

**AMANDA DA SILVA SANTOS**

**Influência dos fatores experimentais no aumento da reatividade de um serpentinito na  
etapa de dissolução ácida do processo de carbonatação mineral**

**Amanda da Silva Santos**

**Influência dos fatores experimentais no aumento da reatividade de um serpentinito na etapa de dissolução ácida do processo de carbonatação mineral**

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: Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Ivonete Ávila  
Coorientadora: Dr<sup>ª</sup>. Gretta Larisa Aurora Arce Ferrufino

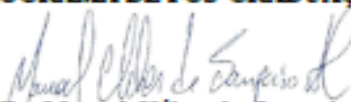
S237i	<p>Santos, Amanda da Silva</p> <p>Influência dos fatores experimentais no aumento da reatividade de um serpentinito na etapa de dissolução ácida do processo de carbonatação mineral / Amanda da Silva Santos. – Guaratinguetá, 2021.</p> <p>86 f : il.</p> <p>Bibliografia: f.75-79</p> <p>Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2021.</p> <p>Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Ivonete Ávila</p> <p>Coorientadora: Dr<sup>a</sup>. Gretta Larisa Aurora Arce Ferrufino</p> <p>1. Dióxido de carbono. 2. Seqüestro de carbono. 3. Planejamento experimental. I. Título.</p> <p>CDU 622.324.6(043)</p>
-------	--

AMANDA DA SILVA SANTOS

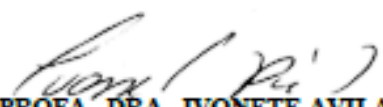
ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE  
“MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA”

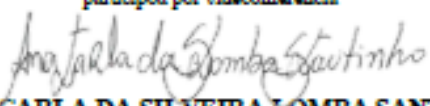
PROGRAMA: ENGENHARIA MECÂNICA  
CURSO: MESTRADO

APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO

  
Prof. Dr. Manoel Cléber de Sampaio Alves  
Coordenador

**BANCA EXAMINADORA:**

  
PROFA. DRA. IVONETE AVILA  
Orientador / UNESP/FEG  
participou por videoconferência

  
PROFA. DRA. ANA CARLA DA SILVEIRA LOMBA SANT'ANA COUTINHO  
UFF  
participou por videoconferência

  
PROF. DR. RONALDO SPEZIA NUNES  
UNESP/FEG  
participou por videoconferência

## **DADOS CURRICULARES**

### **AMANDA DA SILVA SANTOS**

**NASCIMENTO** 05/04/1994 - Cachoeira Paulista/SP

**FILIAÇÃO** José Carlos dos Santos  
Maria Célia da Silva Santos

**2009/2011** Ensino Médio  
Escola Objetivo

**2014/2018** Engenharia Ambiental e Sanitária  
UNITAU - Universidade de Taubaté

À minha família pela torcida  
e apoio ao longo desta jornada.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pela proteção, saúde, sabedoria e determinação concedida ao longo desta caminhada.

À minha orientadora Prof. Dra. Ivonete Ávila e à minha coorientadora Dra. Gretta Larisa Aurora Arce Ferrufino pelo suporte, incentivo, dedicação, contribuição e aprendizado durante todo o estudo.

Ao grupo de pesquisa do Laboratório Combustão e Captura de Carbono (LC<sub>3</sub>) pelo auxílio na pesquisa, pelo conhecimento e pela experiência.

A todos os professores do programa de pós-graduação (FEG/UNESP) que contribuíram para a minha formação.

Aos técnicos da FEG/UNESP pela ajuda na parte experimental.

Ao Departamento de Engenharia de Materiais e ao instituto de Química (USP- São Carlos) pela contribuição nos ensaios de caracterização.

À minha família pelo apoio, incentivo e compreensão.

Aos amigos pela torcida, companheirismo e paciência.

A todos que diretamente ou indiretamente fizeram parte da minha formação.

À empresa mineradora Pedras de Congonhas Ltda que forneceu matéria prima utilizada neste estudo.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela concessão da bolsa de mestrado.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro.

À FAPESP - FUNDAÇÃO DE AMPARO À PESQUISA DO ESTADO DE SÃO PAULO pelo apoio financeiro da infraestrutura do LC<sub>3</sub> por meio de Auxílio Regular à Pesquisa (Processos 2016/15749-5 e 2019/16966-8).

O presente trabalho foi realizado com apoio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) – número do processo 139237/2019-4;

Da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior- Brasil (CAPES) - código de financiamento 001;

E da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) - número dos processos 2016/15749-5 e 2019/16966-8.



*“Vulnerabilidade não é ganhar ou perder. É ter coragem de se expor mesmo sem poder controlar o resultado”*

