria própria.

Calculado essa perda total e desconsiderando a perda de massa relacionada a umidade, é apresentado a diferença da perda de massa e a porcentagem que ela representa referente a todos os resíduos comparados com a amostra *in natura*.

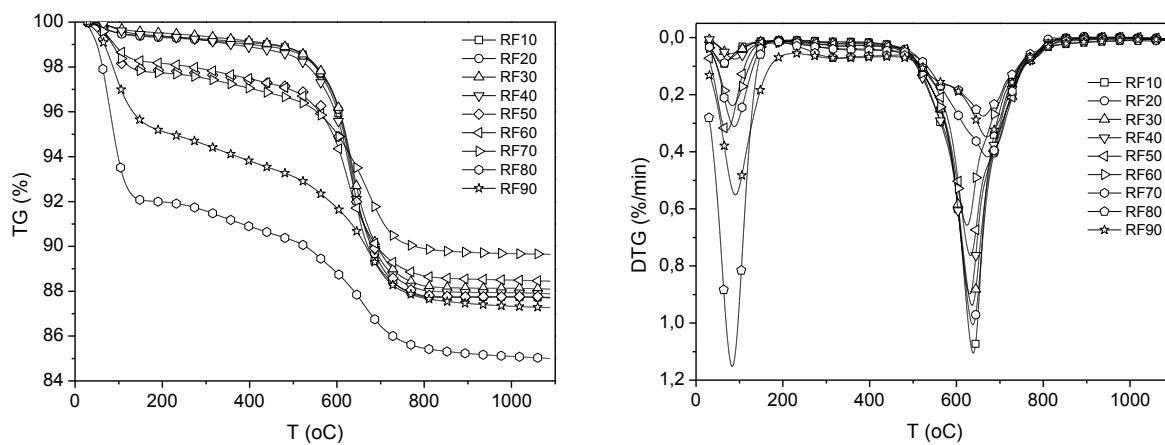
A porcentagem de perda na somente na faixa de 450 – 800°C é também calculada e representa a desidroxilação do material, ou seja, a liberação de OH. Observa-se que o RF80 e RF91 foram os resíduos que apresentaram maior diferença entre a amostra *in natura*.

A Figura 41 apresenta a TG e DTG de todos os resíduos da dissolução do SERP-GO2. A curva TG do RF80 apresenta uma menor perda de massa na região nas faixas de temperatura de 450-800°C. Nas curvas DTG comparadas com as curvas do material *in natura* (Figura 42) o pico entre a temperatura nas faixas de 450-800°C apresenta diferença de intensidade conforme os resíduos. Observa-se que no material *in natura* é observa-se somente um pico intensificado, entretanto, nos resíduos alguns picos estão mais próximos da temperatura de 450°C e outros da temperatura de 800°C, isto poderia representar a existência de mais de um material do grupo crisotila na amostra.

Após a dissolução em alguns resíduos a decomposição ocorreu de forma diferente nesses materiais. Sabendo que a decomposição dos materiais do grupo serpentina acontecem na faixa de temperatura de 600 > 700°C e que na faixa de 600 até 700°C primeiramente ocorre a desidroxilação da clinocrisotila e posteriormente da lizardita, possivelmente até o teste RF60 ainda estava contido uma grande porcentagem de clinoclisotila, entretanto a partir do RF70 o pico de desidroxilação era direcionado mais para temperaturas maiores , o que poderia representar a quantidade de lizardita que ainda estava contido nos experimentos e foi diminuída nos testes RF80 e RF90. Possivelmente nos testes RF70, RF80 e RF90 a clinoclisotila sofreu um maior processo de extração na etapa de dissolução que nos outros testes (Figura 42). Destaca-se que nas análises de Difração de Raios-X na amostra SERP-GO2 foram encontradas somente a clinoclisotila e a lizardita.

A Figura 43 apresenta um comparativo da TG e DTG do material *in natura* e do teste RF80. Observa-se que na faixa de temperatura que compreende a decomposição do grupo serpentina (600 > 700°C) o pico de decomposição é bem menos proeminente. Na Tabela 46 é calculada a porcentagem de perda na somente na faixa de 450 – 800 °C que representa a liberação de OH. Observa-se que o RF80 foi o resíduo que apresentou maior diferença entre a amostra *in natura*.

Figura 41. SERP-GO2: (a) TG resíduos; (b) DTG resíduos.

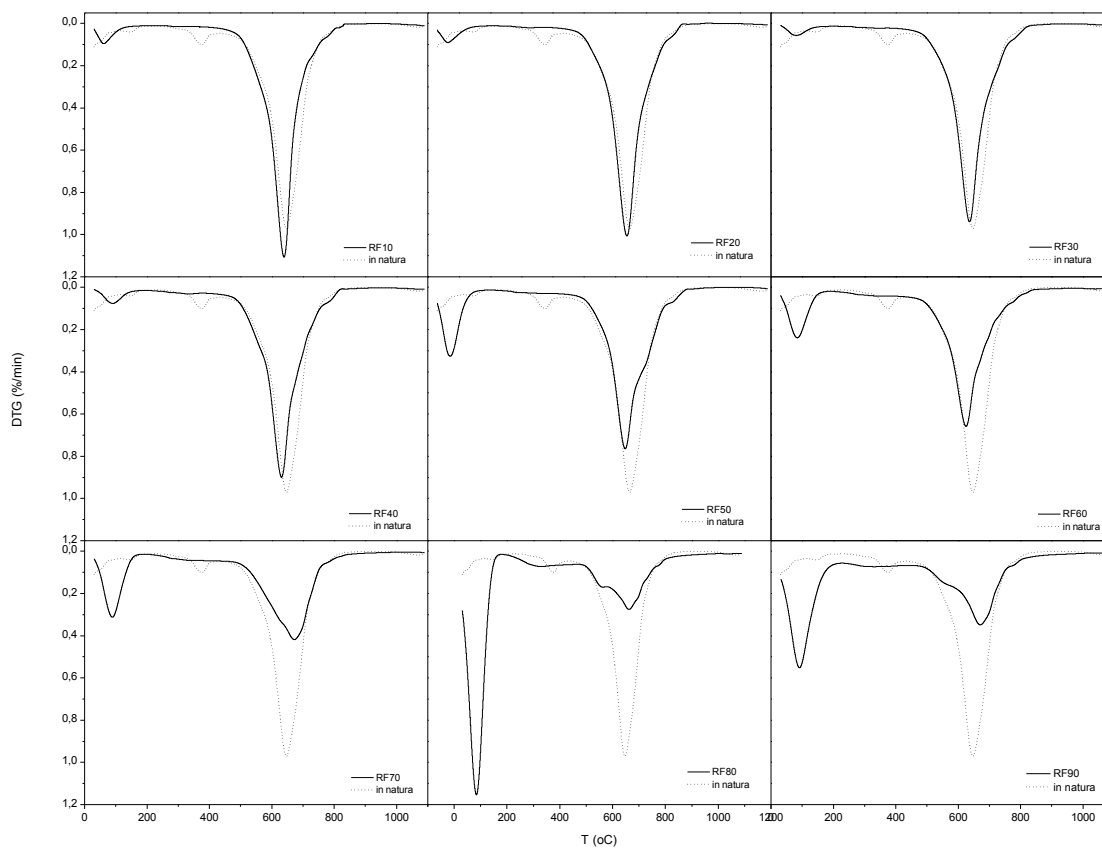


(a) TG resíduos.

(b) DTG resíduos.

Fonte: Autoria própria.

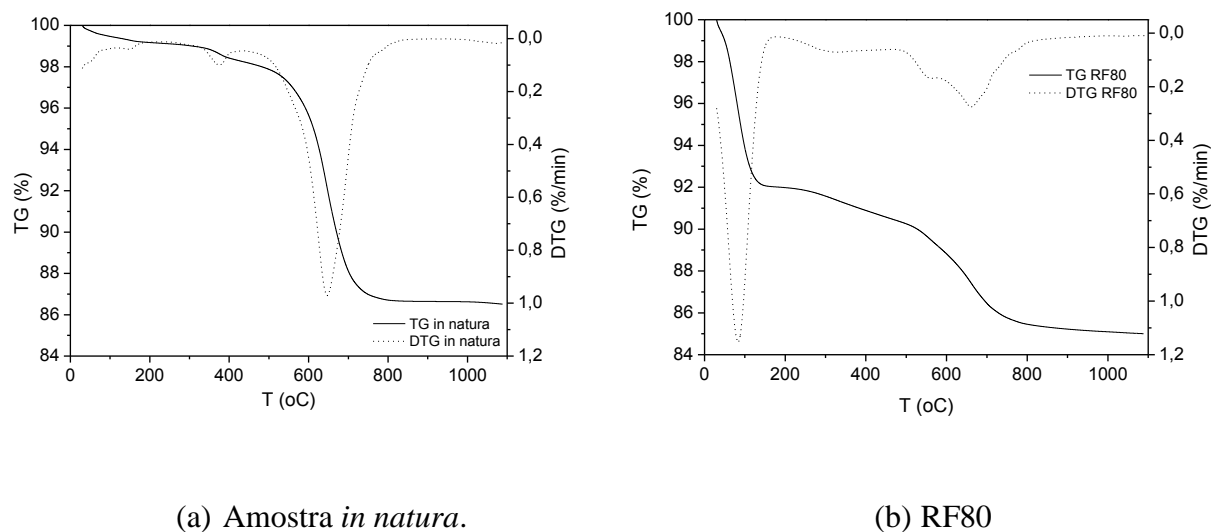
Figura 42. TG/DTG de todos os resíduos SERP-GO2.



Fonte: Autoria Própria.



Figura 43. TG/DTG SERP-GO2: (a) amostra in natura; (b) RF80.



Fonte: Autoria própria.

Tabela 46. Tabela de decomposição térmica dos resíduos SERP-GO2.

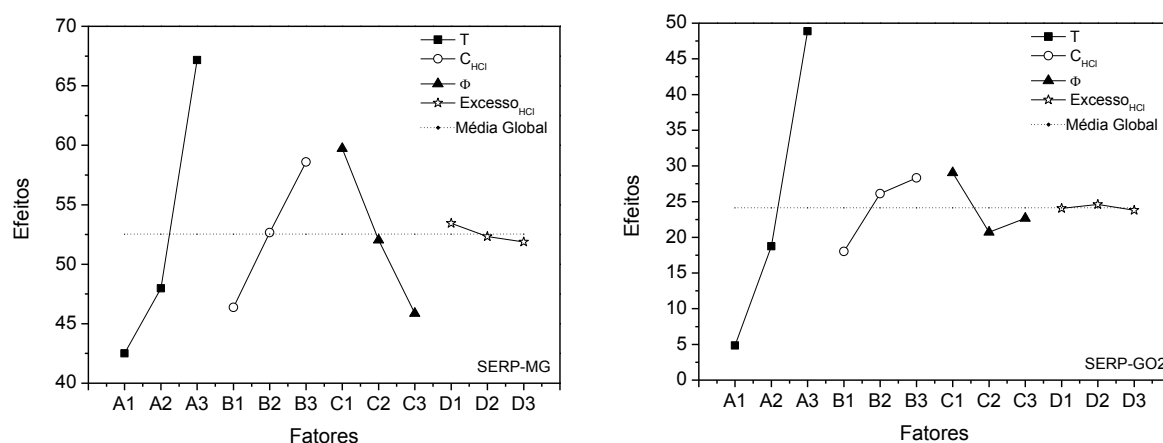
Teste	Perda de Massa (%)			Diferencial OH (%)		
	(450 – 800) (°C)	(800 - 1100) (°C)	Total	Diferença	% Total	(450 – 800) (°C)
<i>In natura</i>	11,44	0,20	11,64	-	-	-
RF10	11,04	0,10	11,14	0,50	4,27	3,50
RF20	11,00	0,02	11,02	0,61	5,26	3,85
RF30	10,62	0,14	10,76	0,87	7,52	7,17
RF40	10,43	0,14	10,57	1,06	9,14	8,83
RF50	9,25	0,10	9,35	2,29	19,64	19,15
RF60	8,21	0,23	8,43	3,20	27,51	28,25
RF70	6,67	0,25	6,92	4,72	40,56	41,70
RF80	5,11	0,45	5,56	6,08	52,24	55,36
RF90	5,78	0,42	6,20	5,44	46,75	49,52

Fonte: Autoria própria.

A Figura 44 apresenta os efeitos sobre cada fator sobre a média global considerando a perda de massa na primeira etapa (450 – 800°C) da decomposição dos resíduos (Tabela 45 e Tabela 46). Sabendo que as condições de melhor ajuste são consideradas utilizando os fatores e seus respectivos níveis que apresentam valores maiores que a média global, para o melhor resultado do processo de dissolução seria necessário considerar para os dois serpentinitos: o fator A (Temperatura) no nível alto; o B (Concentração de HCl) no nível intermediário ou alto; o C (Granulometria) no nível baixo. Para o fator D (Excesso de HCl) o resultado para os

dois serpentinitos se distingue, sendo que para SERP-MG esse fator pode ser usado no nível baixo e para SERP-GO2 deve-se utilizar no nível médio.

Figura 44. Efeitos sobre cada fator sobre a média global: (a) TG SERPMG; (b) TG SERP-GO2.



(a) SERP-MG.

(b) SERP-GO2.

Fonte: Autoria própria.

A Tabela 47 apresenta as condições de melhor ajuste considerando a análise dos resíduos dos serpentinitos. Entretanto nenhuma condição que seria favorável a melhor extração dos metais foi abordada na matriz experimental. Esses dados serão comparados posteriormente com os dados das análises de ICP da solução final (SF).

Tabela 47. Melhores condições experimentais considerando análises dos resíduos.

Melhor Condição	A	B	C	D	T	$C_{HCl}$	$\phi$	E
	T	$C_{HCl}$	$\phi$	$V_{HCl}$	[°C]	[M]	[ $\mu m$ ]	
SERP-MG								
n.a	3	2	1	1	70	2	0,069	E
n.a	3	3	1	1	70	4	0,069	E
SERP-GO2								
n.a	3	2	1	2	70	2	0,069	2E
n.a	3	3	1	2	70	4	0,069	2E

n.a= não analisada.

Fonte: Autoria própria.

Todas as TG e DTG de todos os resíduos do SERP-MG e do SERP-GO2 são apresentadas no Apêndice K e L, para uma melhor visualização das curvas.

## 5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

### 5.1 CONCLUSÕES FINAIS

Foram avaliadas quatro matérias primas para processo de captura de CO<sub>2</sub> por carbonatação mineral indireta. Dentre os metais de interesse para serem extraídos no processo de carbonatação por dissolução ácida, o Mg é o que apresenta a maior porcentagem nas amostras de serpentinito.

Os serpentinitos brasileiros precisariam de  $2,3 \pm 0,4$  t de matéria prima para cada tonelada de CO<sub>2</sub> sequestrado.