Brené Brown

## RESUMO

O dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) faz parte dos gases classificados como GEE, sendo que o aumento na concentração de CO<sub>2</sub> está diretamente relacionado com o aquecimento global. A fim de mitigar estas emissões, as tecnologias de captura e armazenamento de carbono (CCS - *Carbon Capture and Storage*) desempenham um importante papel na mitigação das emissões de CO<sub>2</sub> na atmosfera. A carbonatação mineral é classificada como uma das tecnologias de CCS, na qual é baseada no processo natural de sequestro mineral de CO<sub>2</sub>, conhecido como desagregação das rochas, gerando produtos termodinâmicos e ambientalmente estáveis. A carbonatação aquosa indireta em meio ácido aplicada nesta pesquisa refere-se ao processo que ocorre em mais de uma etapa: 1) extração dos metais de interesse (dissolução ácida) presentes em minerais silicatos; 2) precipitação dos carbonatos. Esta pesquisa tem como objetivo avaliar a influência dos principais fatores que influenciam na etapa de dissolução ácida de um serpentinito brasileiro por meio da carbonatação mineral indireta, de forma a aumentar a eficiência de extração dos elementos de interesse (Mg e Fe) e favorecer a cinética de reação. Ensaios exploratórios e a técnica de planejamento de experimentos (Box-Behnken) foram aplicados. De acordo com os resultados obtidos, o fator tempo exerce influência significativa sobre a extração do magnésio e os fatores temperatura e tempo sobre o ferro. Os modelos desenvolvidos tanto para extração do magnésio como para o ferro apresentaram estatisticamente o coeficiente de rendimento satisfatório, além dos resultados previstos concordarem com os valores experimentais dos processos de dissolução com erro menor que 5%. As condições de melhor ajuste no processo de lixiviação dos elementos de interesse são representadas nas superfícies de resposta, sendo encontrado para a extração do magnésio valores em torno de 100 °C, 2,5 M e 180 min, para a temperatura, concentração do HCl e tempo, respectivamente (64,58%). Para a extração do ferro, as melhores condições de ajuste foram em torno de 100 °C, 2,5 M e 120 min, para a temperatura, concentração do HCl, respectivamente. Os resultados da matriz de Box-Behnken confirmam os resultados da análise exploratória mostrando que a metodologia empregada foi adequada.

**PALAVRAS CHAVES:** Carbonatação mineral. Captura de carbono. Serpentinito. Ensaios paramétricos. Planejamento de experimento. Box-Behnken.

## ABSTRACT

Carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) is part of the gases classified as GHG, and the increase in CO<sub>2</sub> concentration is directly related to global warming. In order to mitigate these emissions, carbon capture and storage technologies (CCS) play an important role in mitigating CO<sub>2</sub> emissions into the atmosphere. Mineral carbonation is classified as one of the CCS technologies based on the natural process of CO<sub>2</sub> mineral sequestration, known as rock breakdown, generating thermodynamic and environmentally stable products. The indirect aqueous carbonation in the acidic medium applied in this research refers to the process in more than one step: 1) extraction of the metals of interest (acidic dissolution) present in silicate minerals; 2) carbonates precipitation. This research aims to evaluate the influence of the main factors influencing the acid dissolution stage of a Brazilian serpentinite through indirect mineral carbonation to increase the extraction efficiency of the elements of interest (Mg and Fe) and favor the kinetics of the reaction. Exploratory tests and the technique of planning experiments (Box-Behnken) will be applied. According to the results obtained, the time factor exerts a significant influence on magnesium and iron extraction, and the temperature exerts a significant influence only on iron extraction. The models developed for both magnesium and iron extraction statistically presented a satisfactory yield coefficient, in addition to the predicted results agreeing with the experimental values of the dissolution processes with an error of less than 5%. The best-fit conditions in the leaching process of the elements of interest are represented on the response surfaces, with values around 100 °C, 2.5 M and 180 min being found for temperature, HCl concentration and time, respectively, for magnesium extraction (64.58%). For iron extraction, the best adjustment conditions were around 100 °C, 2.5 M and 120 min, for temperature, HCl concentration, respectively. The results of the Box-Behnken matrix confirm the results of the exploratory analysis showing that the methodology used was adequate.

**KEYWORDS:** Mineral carbonation. Carbon capture. Serpentinite. Parametric assays. Experiment planning. Box-Behnken.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Classificação do processo de carbonatação mineral .....	22
Figura 2 - Evolução do número de documentos publicados por ano a partir de 2002 .....	26
Figura 3 - Ranking dos 10 países que mais publicaram em temas relacionados à carbonatação mineral desde 2009 .....	27
Figura 4 - Percentual de publicações por área .....	27
Figura 5 - Mapa de palavras recorrentes nos artigos selecionados no refinamento .....	28
Figura 6 - Bancada experimental utilizada na dissolução ácida das amostras SMGDS e SMGAB25AL: (a) Processo de dissolução ácida; (b) Sistema a vácuo .....	44
Figura 7 - Esquematização simplificada do procedimento experimental da dissolução ácida das amostras SMGDS e SMGAB25AL .....	45
Figura 8 - Fluxograma da metodologia utilizada para definir o planejamento de experimentos .....	47
Figura 9 - Difractogramas das amostras SMGDS e SMGAB25AL.....	52
Figura 10 - Comportamento da decomposição térmica para as amostras SMGDS e SMGAB25AL.....	54
Figura 11 - Curvas DTG obtidas no ensaio de dissolução ácida para as amostras SMGDS e SMGAB25AL e para seus resíduos sólido finais (RSF) .....	57
Figura 12 - Comportamento da eficiência de extração de Mg e Fe em função do tempo de reação - SMGDS, T=60 °C; C <sub>HCl</sub> = 2,5 M.....	58
Figura 13 - Comportamento da eficiência de extração de Mg e Fe em função da temperatura de reação - SMGDS, t=2 h; C <sub>HCl</sub> = 2,5 M .....	59
Figura 14 - Comportamento da eficiência de extração de Mg e Fe em função da concentração do ácido clorídrico (C <sub>HCl</sub> ) - SMGDS, t=2 h; T= 100 °C.....	60
Figura 15 – DTG dos resíduos sólidos finais em função do tempo - SMGDS, T=60 °C; C <sub>HCl</sub> = 2,5 M; t=30/60/90/120/180/160 min. Curva DTG tracejada refere-se à amostra <i>in natura</i> .....	61
Figura 16 – DTG dos resíduos sólidos finais em função da temperatura - SMGDS, T=60/70/80/90/100 °C; C <sub>HCl</sub> = 2,5 M; t=120 min. Curva DTG tracejada refere-se à amostra <i>in natura</i> .....	62

Figura 17 – DTG dos resíduos sólidos finais em função da concentração de HCl - SMGDS, T=60 °C; C <sub>HCl</sub> = 2,5/3/3,5/4/4,5 M; t=120 min. Curva DTG tracejada refere-se à amostra <i>in natura</i> .....	63
Figura 18 – Gráficos de superfície de respostas e linhas de contorno dos efeitos das variáveis para a extração do magnésio (a) Temperatura (°C) e C <sub>HCl</sub> (mol/L) (b) Temperatura (°C) e Tempo (min) (c) C <sub>HCl</sub> (mol/L) e Tempo (min) .....	70
Figura 19 – Gráficos de superfície de respostas e linhas de contorno dos efeitos das variáveis para a extração do ferro (a) Temperatura (°C) e C <sub>HCl</sub> (mol/L) (b) Temperatura (°C) e Tempo (min) (c) C <sub>HCl</sub> (mol/L) e Tempo (min) .....	71
Figura 20 - Distribuição mássica obtida no peneiramento da amostra SMG recebido .....	82
Figura 21 - Distribuição mássica - SMGDS .....	84

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Cálculo estequiométrico para a determinação de volume de ácido clorídrico necessário para a extração de Mg e Fe .....	45
Tabela 2 - Condição de reação para os ensaios preliminar e exploratório .....	48
Tabela 3 - Fatores e níveis que influenciam na reação de dissolução ácida.....	49
Tabela 4 - Matriz Experimental do planejamento Box-Behnken.....	50
Tabela 5 - Composição química (% m/m) das amostras SMGDS e SMGAB25AL.....	53
Tabela 6 - Eficiência na extração Mg e Fe (%m/m) presentes nas soluções líquida finais (SLF) geradas na dissolução ácida das amostras SMGDS e SMGAB25AL .....	56
Tabela 7 – Níveis e fatores do planejamento experimental Box-Behnken.....	64
Tabela 8 – Matrix experimental Box-Behnken .....	64
Tabela 9 – Resultados da ANOVA do modelo de Box-Behnken referente a extração do Mg	66
Tabela 10 – Resultados da ANOVA do modelo de Box-Behnken referente a extração do Fe	67
Tabela 11 – Valores do modelo de predição e experimental da extração de magnésio e ferro	69
Tabela 12 - Planilha utilizada para a seleção das peneiras adequadas para compor uma faixa aberta - fator de tabelamento: 0,118 mm.....	83
Tabela 13- Análise granulométrica - SMGDS .....	85
Tabela 14 - Volume do ácido (HCl) em quantidades estequiométricas necessário para a extração de Mg e Fe.....	87

## LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Combinações de palavras-chave e suas ocorrências .....	20
Quadro 2 - Refinamento dos artigos encontrados .....	25
Quadro 3 - Ranking dos 5 artigos mais citados .....	29
Quadro 4 - Ranking dos 5 artigos mais citados entre o ano de 2018 a 2020.....	30
Quadro 5 - Resumo dos experimentos dos artigos encontrados.....	36

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AA	Espectrômetro de Absorção atômica
ANOVA	Análise de variância
BBD	Delineamento Box-Behnken
CCD	<i>Central Composite Design</i>
CCS	Carbon Capture and Storage
CCU	Carbon Capture and Utilization
CM	Carbonatação Mineral
DOE	<i>Design of experiments</i>
DRX	Difratômetro de Raios-X
DTG	Termogravimetria derivada
EAF	Forno elétrico a arco
FRX	Fluorescência de raio-x
GEE	Gases do efeito estufa
IPCC	<i>Intergovernmental Panel on Climate Change</i>
LC <sub>3</sub>	Laboratório de Combustão e Captura de Carbono
RSF	Resíduo sólido final
RSM	<i>Response Surface Methodology</i>
S-GO	Serpentinito de Goiás
SLF	Solução líquida final
SMG	Serpentinito de Minas Gerais
SMGAB25AL	Serpentino de Minas Gerais (<25 µm)
SMGDS	Serpentino de Minas Gerais (239 µm)
TG	Termogravimetria
INPE	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
CAQI	Central de Análises Químicas Instrumentais



## LISTA DE SÍMBOLOS

$C_{HCl}$	Concentração de HCl
$C_i$	Concentração nível médio
$C_{i+1}$	Concentração nível alto
$C_{i-1}$	Concentração nível baixo
$C_{is}$	Concentração de metais na solução final
$C_{iserp}$	Concentração de metais na amostra in natura
$E_i\%$	Eficiência de extração
F	Fator F
gl	Grau de liberdade
$R^2$ aj.	Coefficiente de determinação ajustado
$R^2$	Coefficiente de determinação
SMQ	Soma média quadrática
SQ	Soma dos quadrados
SQerro	Soma dos quadrados do erro
STQ	Soma total dos quadrados
T	Temperatura
t	tempo
$T_i$	Temperatura nível médio
$t_i$	Tempo nível médio
$T_{i+1}$	Temperatura nível alto
$t_{i+1}$	Tempo nível alto
$T_{i-1}$	Temperatura nível baixo
$t_{i-1}$	Tempo nível baixo