É recomendado o planejamento experimental utilizando o arranjo ortogonal L9, para avaliar as melhores condições experimentais do processo de dissolução ácida, de forma exploratória.

Para o SERP-MG a condição de melhor ajuste para extração de Mg nos testes preliminares é apresentada utilizando a temperatura igual a 70°C, concentração de HCl de 4 M e granulometria de 115,5 µm. A condição de melhor ajuste foi executada no experimento 9 obtendo a maior porcentagem de Mg e também do Fe iguais a 47% e 31%, respectivamente.

Os resultados das análises de fluorescência de raios-X são o que apresentam os dados mais relevantes para os cálculos de extração, por serem mais representativos.

As condições de melhor ajuste considerando o planejamento experimental utilizado, para a extração dos metais Mg e Fe nos testes finais são: A3B2C1D3 para extração de Mg do SERP-MG (teste 8 com 28,5%); A3B2C1D3 para extração de Fe do SERP-MG (teste 8 com 25,9%) e A3B3C2D1 para extração de Fe do SERP-GO2 (teste 9 com 71,5%).

A condição de melhor ajuste A3B3C1D2 para extração de Mg do SERP-GO2 não foi abordada na matriz experimental necessitando experimento de confirmação; porém, a melhor extração de Mg do SERP-GO2 ocorre no teste 8 com 75,5%.

A condição A2B1C3D3 para extração de Ca do SERP-MG é abordada na matriz como teste 4 e extração média igual a 54%.

Para a menor extração de Si nos dois serpentinitos, nenhuma condição experimental foi avaliada na matriz, porém, a condição experimental C1 (nível baixo) referente à granulometria menor faz parte das melhores condições de ajuste para menor extração de Si, Mg, Fe e Ca.

Na análise de variância do SERP-MG os fatores A (Temperatura), B (Concentração do ácido) e C (granulometria) apresentam significância para o processo de dissolução. Para o SERP-GO2 apenas o fator A (Temperatura) apresenta significância. Considerando a razão sinal/ruído apenas o fator A (Temperatura) apresentam significância para o processo. Assim, para a melhor extração de Mg nos serpentinitos o nível A deve ser ajustada no nível alto com temperatura de 70 °C.

Os resíduos dos dois serpentinitos que apresentaram a maior diferença entre a amostra *in natura* são o RF80 e o RF802, referente ao teste 8. Estes também foram o que mais resultaram em porcentagem de extração de Mg para os serpentinitos avaliados nos testes finais.

## 5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Sugere-se realizar as condições de melhor ajuste para a extração de Mg, Fe, Ca e Si para confirmar experimentalmente as combinações.
- Realizar análise de porosimetria das granulometrias utilizadas nos testes e relacionar com a extração no processo de dissolução.
- Realizar a planejamento experimental utilizando o método da superfície de resposta, para otimizar a extração de metais no processo de dissolução dos serpentinitos brasileiros.

## REFERÊNCIAS

- ALEXANDER, G.; MERCEDES MAROTO-VALER, M.; GAFAROVA-AKSOY, P. Evaluation of reaction variables in the dissolution of serpentine for mineral carbonation. **Fuel**, v. 86, n. 1-2, p. 273–281, 2007.
- ALVES, N. et al. Potencial uso de serpentinito no armazenamento mineral do CO<sub>2</sub>. **Quimica Nova**, v. 36, n. 6, p. 773–777, 2013.
- ALVES, N. S. M. DE S. **Serpentinito como alternativa para carbonatação mineral**. [s.l.] Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, 2011.
- ARCE, G. L. A. F. **ANÁLISE DE PROPOSTAS DE SEQUESTRO MINERAL DE CARBONO PARA USINAS TERMOLÉTRICAS NO BRASIL**. (Tese de Doutorado) Guaratinguetá: UNESP Univ Estadual Paulista, 2012.
- ÁVILA, I. **Um Estudo da Sorção de SO<sub>2</sub> por Calcário em Analisador Termogravimétrico e na Combustão de Carvão em Leito Fluidizado**. (Tese de Doutorado) São Carlos: Universidade de São Paulo (USP), 2008.
- AZDARPOUR, A. et al. A review on carbon dioxide mineral carbonation through pH-swing process. **Chemical Engineering Journal**, v. 279, p. 615–630, 2015.
- BARNES, V. E.; SHOCK, D. A.; CUNNINGHAM, W. A. **Utilization of Texas Serpentine - N. 5020**. Austin: The University of Texas, 1950.
- BARROS NETO, B. DE; SCARMINIO, I. S.; ROY EDWARD BRUNS. **Como Fazer Experimentos**. 4a. ed. Porto Alegre: Bookman, 2010.
- BEN. **Balanco energético nacional 2015 - Ano base 2014: Relatório Síntese**. Rio de Janeiro: Empresa de Pesquisa Energética – EPE: Ministério de Minas e Energia – MME, 2015.
- BLAMEY, J. et al. The calcium looping cycle for large-scale CO<sub>2</sub> capture. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 36, n. 2, p. 260–279, 2010.
- BOBICKI, E. R. et al. Carbon capture and storage using alkaline industrial wastes. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 38, n. 2, p. 302–320, 2012.
- BUTT, D. P. et al. The kinetics of binding carbon dioxide in magnesium carbonate. **23rd International Technical Conference on Coal Utilizations and Fuel Systems**, n. JULY,

1998.

CARMIGNANO, O. R. D. R. **Sustentabilidade Socioeconômica Ambiental**. Ouro Preto (Dissertação): Universidade Federal de Ouro Preto, 2014.

CHANG, E. E. et al. Performance evaluation for carbonation of steel-making slags in a slurry reactor. **Journal of Hazardous Materials**, v. 186, n. 1, p. 558–564, 2011.

DLUGOGORSKI, B. Z.; BALUCAN, R. D. Dehydroxylation of serpentine minerals: Implications for mineral carbonation. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 31, p. 353–367, 2014.

DNPM. **Anuário Mineral Brasileiro**. Brasília: Ministério das Minas e Energia, 2010.

DNPM. **Sumário Mineral**. Brasília: Ministério das Minas e Energia, 2014.

DONG, L.; GAO, S.; XU, G. NO reduction over biomass char in the combustion process. **Energy and Fuels**, v. 24, n. 1, p. 446–450, 2010.

DUNSMORE, H. E. A geological perspective on global warming and the possibility of carbon dioxide removal as calcium carbonate mineral. **Energy Conversion and Management**, v. 33, n. 5-8, p. 565–572, 1992.

FAGERLUND, J.; HIGHFIELD, J.; ZEVENHOVEN, R. Kinetics studies on wet and dry gas–solid carbonation of MgO and Mg(OH)<sub>2</sub> for CO<sub>2</sub> sequestration. **RSC Advances**, v. 2, n. 27, p. 10380, 2012.

FERREIRA-FILHO, O. B. **Crisotila: DNPM - Economia Mineral do Brasil**. [s.l.: s.n.].

FOUDA, M. F. R.; AMIN, R. E.-S.; ABD-ELZAHER, M. M. Extraction of magnesia from Egyptian serpentine ore via reaction with different acids. 2. Reaction with nitric and acetic acids. **The Chemical Society of Japan**, v. 69, n. 7, p. 1913–1916, 1996.

GEERLINGS, H.; ZEVENHOVEN, R. CO<sub>2</sub> mineralization-bridge between storage and utilization of CO<sub>2</sub>. **Annual review of chemical and biomolecular engineering**, v. 4, p. 103–17, 2013.

GOFF, F. et al. Evaluation of Ultramafic Deposites in Eastern United States and Puerto Rico as Sources of Magnesium of Carbon Dioxide Sequestration. p. 1–36, 2000.

HEMMATI, A. et al. Solid products characterization in a multi-step mineralization process. **Chemical Engineering Journal**, v. 252, p. 210–219, 2014a.

HEMMATI, A. et al. Process optimization for mineral carbonation in aqueous phase.

**International Journal of Mineral Processing**, v. 130, p. 20–27, 2014b.

HERZOG, H.; GOLOMB, D. Carbon Capture and Storage From Fossil Fuels and Biomass. **Climatic Change**, v. 379, n. 6562, p. 240–79, 2006.

HERZOG, H. J. New technologies could reduce carbon dioxide emissions to the atmosphere while still allowing the use of fossil fuels . 2001.

HOWARD, J. R. **Fluidized bed technology: principles and applications**. New York: Adam Hilger, 1989.

HUIJGEN, W. J. J.; COMANS, R. N. J. Carbon dioxide sequestration by mineral carbonation: Literature review update 2003-2004. n. ECN-C--05-022, p. 37, 2005.

IPCC. **Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage. Prepared by Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change** (L. A. Metz, B., Davidson, O., de Coninck, H.C., Loos, M., Meyer, Ed.). Cambridge: Cambridge University Press, 2005.

IPCC. **Climate Change 2013 - The Physical Science Basis**. Cambridge: Cambridge University Press, 2014.

LACKNER, K. S. et al. Carbon dioxide disposal in carbonate minerals. **Energy**, v. 20, n. 11, p. 1153–1170, jan. 1995.

LACKNER, K. S. Carbonate Chemistry for Sequestering Fossil Carbon. **Annual Review of Energy and the Environment**, v. 27, n. 1, p. 193–232, 2002.

LACKNER, K. S.; BUTT, D. P.; WENDT, C. H. Progress on binding CO<sub>2</sub> in mineral substrates. **Energy Conversion and Management**, v. 38, p. S259–S264, 1997.

LYNGFELT, A.; LECKNER, B.; MATTISSON, T. A uidized-bed combustion process with inherent CO<sub>2</sub> separation ; application of chemical-looping combustion. v. 56, p. 3101–3113, 2001.

MAROTO-VALER, M. M. et al. Activation of magnesium rich minerals as carbonation feedstock materials for CO<sub>2</sub> sequestration. **Fuel Processing Technology**, v. 86, n. 14-15, p. 1627–1645, 2005.

MCT. **Segunda Comunicação Nacional do Brasil à Convenção - Quadro das Nações Unidas sobre Mudança do Clima**. Brasília, 2010. Disponível em: <<http://www.mct.gov.br/clima>>

MELO, G. C. B. DE; CORTELETTI, R. C.; ZAIDAN, S. **APROVEITAMENTO DO REJEITO DA ROCHA SERPENTINITO**.In.: ICTR 2004 - Congresso Brasileiro de

Ciência e Tecnologia em Resíduos e Desenvolvimento Sustentável. **Anais...**Florianópolis: 2004

OLAJIRE, A. A. A review of mineral carbonation technology in sequestration of CO<sub>2</sub>. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 109, p. 1–29, 2013.

PARK, A. H. A.; FAN, L. S. CO<sub>2</sub> mineral sequestration: Physically activated dissolution of serpentine and pH swing process. **Chemical Engineering Science**, v. 59, n. 22-23, p. 5241–5247, 2004.

PARK, A.-H. A. **Carbon dioxide sequestration: chemical and physical activation f aqueous carbonation of Mg-bearing mineral and pH swing process**. [s.l.] The Ohio State University, 2005.

PBMC. **Base científica das mudanças climáticas: Volume 1 - Primeiro relatório de avaliação nacional**. Rio de Janeiro: COPPE. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2014.

PENNER, L. et al. Mineral carbonation: Energy costs of pretreatment options and insights gains from flow loop reaction studies. v. 5, 2004.

PINTO, P. C. DE C.; YOSHIDA, M. I.; CARMIGNANO, O. R. **Caracterização química da rocha serpentinito de Nova Lima/MG**. In.: 33a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. **Anais...**Águas de Lindóia: SBQ, 2010

QUEIROGA, N. C. M. DE et al. Rochas e Minerais Industriais - CETEM/2005 4. Amianto. p. 85–106, 2005.

REAY, D.; HOGAN, C. **Greenhouse gas** *The Encyclopedia of Earth*, 2012. Disponível em: <<http://www.eoearth.org/view/article/153147>>

ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. **Adsorption by powders and porous solids**. London: Academic Press: London, 1999.

SANNA, A et al. A review of mineral carbonation technologies to sequester CO<sub>2</sub>. **Chemical Society reviews**, v. 43, p. 8049–8080, 2014.

SEIFRITZ, W. CO<sub>2</sub> disposal by means of silicates. **Nature**, v. 345, p. 7, 1990.

SHIMIZU, T. et al. A TWIN FLUID-BED REACTOR FOR REMOVAL OF CO<sub>2</sub>. v. 77, n. January, 1999.

SILVA, P. C. DA. **CARBONATAÇÃO DE BASALTO PARA ARMAZENAMENTO DE CARBONO**. [s.l.] Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, 2009.



SING, K. S. W. et al. INTERNATIONAL UNION OF PURE COMMISSION ON COLLOID AND SURFACE CHEMISTRY INCLUDING CATALYSIS \* REPORTING PHYSISORPTION DATA FOR GAS / SOLID SYSTEMS with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. **Pure & Appl. Chem.**, v. 54, n. 11, p. 2201–2218, 1982.

SIPILÄ, J.; TEIR, S.; ZEVENHOVEN, R. Carbon dioxide sequestration by mineral carbonation Literature review update 2005–2007. **Report VT**, p. 52, 2008.

STEEL, K. M. et al. Conversion of CO<sub>2</sub> into mineral carbonates using a regenerable buffer to control solution pH. **Fuel**, v. 111, p. 40–47, 2013.

TAVARES, E. G. B. et al. **Potencial de Aplicação dos Serpentinóis como Insumo na Agricultura Sustentável**.In.: XVII Jornada de Iniciação Científica – CETEM. **Anais...**Rio de Janeiro: 2009

TEIR, S. et al. **Carbonation of minerals and industrial by-products for CO<sub>2</sub> sequestration**The 3rd International Green Energy Conference. **Anais...**Västeras, Sweden: 2007a

TEIR, S. et al. Production of magnesium carbonates from serpentinite for long-term storage of CO<sub>2</sub>. **International Journal of Mineral Processing**, v. 85, n. 1-3, p. 1–15, 2007b.

TEIR, S. et al. Dissolution of natural serpentinite in mineral and organic acids. **International Journal of Mineral Processing**, v. 83, n. 1-2, p. 36–46, 2007c.

TEIR, S. et al. Dissolution of steelmaking slags in acetic acid for precipitated calcium carbonate production. **Energy**, v. 32, n. 4, p. 528–539, 2007d.

TEIR, S. **Fixation of carbon dioxide by producing carbonates from minerals and steelmakingslags**. [s.l.] Helsinki University of Technology, 2008.

TEIR, S. et al. Fixation of carbon dioxide by producing hydromagnesite from serpentinite. **Applied Energy**, v. 86, n. 2, p. 214–218, 2009.

TEIXEIRA, A. M. S. et al. **Caracterização Da Rocha Serpentinó Para Aplicação Como Corretivo De Solos Ácidos**.In.: XXIII ENTMM. **Anais...**Gramado: 2009

THE BELLONA FOUNDATION. **Why CCS now**, 2009. Disponível em: <[http://bellona.org/assets/sites/6/Why\\_CCS\\_now.pdf](http://bellona.org/assets/sites/6/Why_CCS_now.pdf)>

TORRONTEGUI, M. D. Assessing the Mineral Carbonation Science and Technology MSc program in Chemical and Bioengineering. p. 51, 2010.