### Símbolo Grego

$\phi$	Granulometria
--------	---------------

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>18</b>
1.1	DESCRIÇÃO DO PROBLEMA.....	18
1.2	MOTIVAÇÃO E JUSTIFICATIVA.....	19
1.3	DELIMITAÇÃO DA PESQUISA .....	21
1.4	OBJETIVOS.....	23
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>25</b>
2.1	ANÁLISE BIBLIOMÉTRICA.....	25
2.2	CARBONATAÇÃO MINERAL .....	32
2.3	ETAPA DE DISSOLUÇÃO NA CARBONATAÇÃO MINERAL AQUOSA INDIRETA POR AJUSTE DE PH ( <i>PH SWING</i> ) .....	33
<b>2.3.1</b>	<b>Dissolução ácida pelo método de ajuste de pH aplicado ao serpentinito .....</b>	<b>35</b>
2.4	PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS.....	38
2.5	PLANEJAMENTO BOX BEHNKEN EM PROCESSOS DE LIXIVIAÇÃO DE METAIS .....	39
<b>3</b>	<b>MATERIAL E MÉTODO .....</b>	<b>41</b>
3.1	MATÉRIA PRIMA .....	41
3.2	MATERIAIS DE CONSUMO.....	41
3.3	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	41
3.4	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....	42
<b>3.4.1</b>	<b>Equipamentos utilizados na preparação das amostras.....</b>	<b>42</b>
<b>3.4.2</b>	<b>Equipamentos e vidrarias utilizados nos ensaios de dissolução ácida.....</b>	<b>43</b>
<b>3.4.3</b>	<b>Montagem da bancada experimental .....</b>	<b>43</b>
<b>3.4.4</b>	<b>Procedimento dissolução ácida.....</b>	<b>44</b>
3.5	PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL.....	46
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>52</b>
4.1	CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DAS AMOSTRAS DE SERPENTINITO .....	52
<b>4.1.1</b>	<b>Fases mineralógicas.....</b>	<b>52</b>
<b>4.1.2</b>	<b>Composição elementar .....</b>	<b>53</b>
<b>4.1.3</b>	<b>Análise térmica .....</b>	<b>54</b>
4.2	ENSAIOS PRELIMINARES .....	55
4.3	ENSAIOS EXPLORATÓRIOS .....	57

4.3.1	Efeito de variação do tempo de reação.....	58
4.3.2	Efeito de variação da temperatura de reação .....	59
4.3.3	Efeito da variação da concentração do ácido clorídrico (HCl) .....	59
4.3.4	Avaliação dos resíduos sólidos obtidos a partir da análise exploratória.....	60
4.4	PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL BOX-BEHNKEN .....	63
4.4.1	Análise de Variância (ANOVA) .....	65
5	CONCLUSÃO .....	73
5.1	SUGESTÕES PARA TRABALHO FUTURO.....	74
	REFERÊNCIAS .....	75
	APÊNDICE A - Preparação das amostras de serpentinito .....	81
	APÊNDICE B - Determinação de volume de ácido clorídrico necessário para a reação em quantidades estequiométricas .....	86

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 DESCRIÇÃO DO PROBLEMA

A presença de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) na atmosfera, assim como de outros gases causadores do efeito estufa (GEE), vem aumentando de forma significativa nos últimos séculos, principalmente a partir da Revolução Industrial. O aumento da demanda de energia em todos os países causam preocupações em relação ao CO<sub>2</sub> oriunda da ação antropológica na atmosfera (ARCE et al., 2017a).

De forma a mitigar as emissões de CO<sub>2</sub> na atmosfera, propostas têm sido estudadas por pesquisadores em todo o mundo. Entre as propostas mais difundidas estão a de ampliação do uso de tecnologias que emitem baixo CO<sub>2</sub>, sendo elas principalmente: CCS, do inglês *Carbon Capture and Storage*, refere-se às tecnologias de captura e armazenamento reconhecidas pelo Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas (IPCC - *Intergovernmental Panel on Climate Change*) e a CCU, do inglês *Carbon Capture and Utilization*, refere-se a captura e utilização de carbono. Estas tecnologias desempenham um importante papel nas alterações climáticas causadas pelas emissões de CO<sub>2</sub> na atmosfera, consistindo na separação do CO<sub>2</sub> provenientes, principalmente, de sistemas geradores de energia (IPCC, 2005; ARCE et al., 2017a). A CCU visa além de reduzir as emissões para a atmosfera, obter um benefício através do uso de CO<sub>2</sub> em diferentes tipos de processos industriais. Uma vez que o CO<sub>2</sub> residual é capturado, ele é reciclado para usos adicionais ao invés de armazenamento. (BAENA-MORENO et al., 2019; GODIN et al., 2021). A CCS refere-se à captura de resíduos de CO<sub>2</sub> através de várias tecnologias, em seguida, transportando-o para um local onde é armazenado normalmente por sequestros geológicos, oceânicos e minerais (BAENA-MORENO et al., 2019)

Uma das tecnologias CCS que tem ganhado importância é a denominada por carbonatação mineral (CM) por meio do sequestro mineral (WANG et al., 2018). Esta é baseada no processo natural de mitigação de CO<sub>2</sub>, conhecido como desagregação das rochas, que possui um papel importante na redução histórica das concentrações de CO<sub>2</sub> da atmosfera. A reação de carbonatação forma carbonatos inorgânicos sólidos a partir da reação do CO<sub>2</sub> com os metais presentes nas rochas silicatos, principalmente os elementos magnésio (Mg), cálcio (Ca) e ferro (Fe).

Os pesquisadores escolhem com cautela a seleção de rotas do processo, condições do processo e opções de pré-tratamento a fim de superar a cinética lenta da reação do processo (IPCC, 2005; LI; HITCH, 2018). A carbonatação indireta refere-se ao processo que ocorre em

mais de uma etapa. No caso de reação na fase aquosa é necessária a extração dos metais de interesse (dissolução ácida ou básica) presentes em minerais silicatos e, posteriormente faz-se a precipitação dos carbonatos.

A maior vantagem da CM é a segurança ambiental, ou seja, os produtos gerados (carbonatos) são estáveis e, além disso, podem ser utilizados em outros processos industriais (WANG et al., 2018). As matérias primas que são indicadas para esse processo são as rochas de silicato, incluindo a serpentina e olivina e os resíduos industriais, uma vez que são disponíveis em todo o mundo e são ricos em metais como Mg, Ca e Fe (SANNA; GAUBERT; MAROTO-VALER, 2016).

Os produtos e subprodutos derivados do processo CM têm grande potencial para serem utilizados como matéria prima em outros setores industriais como na construção e cerâmica, na agricultura, em aditivos, em enchimento de polímeros entre outras aplicações (CARMIGNANO et al., 2020). Dessa forma, a carbonatação mineral é uma alternativa de fixação do CO<sub>2</sub> de forma permanente, efetiva e ambientalmente segura (GALINA; ARCE; ÁVILA, 2019).

Entretanto, apesar da CM possuir potencial para aplicação industrial, ainda há muitos desafios para aumentar a eficiência do processo. Os principais desafios associados ao processo são a baixa eficiência na dissolução do mineral, baixa cinética de reação e elevado requerimento de energia no pré-tratamento do mineral (IBRAHIM et al., 2019). Como a etapa de carbonatação depende da eficiência da extração dos elementos de interesse, busca-se nesta pesquisa um aprofundamento no conhecimento dos efeitos dos parâmetros experimentais (temperatura do processo, concentração molar do ácido e tempo de reação) na reação de dissolução, utilizando-se um serpentinito nacional.

## 1.2 MOTIVAÇÃO E JUSTIFICATIVA

O processo de CM pode desempenhar um papel importante na captura de CO<sub>2</sub> a partir do setor elétrico e industrial (SANNA et al., 2014a).

Uma das principais vantagens da CM sobre as outras tecnologias de CCS é a abundância de fontes de matéria prima adequada para a carbonatação. Os metais de interesses, como o cálcio (Ca) e magnésio (Mg) estão presentes em muitos resíduos industriais que podem ser utilizados como matéria prima para o processo CM (AZDARPOUR et al., 2015). As principais vantagens dos resíduos são: disponibilidade, baixo custo, pré-tratamento mínimo e elevada reatividade. Além disso, o produto final pode ser utilizado em diversas aplicações, ou seja, como material de construção e em fertilizantes (IBRAHIM et al., 2019).

Uma análise dos artigos que abordam assuntos sobre CM foi realizada, utilizando a base de dados *Scopus*, como apresentado no quadro 1, pois esta permite o acesso global a artigos científicos multidisciplinares publicados internacionalmente. O termo que obteve maior ocorrência na busca foi “*Mineral Carbonation*” and “*Leaching*” pesquisado somente em artigos e sem limitar o ano da publicação, resultando em 103 publicações. A fim de restringir para artigos que contenham um planejamento experimental - Box-Behnken para otimização da etapa limitante do processo de carbonatação mineral, utilizou-se a combinação das palavras-chave “*Leaching*” and “*Box-Behnken*”, resultando em 81 artigos enquanto a combinação das palavras-chaves “*Mineral Carbonation*” and “*Leaching*” and “*Box-Behnken*” and “*Serpentinite*” não apresentou nenhuma ocorrência. Desta forma, foi possível verificar as lacunas científicas do estudo, indicando a importância do desenvolvimento de pesquisa utilizando um planejamento experimental (Box-Behnken) na etapa de lixiviação utilizando serpentinito para otimização da carbonatação mineral.

Os artigos encontrados a partir desta análise estão entre os anos de 2006 e 2020, obtendo o maior número de publicações no ano de 2019 com 19 artigos.

Quadro 1 - Combinações de palavras-chave e suas ocorrências

<i>Palavras-chave</i>	<i>Ocorrências</i>
Mineral Carbonation x Leaching	103
Leaching x Box-Behnken	81
Mineral Carbonation x Serpentinite	49
Mineral Carbonation x Leaching x Serpentinite	9
Mineral Carbonation x Leaching x Box-Behnken	2
Mineral Carbonation x Leaching x Box-Behnken x Serpentinite	0

Fonte: Scopus (2020).

A partir dessas buscas realizadas na base de dados *Scopus*, destaca-se a importância de utilizar o planejamento Box-Behnken por ser uma abordagem que permite que cada fator seja considerado individualmente, reduzindo o número de experimentos necessários para desenvolver modelos de ajuste quadrático (SHENGLI et al., 2018). O Box-Behnken demonstra ser mais eficiente comparado ao delineamento composto central, pois não contém combinações para as quais todos os fatores estão simultaneamente em seus níveis mais altos ou mais baixos. Desta forma, o Box-Behnken se adapta melhor em experimentos realizados sob condições

extremas. (FERREIRA et al., 2007).