WANG, X.; MAROTO-VALER, M. M. Integration of CO<sub>2</sub> capture and mineral carbonation by using recyclable ammonium salts. **ChemSusChem**, v. 4, n. 9, p. 1291–1300, 2011.

ZEVENHOVEN, R.; ELONEVA, S.; TEIR, S. Chemical fixation of CO<sub>2</sub> in carbonates: Routes to valuable products and long-term storage. **Catalysis Today**, v. 115, n. 1-4, p. 73–79, 2006.

ZHANG, J. et al. Mg-Silicate Carbonation Based on an HCl- and NH<sub>3</sub>-Recyclable Process: Effect of Carbonation Temperature. **Chemical Engineering and Technology**, v. 35, n. 3, p. 525–531, 2012.

### **REFERÊNCIAS NÃO DISPONÍVEIS NA LITERATURA:**

Relatórios Técnicos referente aos Projetos Financiados pela FAPESP:

1. Processo 2011/19920-7 - Captura de dióxido de carbono por processo de carbonatação
2. Processo 13/21244-5: Estudo experimental do sequestro mineral de CO<sub>2</sub> por processos de balanço do pH.

## APÊNDICE A: Análise granulométrica e peneiramento

Neste apêndice são apresentados os procedimentos de análise granulométrica e peneiramento das amostras.

O SERP-GO1 e o SERP-MG passaram por processos de preparação. Cabe ser ressaltado que estes materiais foram fornecidos pelo grupo de pesquisa de captura de carbono FEG/UNESP, já nas granulometrias de 64; 115,5 e 256  $\mu\text{m}$ , conforme as faixas granulométricas definidas para os testes de dissolução ácida de acordo com a literatura (ALVES, 2011; TEIR, 2008),

A Tabela 48 apresenta o processo de peneiramento das amostras SERP-GO1 e SERP-MG.

Tabela 48. Peneiras utilizadas na preparação do serpentinito.

Ordem	Peneira ASTM	Abertura ( $\mu\text{m}$ )	Granulometria Média ( $\mu\text{m}$ )
1	50	300	>300
2	70	212	256,0
3	120	125	168,5
4	140	106	115,5
5	170	90	98,0
6	200	75	82,5
7	270	53	64,0
8	Fundo	-	< 53

Fonte: Grupo de Pesquisa de Captura de Carbono da FEG/UNESP.

Como o SERP-GO2 foi uma amostra fornecida posteriormente, aplicou-se uma nova metodologia para o processo de peneiramento. Diferenciando-se do primeiro em três características: (a) no primeiro peneiramento utilizou-se a peneira com abertura de 300.  $\mu\text{m}$  e posteriormente a peneira com abertura de 212  $\mu\text{m}$ , entretanto, essa não é a peneira subsequente, isso ocorreu pela indisponibilidade no momento da peneira com abertura igual à 250  $\mu\text{m}$ , que no peneiramento do SERP-GO2 pode ser utilizada; (b) como última granulometria média obteve-se 64  $\mu\text{m}$  no primeiro peneiramento; entretanto utilizou-se a peneira com abertura até 75  $\mu\text{m}$  para o SERP-GO2 no segundo peneiramento, a fim de testar a metodologia; (c) no peneiramento do SERP-GO2 utilizou-se uma peneira com abertura igual a 355  $\mu\text{m}$  para reter as granulometria muito maiores que as desejadas.

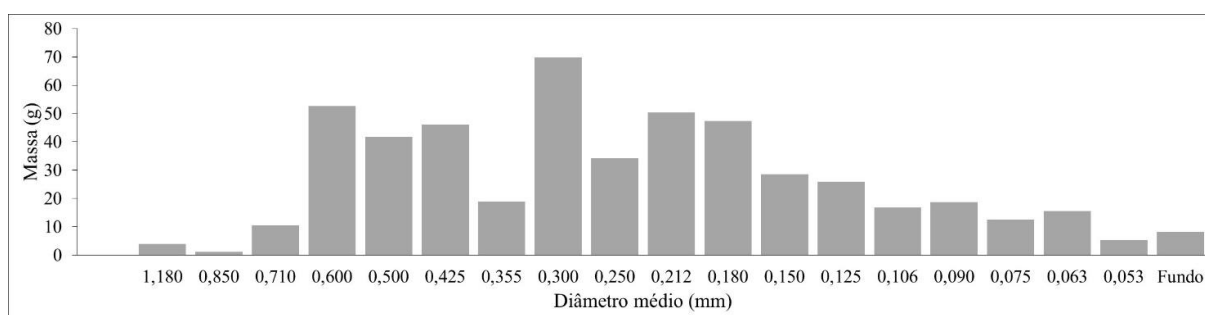
Após o SERP-GO2 ser recebido procedeu-se a realizar análise granulométrica e o peneiramento. Uma amostra de 5 kg foi retirada dos 20 kg fornecidos pela empresa SAMA.

Este material foi seco por 24 h em uma temperatura de  $105 \pm 2^\circ\text{C}$ , com a finalidade de não ter aglomeração do material nas peneiras, o que prejudicaria os processos de análise granulométrica e o peneiramento.

Primeiramente foi realizado um peneiramento com as peneiras consecutivas dispostas de maior a menor abertura, sendo que a primeira peneira com abertura de 1,180 mm e a última com abertura de 0,053 mm. Foram escolhidas essas peneiras, pois a amostra enviada pela empresa foi selecionada como uma amostra com granulometrias menores que 0,500 mm, entretanto, foi utilizado a abertura a partir da abertura 1,180 para reter algum material com granulometria maior. Utilizou-se massa inicial de 500 g.

Na Figura 45 apresenta-se a distribuição mássica do SERP-GO2, nota-se que a partir dos diâmetros antecedentes ao 0,710 mm obtiveram-se pouca quantidade de material retido, assim optou-se por realizar a análise granulométrica a partir do diâmetro médio de 0,710 mm.

Figura 45. Distribuição mássica do SERP-GO2.



Fonte: Autoria própria.

Após a definição da primeira peneira, fez-se a análise granulométrica das amostras, conforme as escolhas das próximas peneiras descrita na metodologia. Para a análise granulométrica calculou-se o fator de tabelamento ( $0,710 \text{ mm}/7 \text{ peneiras}$ ) igual a 0,101 mm. A escolha das peneiras adequadas foi realizada com a Tabela 49 e o fator de tabelamento.

Tabela 49. Planilha para escolha das peneiras adequadas.

Maior índice da Peneira (mm): 0,710		Número de Peneiras: 7							Fator de tabelamento: 0,101								
Diâmetro (mm)		0,053	0,063	0,075	0,090	0,106	0,125	0,150	0,180	0,212	0,250	0,300	0,355	0,425	0,500	0,600	0,710
0,053	0	0,01	0,022	0,037	0,053	0,072	0,097	0,127	0,159	0,197	0,247	0,302	0,372	0,447	0,547	0,657	
0,063	-	0	0,012	0,027	0,043	0,062	0,087	0,117	0,149	0,187	0,237	0,292	0,362	0,437	0,537	0,647	
0,075	-	-	0	0,015	0,031	0,05	0,075	0,105	0,137	0,175	0,225	0,28	0,35	0,425	0,525	0,635	
0,090	-	-	-	0	0,016	0,035	0,06	0,09	0,122	0,16	0,21	0,265	0,335	0,41	0,51	0,62	
0,106	-	-	-	-	0	0,019	0,044	0,074	0,106	0,144	0,194	0,249	0,319	0,394	0,494	0,604	
0,125	-	-	-	-	-	0	0,025	0,055	0,087	0,125	0,175	0,23	0,3	0,375	0,475	0,585	
0,150	-	-	-	-	-	-	0	0,03	0,062	0,1	0,15	0,205	0,275	0,35	0,45	0,56	
0,180	-	-	-	-	-	-	-	0	0,032	0,07	0,12	0,175	0,245	0,32	0,42	0,53	
0,212	-	-	-	-	-	-	-	-	0	0,038	0,088	0,143	0,213	0,288	0,388	0,498	
0,250	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0	0,05	0,105	0,175	0,25	0,35	0,46	
0,300	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0	0,055	0,125	0,2	0,3	0,41	
0,355	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0	0,07	0,145	0,245	0,355	
0,425	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0	0,075	0,175	0,285	
0,500	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0	0,1	0,21	
0,600	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0	0,11	
0,710	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0	

Fonte: Autoria própria.

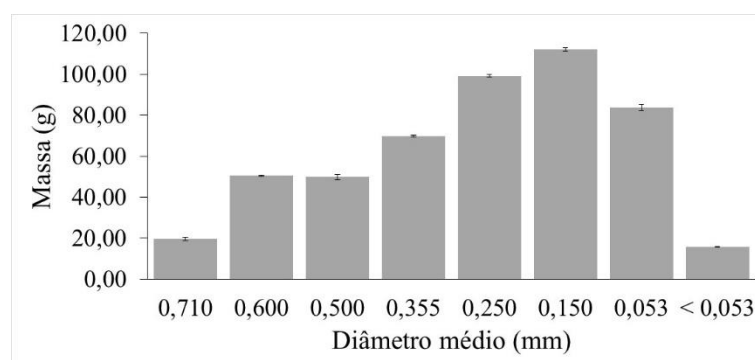
As peneiras escolhidas foram aquelas com abertura de: 0,710 - 0,600 - 0,500 - 0,355 - 0,250 - 0,150 e 0,053 mm. Uma vez escolhidas as peneiras procederam-se a realizar a análise granulométrica por triplicata, com massa inicial de  $500 \pm 0,8$  g. Com os dados das análises granulométricas apresentados na Tabela 50, obteve-se a distribuição mássica a qual é apresentada na Figura 46. Como pode ser observada na Figura 46, a maior quantidade de material encontra-se entre as granulometrias entre 0,250 e 0,053 mm

Tabela 50. Tabela com dados da análise granulométrica.

ASTM	Diâmetro Médio (mm)	Massa retida média (g)	Desvio padrão (g)
25	0,710	19,67	0,72
30	0,600	50,49	0,39
35	0,500	49,84	1,38
45	0,355	69,70	0,44
60	0,250	99,17	0,69
100	0,150	112,07	0,90
270	0,053	83,84	1,57
Fundo	< 0,53	15,82	0,20

Fonte: Autoria própria.

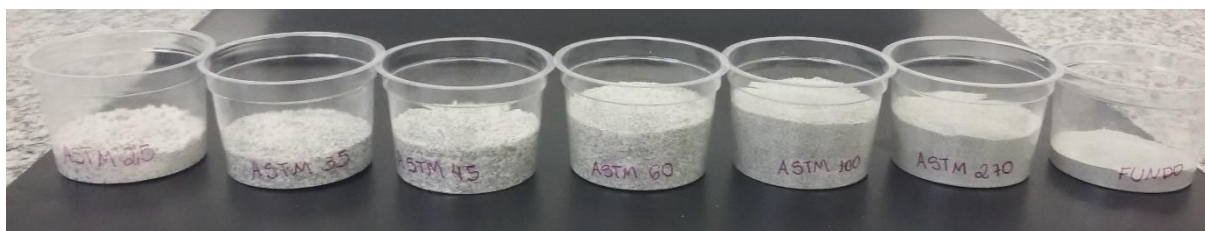
Figura 46. Distribuição mássica do SERP-GO2.



Fonte: Autoria própria.

A Figura 47 apresenta o material retido em cada uma das sete peneiras após a análise granulométrica do SERP-GO2.

Figura 47. Material retido em cada uma das sete peneiras após o processo de peneiramento do SER-GO2.



Fonte: Autoria própria.

Tabela 51. Determinação do diâmetro médio ( $d_m$ ) para SERP-GO2.

Nº das Peneiras	Abertura da peneira (mm)	Faixa Granulométrica (mm)	$M_i$ (g)	$d_i$ (mm)	$x_i$	$\frac{x_i}{d_i}$ ( $\text{mm}^{-1}$ )
1	0,710	Acima de 0,710	19,67	0,710	0,039	0,055
2	0,600	0,710-0,600	50,49	0,625	0,101	0,161
3	0,500	0,600-0,500	49,84	0,550	0,100	0,181
4	0,355	0,500-0,355	69,70	0,427	0,139	0,326
5	0,250	0,355-0,250	99,17	0,302	0,198	0,656
6	0,150	0,250-0,150	112,07	0,200	0,224	1,119
7	0,053	0,150-0,053	83,84	0,101	0,167	1,658
8	Fundo	Abaixo de 0,053	15,82	0,053	0,032	0,060
$\Sigma_{Total}$			500,60		$\Sigma(x_i/d_i)$	4,217

Fonte: Autoria própria.

Depois de obter a distribuição mássica procedeu-se a fazer o cálculo do diâmetro médio ( $d_m$ ). Para obter o diâmetro médio do SERP-GO2 a Tabela 51 foi construída, desta forma calculou-se o valor do  $\Sigma(x_i/d_i)$ , e obteve-se o diâmetro médio ( $d_m$ ) do SERP-GO2, sendo igual a 0,237 mm, conforme a equação 12.

As amostras de SERP-MG foram encaminhadas para análise granulométrica conforme a metodologia apresentada. Fez-se a análise granulométrica das amostras pré-estabelecidas como sendo as granulometrias de 64  $\mu\text{m}$ , 115,5  $\mu\text{m}$  e 256  $\mu\text{m}$ , conforme as escolhas das peneiras descrita na metodologia. Definiu-se a primeira peneira com diâmetro de abertura de 0,300 mm. Realizou-se a análise granulométrica a partir do diâmetro de abertura igual a 0,300 mm, pois se acredita que as granulometrias médias estabelecidas realmente eram menores que esse valor.

Obtendo-se um fator de tabelamento (0,300 mm/7 peneiras) igual a 0,043 mm, a tabela com as peneiras mais adequadas é apresentada na Tabela 52.

Tabela 52. Planilha para escolha das peneiras adequadas.

Maior índice da Peneira (mm): 0,300		Número de Peneiras: 7					Fator de tabelamento: 0,043				
Diâmetro (mm)											
	0,053	0,063	0,075	0,090	0,106	0,125	0,150	0,180	0,212	0,250	0,300
0,053	0	0,01	0,022	0,037	0,053	0,072	0,097	0,127	0,159	0,197	0,247
0,063	-	0	0,012	0,027	0,043	0,062	0,087	0,117	0,149	0,187	0,237
0,075	-	-	0	0,015	0,031	0,05	0,075	0,105	0,137	0,175	0,225
0,090	-	-	-	0	0,016	0,035	0,06	0,09	0,122	0,16	0,21
0,106	-	-	-	-	0	0,019	0,044	0,074	0,106	0,144	0,194
0,125	-	-	-	-	-	0	0,025	0,055	0,087	0,125	0,175
0,150	-	-	-	-	-	-	0	0,03	0,062	0,1	0,15
0,180	-	-	-	-	-	-	-	0	0,032	0,07	0,12
0,212	-	-	-	-	-	-	-	-	0	0,038	0,088
0,250	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0	0,05
0,300	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0

Fonte: Autoria própria.

Com as peneiras (0,300 – 0,250 - 0,212 – 0,180 – 0,125 - 0,90 e 53 mm) escolhidas, procedeu-se o a análise granulométrica para as amostras do SERP-MG. Os dados das massas retidas ( $M_i$ ) em cada peneira, assim como, a fração mássica ( $x_i$ ) e diâmetro médio ( $d_i$ ) são apresentados na Tabela 53, Tabela 54 e Tabela 55, as quais correspondem às amostras com granulometrias: 0,064 mm, 0,1155 mm e 0,256 mm, respectivamente. A massa inicial média foi de  $150 \pm 2$  g, por causa da quantidade pequena de material disponível de cada granulometria.

A construção destas tabelas forneceu o valor do  $\Sigma(x_i/d_i)$  para cada amostra de SERP-MG fornecida. Obteve-se o diâmetro médio ( $d_m$ ) do SERP-MG, sendo 0,253 mm, 0,233 mm e 0,230 mm, para as amostras com granulometrias supostas de 0,064, 0,1155 e 0,256 mm respectivamente.

Pode ser observado na Figura 48, Figura 49 e na Figura 50 que a maior quantidade mássica retida encontrasse na peneira com diâmetro entre 0,300 e 0,180 mm, corroborando assim os diâmetros médios obtidos (0,253, 0,233, 0,230 mm).



Tabela 53. Determinação do diâmetro médio ( $d_m$ ) para SERP-MG para amostra de 0,064 mm.

Nº das Peneiras	Abertura da peneira (mm)	Faixa Granulométrica (mm)	$M_i$ (g)	$d_i$ (mm)	$x_i$	$\frac{x_i}{d_i}$ (mm <sup>-1</sup> )
1	0,300	Acima de 0,300	21,00	0,300	0,140	0,468
2	0,250	0,300-0,250	30,80	0,275	0,206	0,749
3	0,212	0,250-0,212	11,10	0,231	0,074	0,321
4	0,180	0,212-0,180	26,00	0,196	0,174	0,887
5	0,125	0,180-0,125	25,80	0,153	0,172	1,131
6	0,090	0,125-0,090	17,10	0,513	0,114	0,223
7	0,053	0,090-0,053	16,00	0,715	0,107	0,150
8	Fundo	Abaixo de 0,053	1,80	0,530	0,012	0,023
$\Sigma_{Total}$			149,60		$\Sigma(x_i/d_i)$	3,951

Fonte: Autoria própria.

Tabela 54. Determinação do diâmetro médio ( $d_m$ ) para SERP-MG para amostra de 0,1155 mm.

Nº das Peneiras	Abertura da peneira (mm)	Faixa Granulométrica (mm)	$M_i$ (g)	$d_i$ (mm)	$x_i$	$\frac{x_i}{d_i}$ (mm <sup>-1</sup> )
1	0,300	Acima de 0,300	34,10	0,300	0,230	0,768
2	0,250	0,300-0,250	31,20	0,275	0,211	0,767
3	0,212	0,250-0,212	12,80	0,231	0,086	0,374
4	0,180	0,212-0,180	29,00	0,196	0,196	1,000
5	0,125	0,180-0,125	27,50	0,153	0,186	1,218
6	0,090	0,125-0,090	11,70	0,513	0,079	0,154
7	0,053	0,090-0,053	1,40	0,715	0,009	0,013
8	Fundo	Abaixo de 0,053	0,30	0,530	0,002	0,004
$\Sigma_{Total}$			148,00		$\Sigma(x_i/d_i)$	4,298

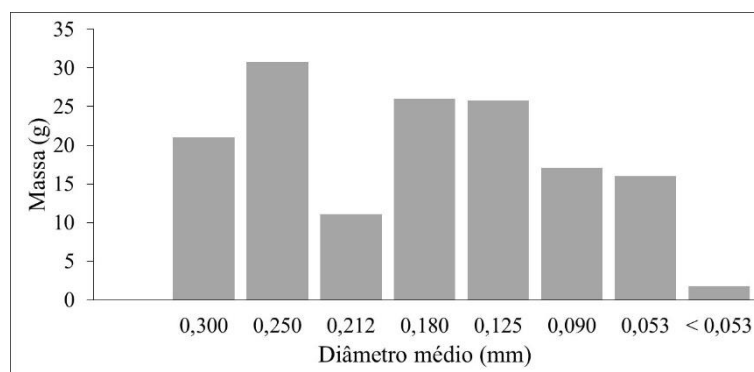
Fonte: Autoria própria.

Tabela 55. Determinação do diâmetro médio ( $d_m$ ) para SERP-MG para amostra de 0,256 mm.

Nº das Peneiras	Abertura da peneira (mm)	Faixa Granulométrica (mm)	$M_i$ (g)	$d_i$ (mm)	$x_i$	$\frac{x_i}{d_i}$ (mm <sup>-1</sup> )
1	0,300	Acima de 0,300	25,20	0,300	0,167	0,556
2	0,250	0,300-0,250	23,70	0,275	0,157	0,570
3	0,212	0,250-0,212	19,30	0,231	0,128	0,553
4	0,180	0,212-0,180	39,50	0,196	0,261	1,334
5	0,125	0,180-0,125	26,10	0,153	0,173	1,133
6	0,090	0,125-0,090	12,80	0,513	0,085	0,165
7	0,053	0,090-0,053	4,20	0,715	0,028	0,039
8	Fundo	Abaixo de 0,053	0,30	0,530	0,002	0,004
$\Sigma_{Total}$			151,10		$\Sigma(x_i/d_i)$	3,354

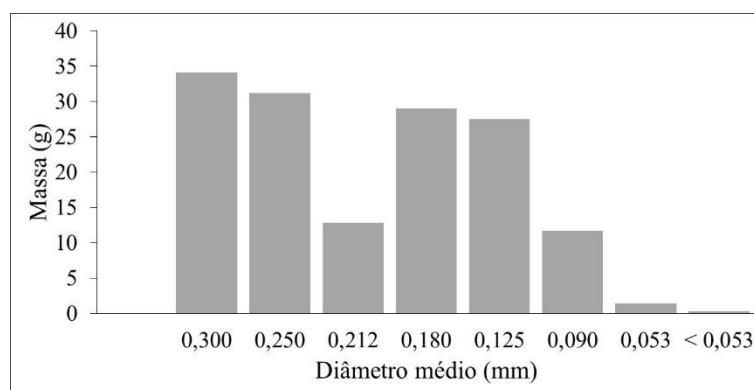
Fonte: Autoria própria.

Figura 48. Distribuição mássica da amostra de 0,064 mm.



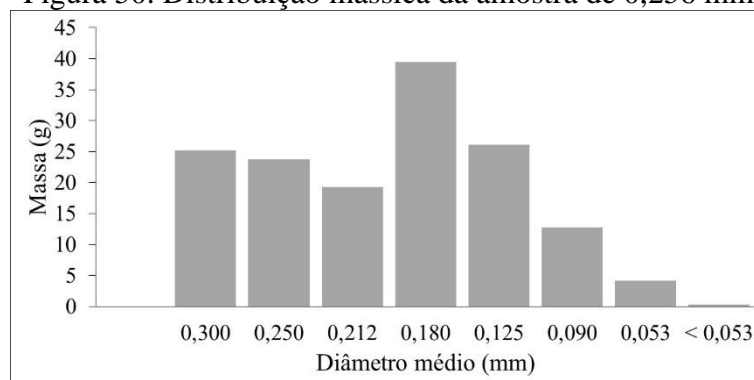
Fonte: Autoria própria.

Figura 49. Distribuição mássica da amostra de 0,1155 mm.



Fonte: Autoria própria.

Figura 50. Distribuição mássica da amostra de 0,256 mm



Fonte: Autoria própria.

Após os processos de análise granulométrica, partiu-se para o peneiramento da amostra SERP-MG e SERP-GO2 para os testes finais, escolheu-se um peneiramento para conseguir amostras com granulometrias médias de 0,069, 0,328 e 0,550 mm. Estas novas granulometrias foram escolhidas visando uma maior abrangência granulométrica para os testes de dissolução.

Para a obtenção de granulometrias maiores que 0,550  $\mu\text{m}$  para os dois serpentinitos, foi realizado o processo de peneiramento utilizando um único conjunto de 6 peneiras mais o fundo. A Tabela 56 e Tabela 57 apresentam os dados do peneiramento para a obtenção das granulometrias requeridas (0,069, 0,328 e 0,550 mm). Utilizou-se massa inicial de  $500 \pm 8$  g para os peneiramentos.

Tabela 56. Peneiramento para obtenção das granulometrias requeridas: SERP-MG.

Ordem	Peneira	Abertura	Granulometria	Massa retida
	ASTM	(mm)	Média (mm)	(g)
1	30	0,600	> 0,600	244,21
2	35	0,500	0,550	18,21
3	45	0,355	0,428	35,45
4	50	0,300	0,328	30,75
5	200	0,075	0,188	118,75
6	230	0,063	0,069	17,93
7	Fundo	< 0,063	< 0,063	26,32

Fonte: Autoria própria.

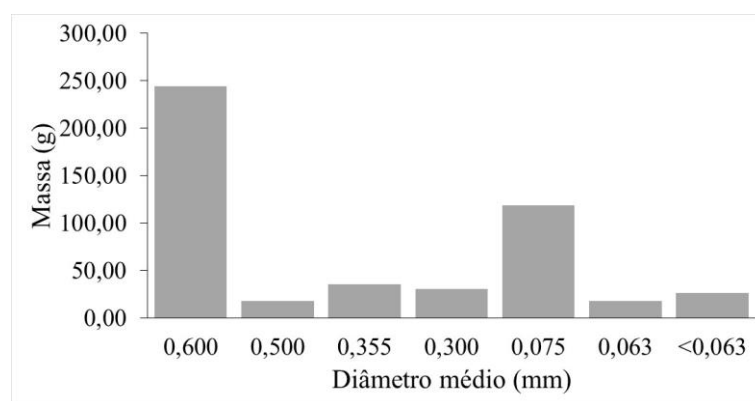
Tabela 57. Peneiramento para obtenção das granulometrias requeridas: SERP-GO2.

Ordem	Peneira	Abertura	Granulometria	Massa retida
	ASTM	(mm)	Média (mm)	(g)
1	30	0,600	> 0,600	91,33
2	35	0,500	0,550	30,00
3	45	0,355	0,428	76,95
4	50	0,300	0,328	59,84
5	200	0,075	0,188	215,58
6	230	0,063	0,069	15,98
7	Fundo	< 0,063	< 0,063	10,82

Fonte: Autoria própria.

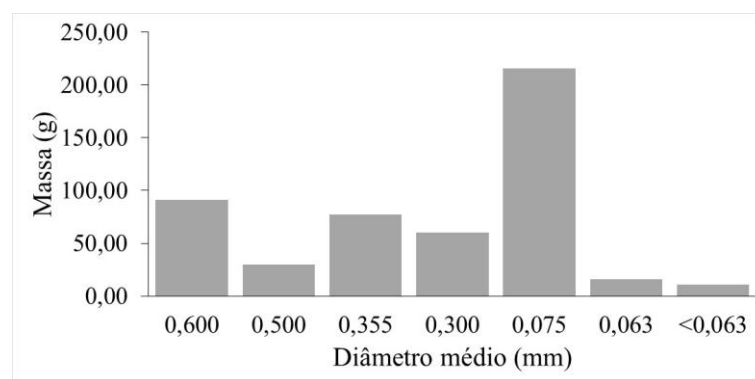
A Figura 51 e Figura 52 apresentam a distribuição mássica dos serpentinitos no peneiramento para obtenção das quantidades de material requeridas para os testes finais.

Figura 51. Distribuição mássica da amostra SERP-MG para os testes finais.



Fonte: Autoria propria.

Figura 52. Distribuição mássica da amostra SERP-GO2 para os testes finais.



Fonte: Autoria propria.

## APÊNDICE B: Cálculos para o Potencial de Carbonatação

Assume-se que a quantidade de Mg, Ca e Fe, dados em gramas, contidos em 100 g de matéria prima são totalmente convertidos em carbonatos. Fez-se então a determinação da quantidade de mols existente em 100 g de matéria prima.

A quantidade de mols dos elementos Mg, Ca e Fe é dada pela Equação [24], sendo m a quantidade de massa do elemento (g) e MM a massa molar do elemento (g/mol).

$$n = \frac{m}{MM} [\text{mol}] \quad [24]$$

Consideram-se as quantidades de Mg, Ca e Fe resultado das análises de fluorescência de raios-x (Tabela 14 e Tabela 15). Fez-se a conversão para quantidade de mols assumindo os valores de massa atômica apresentados na Tabela 58.

Tabela 58. Quantidade de Mg, Ca e Fe contido nos serpentinitos conforme análise de FRX.

Elemento	SERP-GO1	SERP-MG	SERP-GO2
<b>Mg</b>	26,13	18,47	24,38
<b>Fe</b>	3,04	2,85	3,21
<b>Ca</b>	0,07	1,19	1,62

Fonte: Autoria propria.

Tabela 59. Valores de massa atômica (g/mol).

<b>Mg</b>	<b>Ca</b>	<b>Fe</b>	<b>CO<sub>2</sub></b>
24,3	40,08	55,85	44

Fonte IUPAC (2015)

Após os cálculos da quantidade de mols de cada elemento contido nas matérias primas, obtêm-se os resultados apresentados na Tabela 60.

Tabela 60. Valores de massa atômica (g/mol).

Elemento	SERP-GO	SERP-MG	SERP-GO2
Mg	1,0752	0,7600	1,0032
Fe	0,0545	0,0510	0,0575
Ca	0,0018	0,0296	0,0404
$\Sigma$ (Mg, Ca e Fe)	1,13	0,84	1,10

Fonte: Autoria propria.

Para o cálculo do potencial teórico de carbonatação ( $R_{CO_2}$ ) utilizou-se a Equação [15]. Os resultados são apresentados no corpo do texto na Tabela 16.