O Brasil apresenta diversos minerais silicatos com potencial para serem utilizados como matéria prima nos processos de captura de carbono por processo CM. Recentes estudos realizados no Brasil, dentre os quais citam-se o Laboratório de Combustão e Captura de Carbono (LC<sub>3</sub>) da UNESP e o Laboratório de Combustão e Propulsão (LCP) do INPE – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, indicaram que embora o estado de Minas Gerais (MG) apresente as maiores reservas brasileiras de serpentinito industrial (totalizando 145 milhões de toneladas de rochas lavráveis e não lavráveis), aquelas rochas se mostraram menos eficientes quando utilizados como matéria prima nos processos de carbonatação mineral indireta (ARCE et al., 2017a; VIEIRA, 2016).

Em estudos anteriores, a rocha serpentinito a ser avaliada nesta pesquisa apresentou uma eficiência três vezes menor quando comparada com outros serpentinitos brasileiros. Serpentinitos com baixa eficiência também foram encontrados em outros lugares do mundo como Estados Unidos, Reino Unido, Finlândia e Austrália e reportados por outros autores (LACINSKA et al., 2016; LI et al., 2014; PARK; FAN, 2004; SANNA et al., 2013; TEIR et al., 2007b). Essas pesquisas indicaram que nem todas as rochas serpentinitos são eficientes para serem utilizadas como matéria prima. Por outro lado, a avaliação de serpentinitos de baixa eficiência, surge como uma oportunidade de conhecer suas características físico-químicas a fim de promover o aumento de sua eficiência para uso em processo de CM.

Assim, um dos grandes desafios desta tecnologia para sua implementação industrial é ter um conhecimento profundo dos minerais serpentinitos e dos efeitos dos parâmetros experimentais sobre o processo a fim de ativá-los e aumentar a sua eficiência na formação de carbonatos.

### 1.3 DELIMITAÇÃO DA PESQUISA

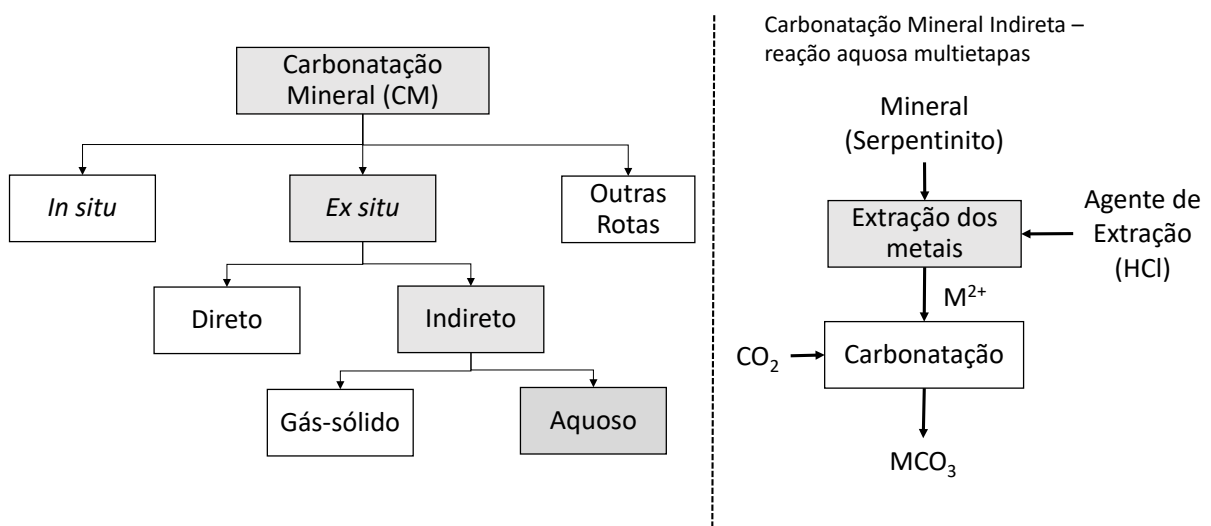
Há diferentes rotas para os processos de CM e, dependendo do autor, estas podem assumir diferentes classificações. Olajire (2013) classifica as rotas CM por *in-situ*, *ex-situ* e outras rotas. De acordo com o autor, a rota *ex-situ* refere-se ao processo industrial pelo uso de minerais naturais e resíduos alcalinos e a rota *in-situ* refere-se à injeção de CO<sub>2</sub> diretamente nas rochas em condições otimizadas a fim de acelerar o processo carbonatação mineral que ocorre na natureza. As rotas que não se enquadram em nenhuma dessas duas categorias são denominadas pelo autor por outras rotas.

A rota *ex-situ* é ainda classificada como direta e indireta e em ambos os casos, pode

ocorrer por reações gás-sólido ou em fase aquosa (OLAJIRE, 2013). Na carbonatação indireta o processo ocorre em mais etapa, sendo que no caso de reação na fase aquosa é necessária a lixiviação dos metais de interesse presentes em minerais silicatos e, posteriormente faz-se a injeção de  $\text{CO}_2$  na solução para obter os carbonatos por meio da precipitação. Na primeira etapa da CM aplica-se o processo de dissolução a partir de diferentes soluções, podendo ser elas ácidas ou básicas.

A presente pesquisa visa a aplicação no processo de carbonatação mineral como representado na Figura 1. A delimitação da pesquisa está indicada em cinza, ou seja, abordará a primeira etapa do processo de carbonatação mineral indireta em fase aquosa (dissolução ácida), utilizando o ácido clorídrico (HCl) para extrair os metais de interesse.