## APÊNDICE C: Cálculos estequiométricos para determinação dos teores de Mg, Ca e Fe dos serpentinitos *in natura*.

### Cálculo da porcentagem de MgO

Para o cálculo da porcentagem de MgO, utilizou-se a massa molecular do Mg igual a 24 u., correspondente a 21,78 % (considerando 100 g de amostra). Portanto a porcentagem de MgO é igual a 36,30 g, já que sua massa molecular é igual a 40 u.

$$\begin{array}{lcl} 24 \text{ g} & \longrightarrow & 21,78 \% \\ 40 \text{ g} & \longrightarrow & x \text{ g de MgO} \end{array} \quad x = 36,30 \text{ g de MgO}$$

### Cálculo da porcentagem de CaO

Para o cálculo da porcentagem de CaO, utilizou-se a massa molecular do Ca igual a 40 u., correspondente a 0,16 %. Portanto a porcentagem de Ca é igual a 0,22 g, já que sua massa molecular é igual a 56 u.

$$\begin{array}{lcl} 40 \text{ g} & \longrightarrow & 0,16 \% \\ 56 \text{ g} & \longrightarrow & x \text{ g de CaO} \end{array} \quad x = 0,22 \text{ g de CaO}$$

### Cálculo da porcentagem de FeO

Para o cálculo da porcentagem de FeO, utilizou-se a massa molecular do Fe igual a 55,8 u., correspondente a 2,6 %. Portanto a porcentagem de FeO é igual a 3,34 g, já que sua massa molecular é igual a 71,8 u.

$$\begin{array}{lcl} 55,8 \text{ g} & \longrightarrow & 2,6 \% \\ 71,8 \text{ g} & \longrightarrow & x \text{ g de FeO} \end{array} \quad x = 3,34 \text{ g de FeO}$$

Assim, se tem a quantidade de óxidos em massa.

### Cálculo da porcentagem de MgO em mol

Para o cálculo da porcentagem de MgO, utilizou-se a massa molecular do MgO igual a 40 u., correspondente a 36,30 g de MgO. Portanto a porcentagem de MgO em mol é igual a 0,907 mols.

$$\begin{array}{lcl}
 40 \text{ g} & \longrightarrow & 1 \text{ mol} \\
 36,30 \text{ g} & \longrightarrow & x \text{ mols de MgO} \quad x = 0,907 \text{ mols de MgO}
 \end{array}$$

Os mesmos cálculos de quantidade em mols foram feitos para Ca e Fe. A Tabela 61 apresenta a massa em gramas e a quantidade em mols dos óxidos calculados.

Tabela 61. Valores dos óxidos.

	Grama	Mol
MgO	36,30	0,907
CaO	0,22	0,004
FeO	3,35	0,046

Fonte: Autoria própria.



## APÊNDICE D: Cálculos estequiométricos para determinação da massa de serpentinito e volume de HCl

Para os cálculos de massa do serpentinito e volume de HCl referente as exigências estequiométricas utilizadas nos ensaios preliminares com o SERP-MG, considera-se as seguintes equações:

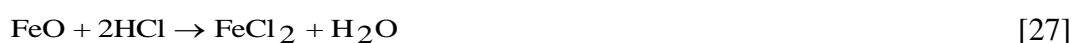
Para o cálculo do volume de HCl para Mg utiliza-se a [25].



Para o cálculo do volume de HCl para o Ca utiliza-se a Equação [26].



Para o cálculo do volume de HCl para o Fe utiliza-se a Equação [27].



Como apresentado pelas equações [25], [26] e [27], os óxidos necessitam de 2 mol de HCl cada. Porém, a quantidade em mols calculada pela quantidade de óxidos do serpentinito analisado (Tabela 61) multiplicada pelo valor de 2 mol querente pela reação, faz com que o serpentinito necessite de 1,92 mol de HCl.

Como é utilizado três diferentes concentrações molares (1 M, 2 M e 4 M), os volumes utilizados para a reação de dissolução ácida são determinados pela Equação [28].

$$[M] = \frac{n \left[ \frac{\text{mol}}{\text{L}} \right]}{V} \quad [28]$$

Considerando que a concentração molar (Molaridade) é igual a divisão do número de mols  $n$  (Equação [24]) pelo volume da solução em litros  $V$ .

A Tabela 62 apresenta a exigência estequiométrica de HCl em volume e as massas de serpentinito para os testes preliminares de dissolução. A segunda coluna da tabela apresenta os valores encontrados conforme a Equação [28], depois é apresentado os valores da massa do serpentinito considerada para os cálculos, o valor volumétrico de HCl fixado para os testes, a proporção massa/volume estequiométrica e a quantidade de massa requerida pelos cálculos, conforme o volume de HCl fixado.

Tabela 62. Exigência estequiométrica de HCl em volume e massa do serpentinito para a dissolução ácida.

[M]	$V_{HCl}$ (L)	$M_{serp}$ (g)	$V_{HCl}$ (fixo) ml	Proporção (massa/volume)	$M_{serp}$ (g) Estequiométrica
1	1,91	100	180	52,19	9,4
2	0,96	100	180	104,37	18,8
4	0,48	100	180	208,75	37,6

Fonte: Autoria Própria.

A Tabela 63 apresenta o planejamento experimental utilizado e já descrito no trabalho, considerando o volume de HCl e a massa de serpentinito utilizados em cada teste, considerando cada concentração de HCl empregada no planejamento.

Para os experimentos finais utilizando o SERP-MG e o SERP-GO2 serão utilizados os dados de composição elementar da análise de fluorescência de raios-X, como já mencionada por serem dados que mais apresentam significância nos cálculos de massa do serpentinito e volume de HCl.

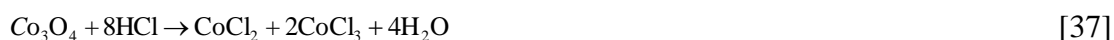
Tabela 63. Planejamento experimental, massa de serpentinito e volume de HCl utilizados em cada teste.

Teste	Temperatura (°C)	Concentração do ácido ([M])	Granulometria (µm)	$V_{HCl}$ (mL)	$M_{serp}$ (g)
1	30	1	64	180	9,4
2	30	2	115	180	18,8
3	30	4	256	180	37,6
4	50	1	115	180	18,8
5	50	2	256	180	37,6
6	50	4	64	180	9,4
7	70	1	256	180	37,6
8	70	2	64	180	9,4
9	70	4	115	180	18,8

Fonte: Aatoria Própria.

Para o cálculo de massa do serpentinito e volume de HCl referente às exigências estequiométricas utilizou-se todos os compostos encontrados na análise de FRX do SERP-MG, que possivelmente se transformam em cloretos, consideram-se as Equações [29] até a [37].





Para o cálculo de massa do serpentinito e volume de HCl referente às exigências estequiométricas para os óxidos encontrados na análise de FRX do SERP-GO2, consideram-se as Equações [29] até a [34] e as Equações [38] até a [41]. Ressalta-se que na análise de fluorescência do SERP-MG encontra-se o  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (óxido ferroso/magnetita),  $\text{TiO}_2$  (dióxido de titânio) e  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (óxido de cobalto), diferentemente do SERP-GO2 que apresenta o  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (óxido férrico/hematita),  $\text{Na}_2\text{O}$  (óxido de sódio),  $\text{P}_2\text{O}_5$  (Pentóxido de fósforo) e o  $\text{CuO}$  (óxido de cobre).



Considerando a porcentagem de cada composto (dados da FRX), assume-se que a quantidades dos óxidos está contida em 100 g de matéria prima. Calcula-se o número de mols de cada composto utilizando a Equação [24] e multiplica-se pela a quantidade de mols que cada composto requer para a formação de cloretos. Assim, para a reação necessita-se de 2,18 mol de HCl considerando o SERP-MG.

Para o SERP-GO2 calculou-se a massa de serpentinito e o volume de HCl estequiométricos, considerando a análise de FRX das amostras de cada granulometria empregada no planejamento experimental conforme a Tabela 11. A Tabela 64 apresenta a exigência estequiométrica de HCl em volume e as massas de serpentinito para os testes de dissolução dos dois serpentinitos.

Considera-se que para concentração de HCl igual a 1 M, 2 M e 4 M, necessitaria de forma estequiométrica as quantidades de massa de serpentinito iguais de 8,3 g, 16,5 g e 33,1 g para o SERP-MG e  $6,5 \pm 0,1$  g,  $13,0 \pm 0,1$  g e  $26,0 \pm 0,2$  g para o SERP-GO2.

Entretanto, a matriz utilizada nos testes finais, abrange o excesso de ácido. Então utiliza-se a quantidade de massa e volume de HCl de forma estequiométrica, com duas vezes o excesso de ácido ou com quatro vezes, conforme a matriz experimental.

A Tabela 65 apresenta a matriz experimental utilizada e já descrita no trabalho, considerando o volume de HCl e a massa de serpentinito utilizados em cada teste. Considera-se que para todos os testes finais foi fixado um volume igual a 100 mL, inferior aos testes preliminares para a diminuição total de ácido para os testes e a necessidade de matéria prima peneirada.

Tabela 64. Exigência estequiométrica de HCl em volume e massa do serpentinito para a dissolução ácida nos próximos testes.

[M]	$V_{HCl}$ (L)	$M_{serp}$ (g)	$V_{HCl}$ (fixo) ml	Proporção (massa/volume)	$M_{serp}$ (g) Estequiométrica
SERP-MG					
1	2,18	100	180	43,24	8,3
2	1,09	100	180	86,48	16,5
4	0,54	100	180	172,95	33,1
SERP-GO2 (0,069 mm)					
1	2,80	100	180	35,74	6,4
2	1,40	100	180	71,47	12,9
4	0,70	100	180	142,95	25,7
SERP-GO2 (0,328 mm)					
1	2,76	100	180	36,16	6,5
2	1,38	100	180	72,32	13
4	0,69	100	180	144,65	26
SERP-GO2 (0,550 mm)					
1	2,75	100	180	36,39	6,5
2	1,37	100	180	72,78	13,1
4	0,69	100	180	145,55	26,2

Fonte: Autoria Própria.

Tabela 65. Planejamento experimental, massa de serpentinito e volume de HCl utilizados em cada teste.

Teste	Fatores Numéricos				Quantidades		
	T (°C)	C <sub>HCl</sub> ([M])	$\phi$ ( $\mu\text{m}$ )	V <sub>HCl</sub> (mL)	V <sub>HCl</sub> (mL)	M <sub>SERP-MG</sub> (g)	M <sub>SERP-GO2</sub> (g)
1	30	1	64	E	100	4,6	3,6
2	30	2	115	2E	100	4,6	3,6
3	30	4	256	4E	100	4,6	3,6
4	50	1	115	4E	100	1,2	0,9
5	50	2	256	E	100	9,2	7,3
6	50	4	64	2E	100	9,2	7,1
7	70	1	256	2E	100	2,3	1,8
8	70	2	64	4E	100	2,3	1,8
9	70	4	115	E	100	18,4	14,5

Fonte: Aatoria Própria.

## APÊNDICE E: Cálculos para as soluções de HCl

Para a preparação das soluções de 1 L de ácido clorídrico com concentrações iguais a 1 M, 2 M e 4 M, se fez necessário a utilização os seguintes passos:

Sabendo que: HCl em solução a 37 %, portando  $m = 100$  g, com massa molar igual a 36,46 g/mol e densidade igual 1,181 g/cm<sup>3</sup> (dados contidos na embalagem do ácido clorídrico concentrado – Marca Dinâmica).

Primeiramente é calculado a quantidade em massa em gramas do HCl necessária ( $m$ ), utilizando as Equações [24] e [28], podendo-se obter a seguinte Equação [42]:

$$m = M * MM * V \quad [42]$$

Considerando  $M$  como a concentração molar,  $MM$  a massa molar do HCl e  $V$  o volume de solução em litros.

Para 1 M, se tem:

$$m = 1 (M) * 36,46 (g/mol) * 1(L)$$

Portanto, 36,46 g de HCl para 1 M, 72,92 g de HCl para 2 M e 145,84 g de HCl para 4 M.

Sabendo que em 100 g de HCl, apresenta 37 g de HCl puro, para 1 M, 2 M e 4 M será necessário 98,54 g, 197,08 g e 394,16 g de HCl. Conforme calculado para 1 M:

37 g de HCl puro	→	100 g de HCl	
36,46 g de HCl puro	→	x g de HCl	x = 98,54 g de HCl da solução concentrada.

Obtendo a massa necessária de HCl, calcula-se o volume, utilizando a Equação [43].

$$d = \frac{m}{V} \quad [43]$$

sendo  $d$  a densidade,  $V$  o volume de ácido concentrado e  $m$  a massa do ácido concentrado necessária.

Então, o volume necessário de ácido concentrado para a preparação da solução de HCl 1 M, 2 M e 4 M será igual a 83,4 mL, 166,9 mL e 333,8 mL, respectivamente.

Após o volume de cada solução calculado, adiciona-se a quantidade necessária de ácido concentrado em um balão volumétrico de 1000 mL já contendo água deionizada (Adicionou-se o ácido na água) e completa-se novamente com água até o menisco.

Assim,

HCl 1 M: diluiu-se 83,4 mL de HCl concentrado em água e completou-se à 1 L.

HCl 2 M: diluiu-se 166,9 mL de HCl concentrado em água e completou-se à 1 L.

HCl 4 M: diluiu-se 333,8 mL de HCl concentrado em água e completou-se à 1 L.



## APÊNDICE F: Cálculos para determinação das diluições da solução final, padrões e curva de calibração.

### Diluição da solução final

Para a etapa de diluição utilizou-se a Equação [44] para os cálculos.

$$C_i * V_i = C_f * V_f \quad [44]$$

sendo  $C_i$  e  $V_i$  os valores da concentração e do volume inicial e  $C_f$  e  $V_f$  os valores da concentração e do volume final.

A solução final foi analisada para determinação de Mg, Ca e Fe. Para a determinação de Ca foi utilizado 0,100 mL de alíquota em um balão de 50 mL completado com HNO<sub>3</sub> 3 %, pois as quantidades de Ca esperadas eram bastante inferiores do que para Mg e Fe.

Para as determinações de Mg e Fe foi utilizado 0,100 mL de alíquota em três balões de 100 mL (para os três testes de 1 M) e em seis balões de 250 mL (para os seis testes de 2 M e 4 M), todos completados com HNO<sub>3</sub> 3%.

Para os testes finais utilizou-se para a determinação de Mg, Ca, Fe Si 36 soluções contendo alíquota de 0,100 mL da solução final e avolumadas até 10 mL, 12 soluções avolumadas até 25 mL e 12 soluções avolumadas até 100 mL, todas completadas com água deionizada e destilada do Laboratório LCP/INPE

### Curva de calibração

A partir de soluções multielementar (100 mg/L) preparou-se para concentrações de Mg, Ca, Fe soluções padrões com concentrações de 0,24, 0,5, 1, 3, 5, 10 e 25 mg/L, completadas com HNO<sub>3</sub> 3%, em balões de 100 mL. A escolha das concentrações ocorreu considerando os valores que se adequavam melhor aos resultados esperados para Mg, Ca e Fe.

Para a curva de calibração dos testes finais foram realizadas soluções padrões com concentrações de 1, 5, 10, 15 e 20 mg/L e uma solução de padrão 0 que continha água

destilada e deonizada utilizada na preparação dos experimentos. Todas as soluções foram avolumadas em balões de 100 mL.