Figura 1 - Classificação do processo de carbonatação mineral



Fonte: Adaptado de Olajire (2013) e Bobicki et al. (2012).

Ressalta-se que a etapa de dissolução ácida é um limitante do processo, pois para aumentar a formação de carbonatos é necessário aumentar a eficiência na lixiviação dos metais presentes na matéria prima. Motivo que levou a delimitar a pesquisa no processo de dissolução ácida, não sendo abordado a etapa de carbonatação.

Com base na delimitação definida para esta pesquisa, a questão da pesquisa que norteia o desenvolvimento deste trabalho é: como promover o aumento na lixiviação de metais de interesse de um serpentinito brasileiro que apresenta baixa eficiência?



## 1.4 OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho é, a partir do conhecimento da matéria prima, propor as melhores condições de ajustes para a temperatura do processo, concentração do ácido e tempo de reação sob a dissolução ácida de um serpentinito a fim de promover o aumento na extração dos metais de interesse, principalmente de magnésio (Mg) e ferro (Fe).

Para atingir esta meta, os seguintes objetivos específicos foram estabelecidos:

1. O primeiro objetivo específico refere ao conhecimento da matéria prima (serpentinito), uma vez que é essencial conhecer suas características físico-químicas para promover o aumento na extração dos elementos de interesse e, assim, aumentar a conversão na etapa seguinte que é a carbonatação mineral. Neste objetivo estão incluídas as atividades de preparação e seleção dos materiais, para posterior caracterização físico-química da matéria prima.
2. O tamanho de partícula da matéria prima é reconhecido como um parâmetro que pode interferir no processo de dissolução ácida. A fim de compreender o efeito desta variável no processo estudado, serão conduzidos ensaios preliminares para escolher a melhor granulometria média para os ensaios exploratórios.
3. Os ensaios exploratórios de dissolução ácida têm por objetivo estudar o comportamento individual da temperatura de processo, concentração do ácido e tempo de reação na extração dos metais de interesse, utilizando a granulometria média definida nos ensaios preliminares. Tanto os ensaios preliminares como os exploratórios darão suporte às condições experimentais a serem adotadas no planejamento experimental.
4. A fim de avaliar as melhores condições para extração dos elementos de interesse e com base nos ensaios preliminares e exploratórios, o objetivo será propor uma matriz de delineamento experimental Box-Behnken. Os experimentos serão realizados e a ANOVA (análise de variância) será aplicada para determinar os fatores que apresentam influências significativas na extração dos elementos com a finalidade de propor ajustes na metodologia.

Após o cumprimento de todos os objetivos, geral e específicos, serão realizadas as caracterizações físico-químicas de todas as soluções e resíduos obtidos no processo de dissolução ácida bem como concluir quais os efeitos dos fatores experimentais estudados na

cinética de reação.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 ANÁLISE BIBLIOMÉTRICA

Uma análise bibliométrica foi realizada em base de dados *Scopus* a fim de avaliar trabalhos relevantes e abrangentes sobre o tema da pesquisa. É possível também utilizar a base de dados da *Web of Science*, porém em uma breve análise, verificou-se que os resultados eram similares e optou-se em utilizar somente a base dados *Scopus*.

A análise bibliométrica foi feita em agosto/2021, utilizando o termo “mineral carbonation” na primeira busca, resultando em 929 documentos, considerando as publicações até o ano de 2020. A partir deste resultado, foram feitas seis etapas de refinamento, como apresentada no Quadro 2.

Quadro 2 - Refinamento dos artigos encontrados

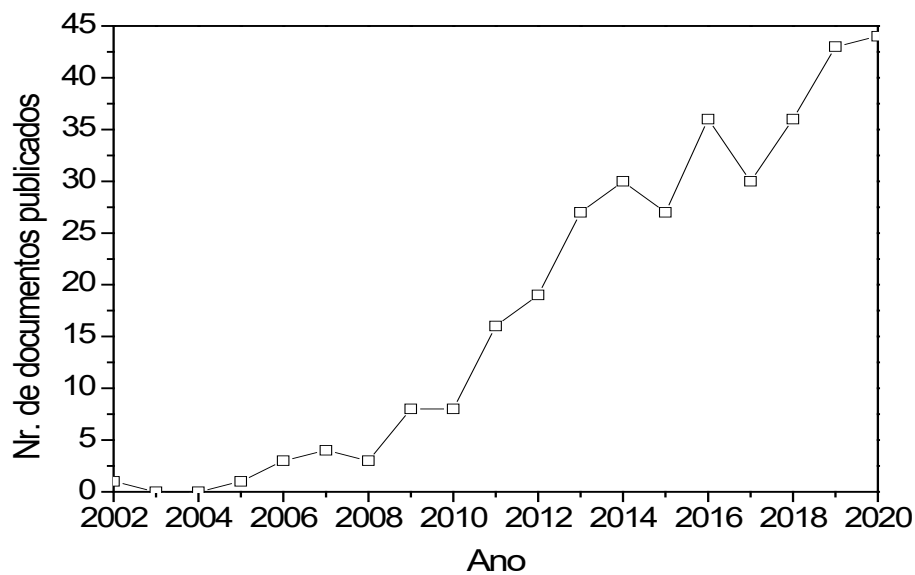
Etapas	Campos de busca	Termos de pesquisa	Limitação	Resultados
1	Article title, Abstract, Keywords	Mineral Carbonation	-	929
2	-	Dissolution	-	563
3	Subject área	-	Chemical Engineering; Energy; Environmental Science; Chemistry; Engineering	425
4	Document Type	-	Article; Review	352
5	Source type		Jornal	351
6	Language	-	English	336

Fonte: Scopus (2021).