Após a aquisição dos dados da curva de calibração, foram analisadas as amostras diluídas em vista Radial no ICP-OES utilizando duas resoluções de cada elemento analisado.

## APÊNDICE G: Cálculos para a solução de HNO<sub>3</sub> 3 %.

Para a preparação da solução de 1000 mL de ácido nítrico 3 %, consideraram-se os seguintes dados:

Volume de solução desejada:  $V_2 = 1000$  mL

Massa de soluto:  $m_2 = 3 \% = 0,03$

Densidade da solução desejada:  $d_2 = 1,01456$  g/mL

Massa da solução padrão:  $m_1 = 65 \% = 0,65$

Densidade da solução padrão:  $d_1 = 1,39109$  g/mL

Assim, calcula-se o volume da solução padrão, conforme Equação [45].

$$V_1 * d_1 * M_1 = V_2 * d_2 * M_2 \quad [45]$$

Portanto, o volume da solução padrão é igual a 33,66 mL.

Para o procedimento, adiciona-se a um balão volumétrico de 1000 mL cerca da metade de água destilada e deionizada. Transfere-se o volume de 33,66 mL da solução de HNO<sub>3</sub> e completa-se com água até o menisco e agite-se o balão para misturar a solução.

## APÊNDICE H: Avaliação visual das soluções (SF) e resíduos (RF) obtidos nos ensaios de dissolução.

Para cada um dos ensaios de dissolução foram obtidas as soluções finais (SF) e resíduos finais (RF), que foram numerados de acordo com o número do teste e as replicadas. Observou-se que estes materiais gerados ao final da reação (soluções e resíduos) possuem colorações diferenciais que, possivelmente, estão relacionadas à diferença na concentração de um determinado elemento obtido em cada teste. Assim, faz-se na sequência uma análise visual destes materiais gerados.

### I.1- Ensaios Preliminares

Nos ensaios preliminares foram obtidas as soluções finais (SF) e resíduos finais (RF), os quais foram codificados de acordo com o apresentado na Tabela 66.

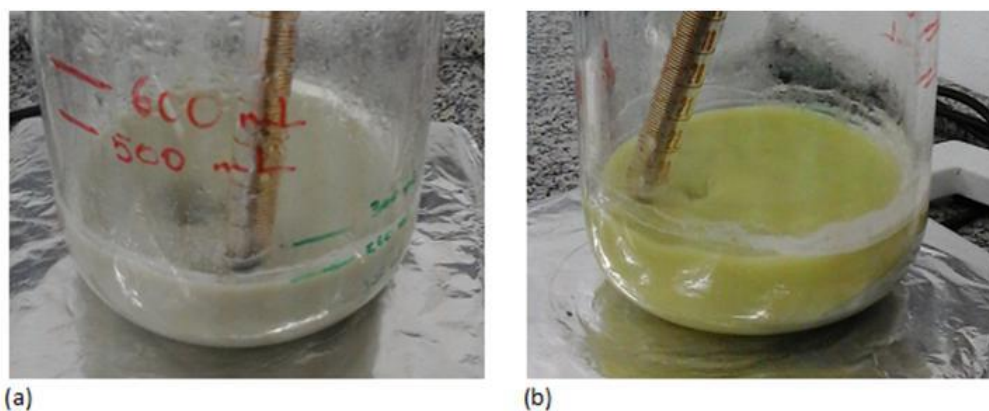
Tabela 66. Denominação dos produtos gerados do processo de dissolução nos ensaios preliminares.

Teste	Fatores			Materiais Gerados	
	T [°C]	C <sub>HCl</sub> [M]	$\phi$ [ $\mu\text{m}$ ]	SF	RF
1	30	1	64	SF10	RF10
2	30	2	115	SF20	RF20
3	30	4	256	SF30	RF30
4	50	1	115	SF40	RF40
5	50	2	256	SF50	RF50
6	50	4	64	SF60	RF60
7	70	1	256	SF70	RF70
8	70	2	64	SF80	RF80
9	70	4	115	SF90	RF90

Fonte: Autoria própria.

Como para cada teste, diferentes condições experimentais foram adotadas, era de se esperar mudanças visuais nos materiais gerados. No teste 1 da dissolução ácida, percebeu-se que a cor inicial do *slurry* (sólido + líquido), após a inserção do serpentinito, passou a ser cinza clara (Figura 53a). No teste 2 o *slurry* observou-se mudança na coloração tendendo mais para o amarelo/verde ao longo do processo de dissolução (Figura 53b). Nota-se na Tabela 66 que no teste 1 foi utilizado HCl 1 M, enquanto no teste 2 o HCl foi de 2 M.

Figura 53. *Slurry* dos processos de dissolução: (a) SF10; (b) SF20.



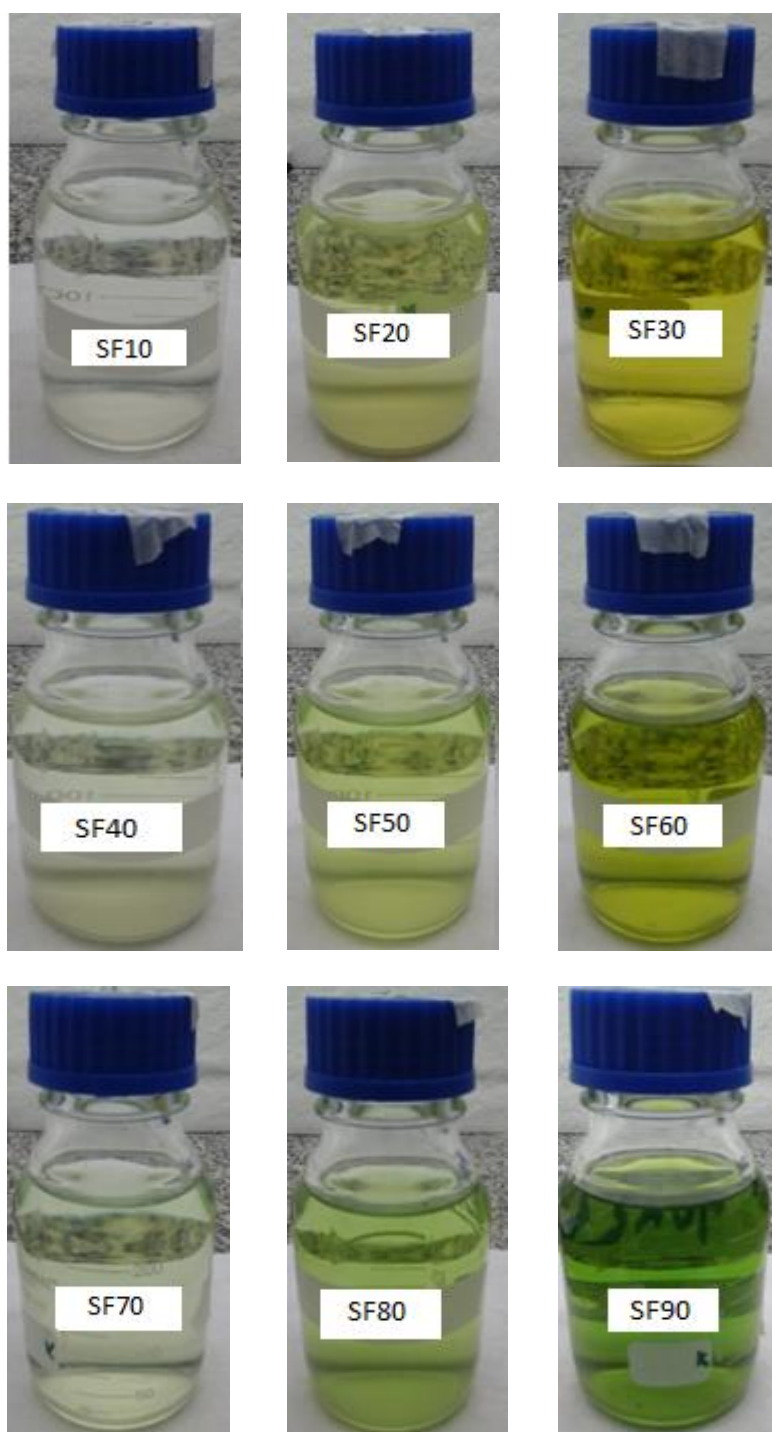
Fonte: Autoria Própria.

Na comparação entre todas as soluções obtidas (Figura 54), observou-se as diferenças nas tonalidades foram devido à concentração do HCl. Assim, a SF obtidas com HCl 1 M (testes 1, 4 e 7) apresentaram tons mais claros (praticamente, sem cor) e os testes utilizando o HCl 2 M e 4 M apresentaram coloração amarela tendendo ao verde. Verifica-se também o efeito da temperatura, observando-se os testes obtidos na maior temperatura (testes 7, 8 e 9), a coloração tende mais para o verde. Segundo Park e colaboradores (Park et al., 2013), a coloração amarela/verde dos filtrados finais (solução final) ocorre devido a presença de ferro livre na solução.

Na Figura 55 são apresentados os resíduos finais (RF) para cada teste da matriz experimental.

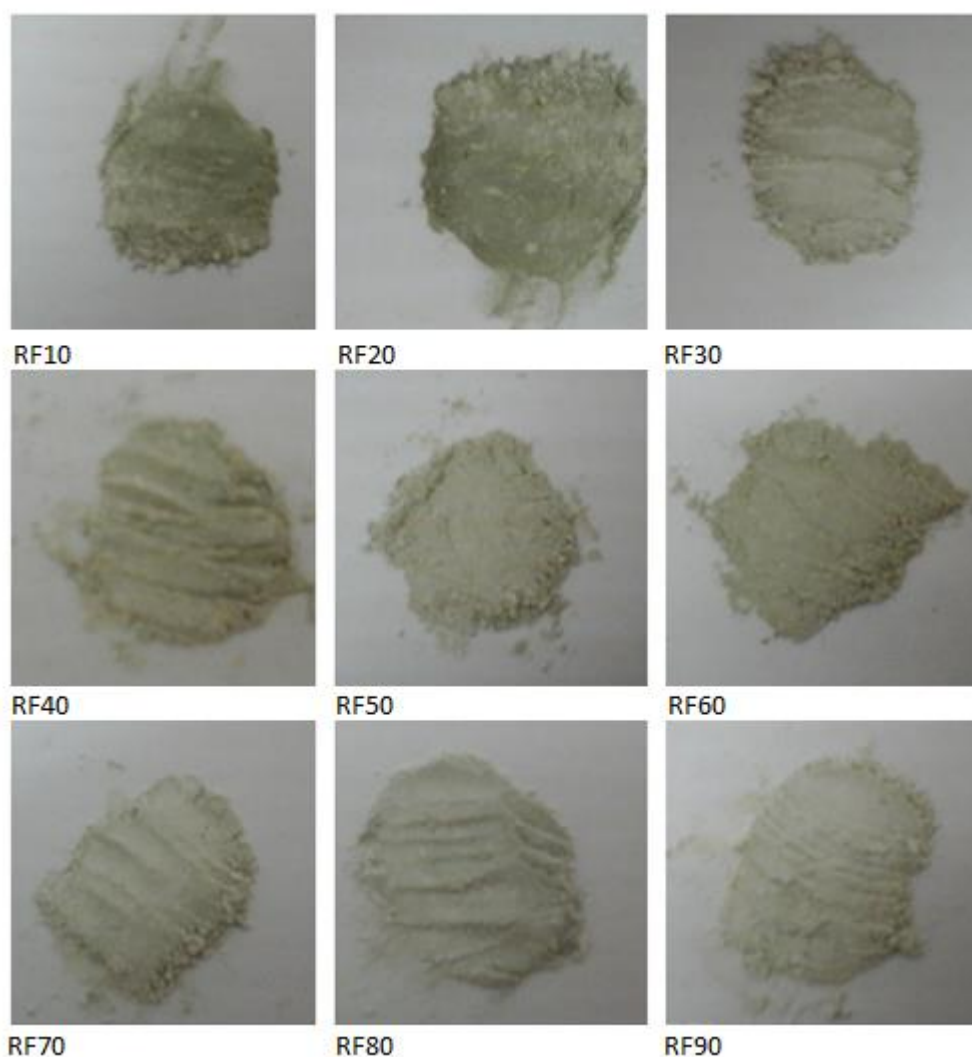
Observou-se também diferenças nas tonalidades dos resíduos obtidos (Figura 55), variando de verde clara para cinza, dependendo da concentração do HCl utilizado nos testes. Na concentração de 1 M o resíduo apresentou tons de verde claro, semelhante à coloração do serpentinito *in natura* (SERP-MG), entretanto, quando utilizado uma concentração de 4 M o resíduo apresentou uma cor cinza.

Figura 54. Solução Final (SF) para todos os testes experimentais de dissolução obtidos nos ensaios preliminares.



Fonte: Autoria Própria.

Figura 55. Resíduos finais (RF) do processo de dissolução ácida obtidos nos ensaios preliminares.



Fonte: Autoria Própria.

## I.2 - Ensaios Finais: Solução final (RF)

Os ensaios finais foram codificados de acordo com o apresentado na Tabela 67. As imagens das soluções finais destes ensaios são apresentadas Figura 56.

Nota-se na Figura 56 que, assim como nos ensaios preliminares, foram observadas mudanças nas tonalidades das soluções finais (SF). Para a amostra SERP-GO2 a coloração nos tons de amarelo era mais intensificada somente após a filtração.

Ressalta-se que os resíduos obtidos nos ensaios finais também possuem tonalidades diferenciadas de acordo com as condições experimentais adotadas.

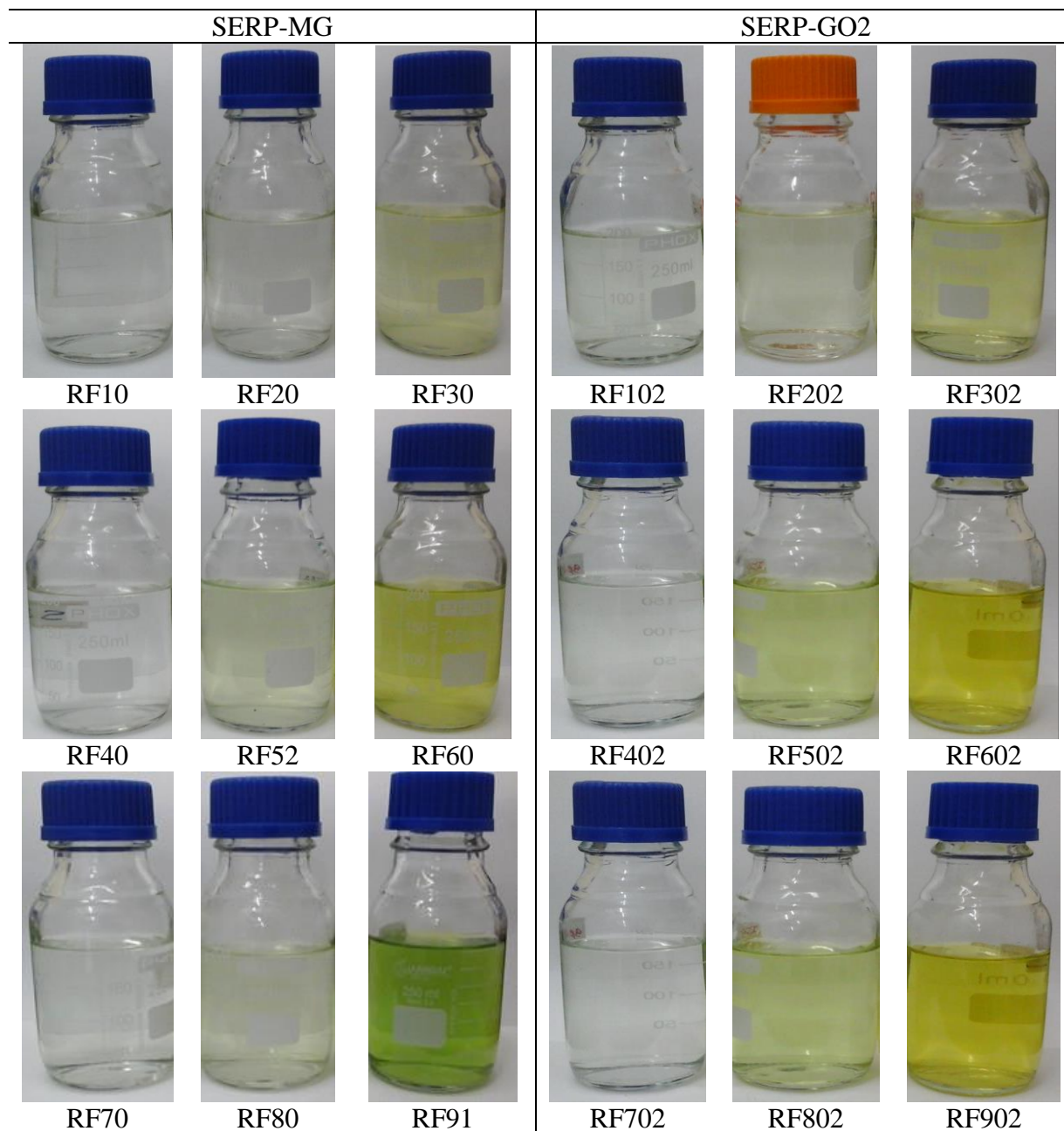
Tabela 67. Denominação dos produtos gerados do processo de dissolução nos ensaios finais.

Teste	Fatores Numéricos				Materiais Gerados			
	T [°C]	C <sub>HCl</sub> [M]	Φ [m]	V <sub>HCl</sub> (mL)	SERP-MG		SERP-GO2	
					SF	RF	SF	RF
1	30	1	69	E	SF10	RF11	SF102	RF112
2	30	2	328	2E	SF20	RF21	SF202	RF212
3	30	4	550	4E	SF30	RF31	SF302	RF312
4	50	1	328	4E	SF40	RF41	SF402	RF412
5	50	2	550	E	SF52	RF54	SF502	RF512
6	50	4	69	2E	SF60	RF61	SF602	RF612
7	70	1	550	2E	SF70	RF71	SF702	RF712
8	70	2	69	4E	SF80	RF81	SF802	RF812
9	70	4	328	E	SF91	RF92	SF902	RF912

Fonte: Aatoria Própria.



Figura 56. Soluções finais (SF) do processo de dissolução ácida obtidas nos ensaios finais.



Fonte: Autoria Própria.

## APÊNDICE I: Cálculos para determinação da massa e da concentração de Mg, Ca e Fe, no serpentinito

Para os cálculos de extração, primeiramente faz-se necessário quantificar os elementos Mg, Ca e Fe contidos na amostra utilizada em cada teste e potencialmente lixiviados na reação de dissolução ácida. Para os testes preliminares os dados da composição elementar resultado das análises de ICP-OES foram utilizados para os cálculos de extração.

Cálculo das porcentagens na amostra.

Para o cálculo das porcentagens, considera-se a quantidade de amostra utilizada em cada teste (Tabela 63) e calcula-se a porcentagem de cada elemento.

Se para o teste 1 utilizou-se 9,4 g de serpentinito, correspondendo a 100 %. Portanto 17,95 % de Mg representa 1,687 g da amostra.

$$\begin{array}{rcl}
 100 \% & \longrightarrow & 9,4 \text{ g} \\
 17,95 \% & \longrightarrow & x \text{ g de Mg} \qquad x = 1,687 \text{ g de Mg}
 \end{array}$$

Os mesmos cálculos foram feitos para o Fe, Ca e para as demais amostras (Tabela 68).

A Tabela 68 também apresenta as quantidades referentes ao número de mols (Equação [24]) e concentração molar (Equação [28]), considerando o volume da solução final avolumada igual a 250 mL.

Tabela 68. Massa molar e concentração de Mg, Ca e Fe dos testes preliminares.

	Massa (g)			Número de mols			Concentração molar (mol/L)			
	C <sub>HCl</sub>	1 M	2 M	4 M	1 M	2 M	4 M	1 M	2 M	4 M
(g)		9,4	18,8	37,6	9,4	18,8	37,6	9,4	18,8	37,6
Mg		1,687	3,375	6,749	0,070	0,141	0,281	0,281	0,562	1,125
Ca		0,066	0,132	0,264	0,002	0,003	0,007	0,007	0,013	0,026
Fe		0,358	0,716	1,432	0,006	0,013	0,026	0,026	0,051	0,103

Fonte Autoria Própria.

Com os dados da concentração molar (mol/L) (Tabela 68), parte-se para o cálculo da quantidade em ppm, multiplicando pela massa molar de cada elemento e convertendo para mg (Tabela 69).

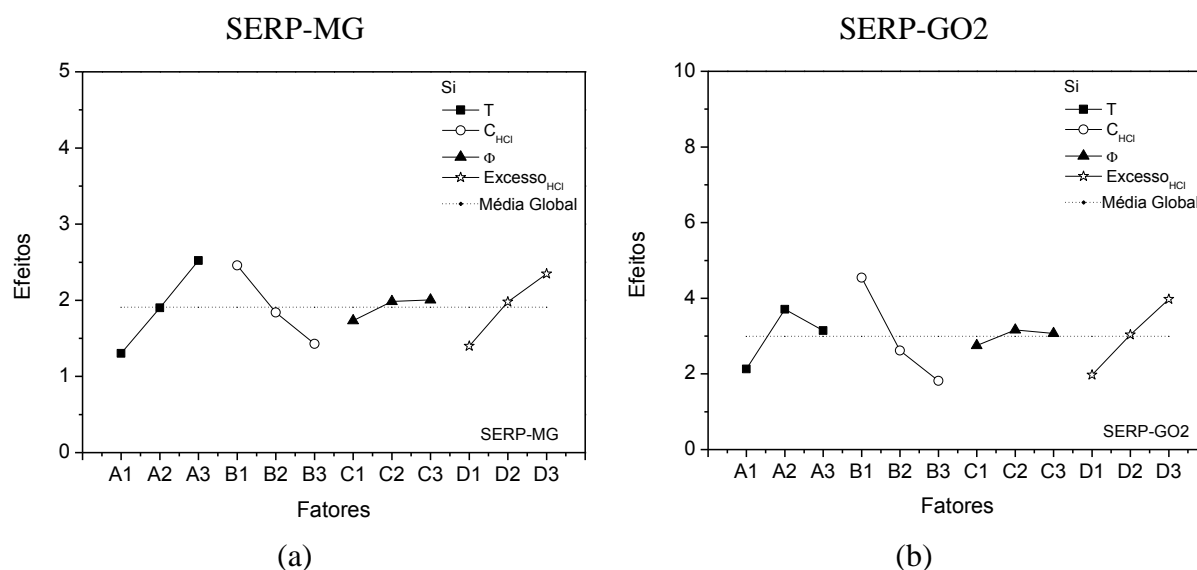
Tabela 69. Concentração de Mg, Ca e Fe na amostra de serpentinito para os testes preliminares.

Concentração (mg/L)(ppm)			
C <sub>HCl</sub>	1 M	2 M	4 M
Mg	6749	13498	26997
Ca	264	528	1057
Fe	1432	2864	5727

Fonte: Autoria Própria.

## APÊNDICE J: Efeitos sobre cada fator sobre a média global e melhor condição de ajuste para extração de Si.

Figura 57. Efeitos sobre cada fator sobre a média global considerando a variável resposta extração de Si: (a)SERP-MG; (b) SERP-GO2.



Fonte: Autoria Própria.

Tabela 70. Melhor condição de ajuste para menor extração de Si.

Fatores numéricos							
SERP-MG				SERP-GO2			
A	B	C	D	A	B	C	D
T	C <sub>HCl</sub>	$\phi$	V <sub>HCl</sub>	T	C <sub>HCl</sub>	$\phi$	V <sub>HCl</sub>
1	2	1	1	1	2	1	1
1	3	1	1	1	3	1	1
2	2	1	1				
2	3	1	1				

Fonte: Autoria Própria.

Tabela 71. Melhores condições de ajuste para extração de Ca.

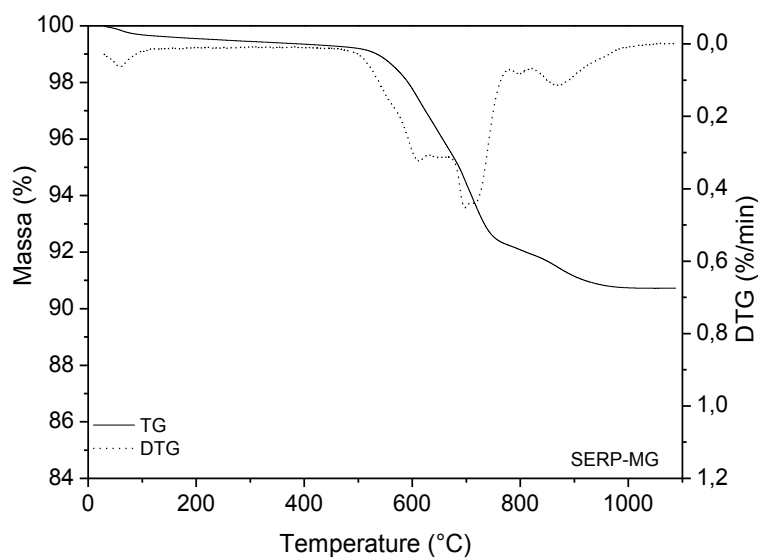
Fatores numéricos							
SERP-MG				SERP-GO2			
A	B	C	D	A	B	C	D
T	C <sub>HCl</sub>	$\phi$	V <sub>HCl</sub>	T	C <sub>HCl</sub>	$\phi$	V <sub>HCl</sub>
3	1	1	2	3	1	1	2
3	1	1	3	3	1	1	3
3	2	1	2	3	2	1	2
3	3	1	3	3	3	1	3
3	1	2	2	2	1	1	2
3	1	2	3	2	1	1	3
3	2	2	2	2	2	1	2
3	2	2	3	2	2	1	3
2	1	1	2				
2	1	1	3				
2	2	1	2				
2	2	1	3				
2	1	2	2				
2	1	2	3				
2	2	2	2				
2	2	2	3				

Fonte: Autoria Própria.

## APÊNDICE K: Curvas TG/DTG obtidas para os SERP-MG *in natura* e resíduos da dissolução ácida.

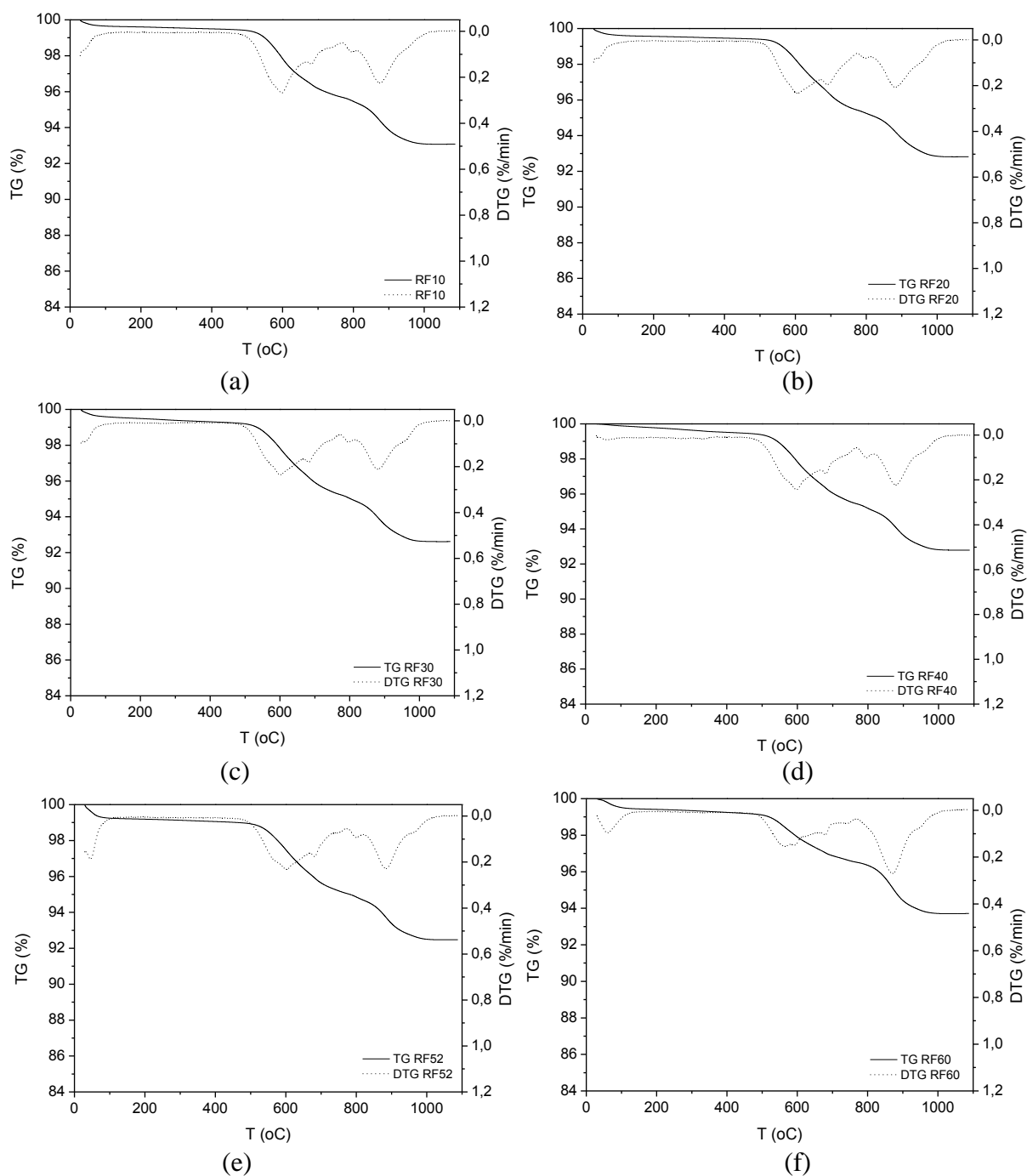
Neste apêndice são apresentadas todas as curvas TG/DG obtidas para o serpentinito denominado por SERP-MG. Para os testes TG foi utilizado nitrogênio analítica (N<sub>2</sub>) como gás de arraste com vazão volumétrica de 100 mL/min. A razão de aquecimento de 10 °C/min, sendo feita a aquisição dos dados a partir de 30 °C até 1100 °C. A massa de amostra utilizada nos ensaios de análise térmica foi entre 10 e 60 mg. Utilizou-se cadinho de alumina devido à sua baixa reatividade e suportar altas temperaturas.

Figura 58. Curvas TG/DTG do SERP-MG *in natura*.



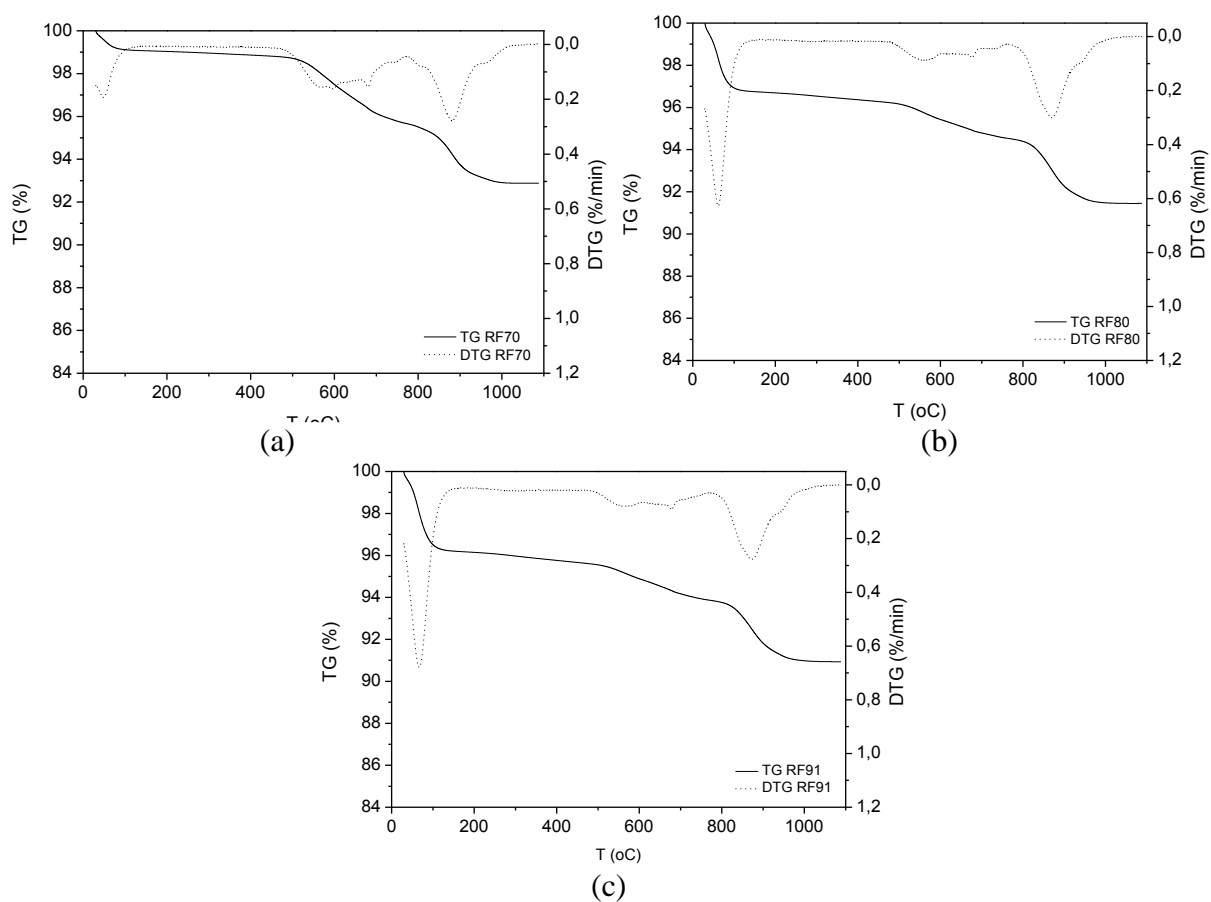
Fonte: Autoria própria.

Figura 59. Curvas TG/DTG dos Resíduos Finais obtidos na dissolução ácida do SERP-MG: (a) RF10; (b) RF20; (c) RF30; (d) RF40; (e) RF52 e (f) RF60.



Fonte: Autoria própria.

Figura 60. Curvas TG/DTG dos Resíduos Finais obtidos na dissolução ácida do SERP-MG: (a) RF70; (b) RF80 e (c) RF91.



Fonte: Autoria própria.



## APÊNDICE L: Curvas TG/DTG obtidas para os SERP-GO2 *in natura* e resíduos da dissolução ácida.

Neste apêndice são apresentadas todas as curvas TG/DG obtidas para o serpentinito denominado por SERP-GO2. Para os testes TG foi utilizado nitrogênio analítica (N<sub>2</sub>) como gás de arraste com vazão volumétrica de 100 mL/min. A razão de aquecimento de 10 °C/min, sendo feita a aquisição dos dados a partir de 30 °C até 1100 °C. A massa de amostra utilizada nos ensaios de análise térmica foi entre 10 e 60 mg. Utilizou-se cadinho de alumina devido à sua baixa reatividade e suportar altas temperaturas.

Figura 61. Curvas TG/DTG do SERP-GO2 *in natura*.

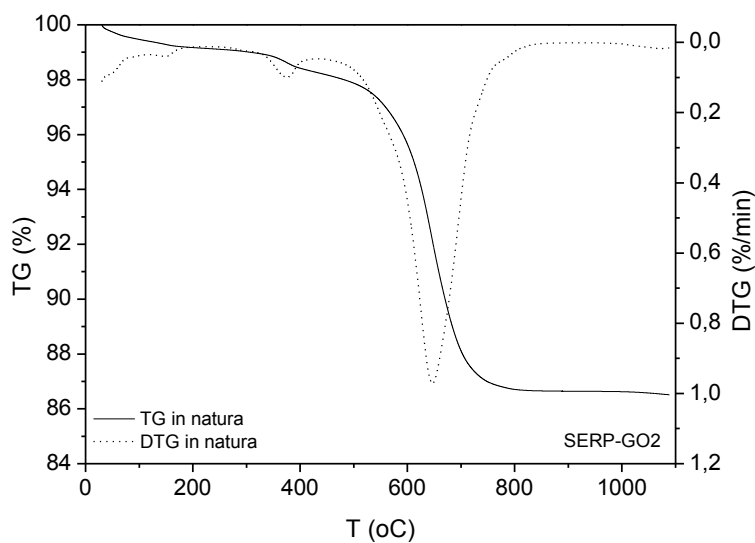
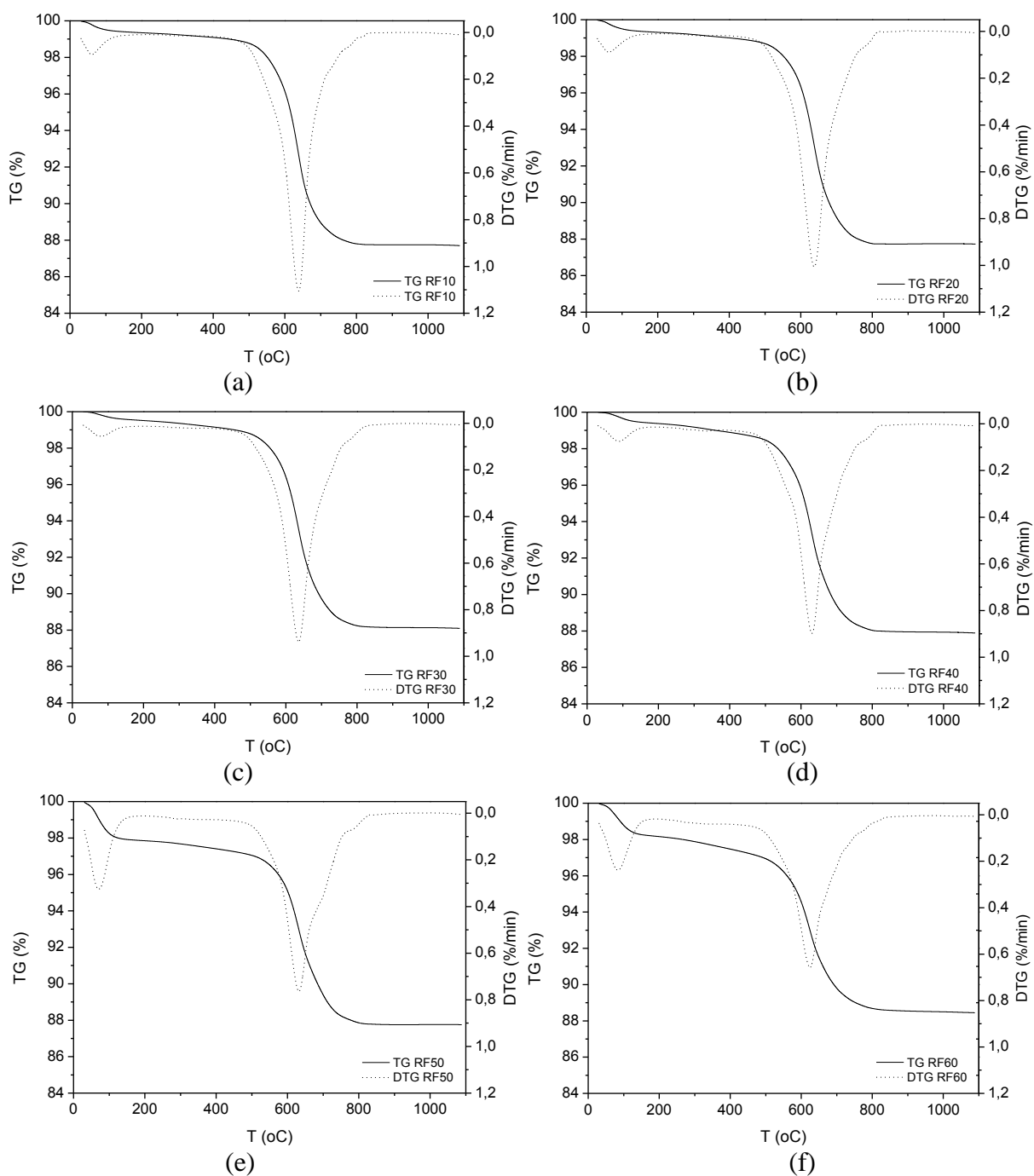
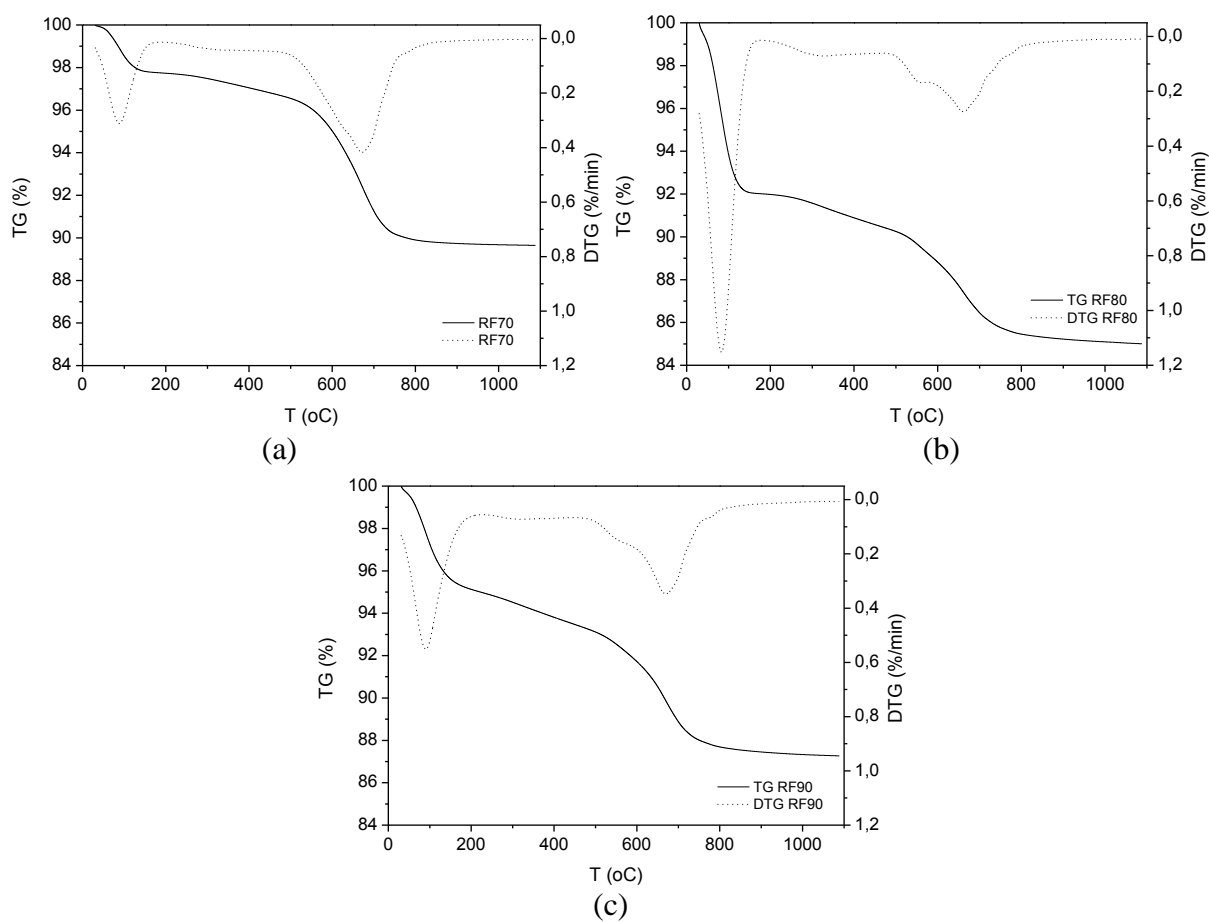


Figura 62. Curvas TG/DTG dos Resíduos Finais obtidos na dissolução ácida do SERP-GO2: (a) RF10, (b) RF20, (c) RF30, (d) RF40, (e) RF50 e (f) RF60



Fonte: Autoria própria.

Figura 63. Curvas TG/DTG dos Resíduos Finais obtidos na dissolução ácida do SERP-GO2: (a) RF70, (b) RF80 e (c) RF90.



Fonte: Autoria própria.