Nota-se no Quadro 2 que após a etapa de refinamento, a pesquisa retornou 336 trabalhos entre os anos 2002 e 2020. A evolução do número de publicações por ano é apresentada na Figura 2. Considerando o refinamento aplicado, verificou-se que o primeiro artigo foi publicado

em 2002, sendo que a partir de 2006 ocorreu a evolução do número de publicações, na qual nota-se um aumento significativo de artigos publicados. Nota-se também que o comportamento do número de publicações/ano é crescente sendo o ano de 2020, com maior número de publicações com 44 artigos e, possivelmente, o número de publicações deve atingir valores maiores em de 2021.

Figura 2 - Evolução do número de documentos publicados por ano a partir de 2002

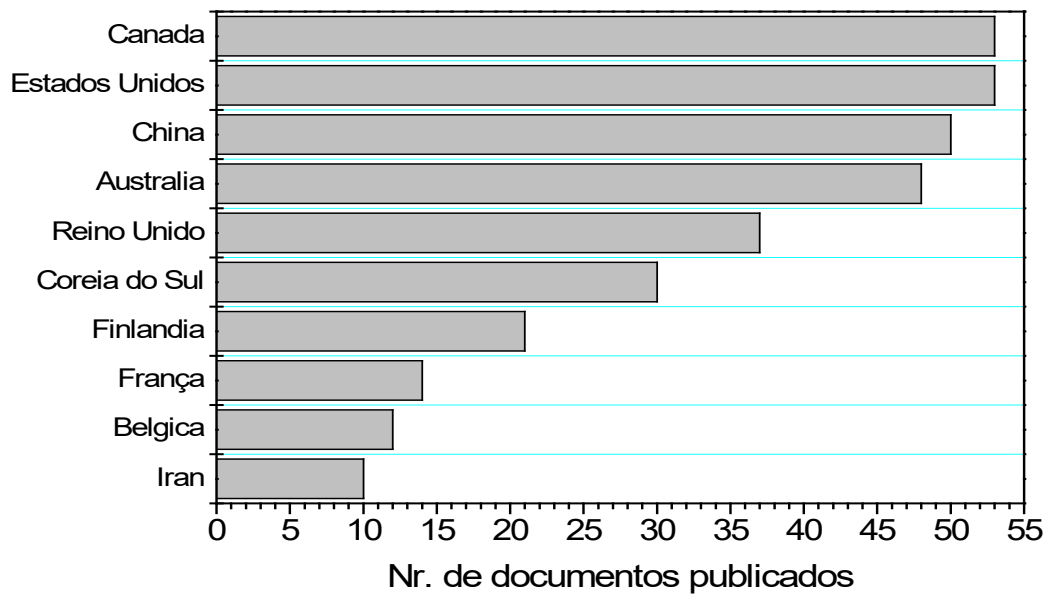


Fonte: Scopus (2021).

Em relação aos 10 países que mais publicaram, conforme apresentado na Figura 3, o Canadá e os Estados Unidos lideraram o ranking com 53 artigos publicados, seguido pelo China com 50. No Brasil foram encontradas 7 publicações nesta linha de pesquisa, ocupando a décima quinta posição, sendo 4 delas referem-se às pesquisas desenvolvidas no Laboratório de Combustão e Captura de Carbono (LC<sub>3</sub>) da UNESP/FEG e no Laboratório de Combustão e Propulsão (LCP) do INPE. Verificou-se que 3 dessas publicações brasileiras avaliaram amostras de serpentinito para o uso no processo de carbonatação mineral utilizando o método de ajuste de pH (*pH swing*), sendo duas focadas na etapa de dissolução ácida (ARCE et al., 2017a, 2017b) e 1 publicação apresentou uma análise das publicações sobre carbonatação mineral (GALINA; ARCE; ÁVILA, 2019).

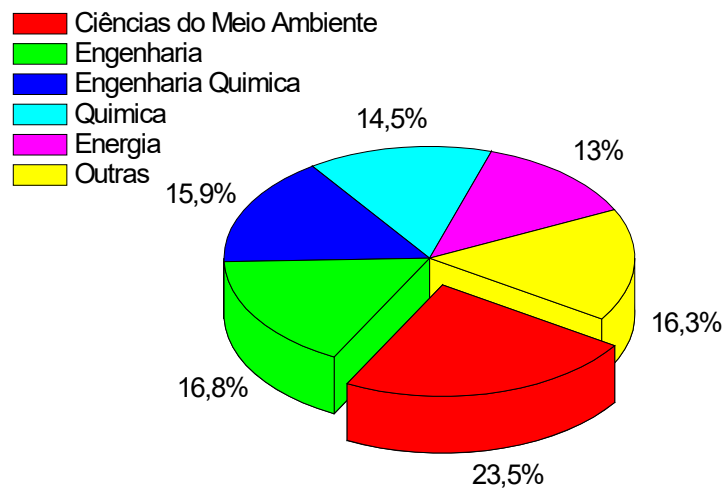
Ao avaliar o percentual de artigos publicados nas áreas escolhidas no refinamento, observa-se na Figura 4 que a Ciência do Meio Ambiente contém o maior número de publicações seguida da Engenharia.

Figura 3 - Ranking dos 10 países que mais publicaram em temas relacionados à carbonatação mineral desde 2009



Fonte: Scopus (2021).

Figura 4 - Percentual de publicações por área



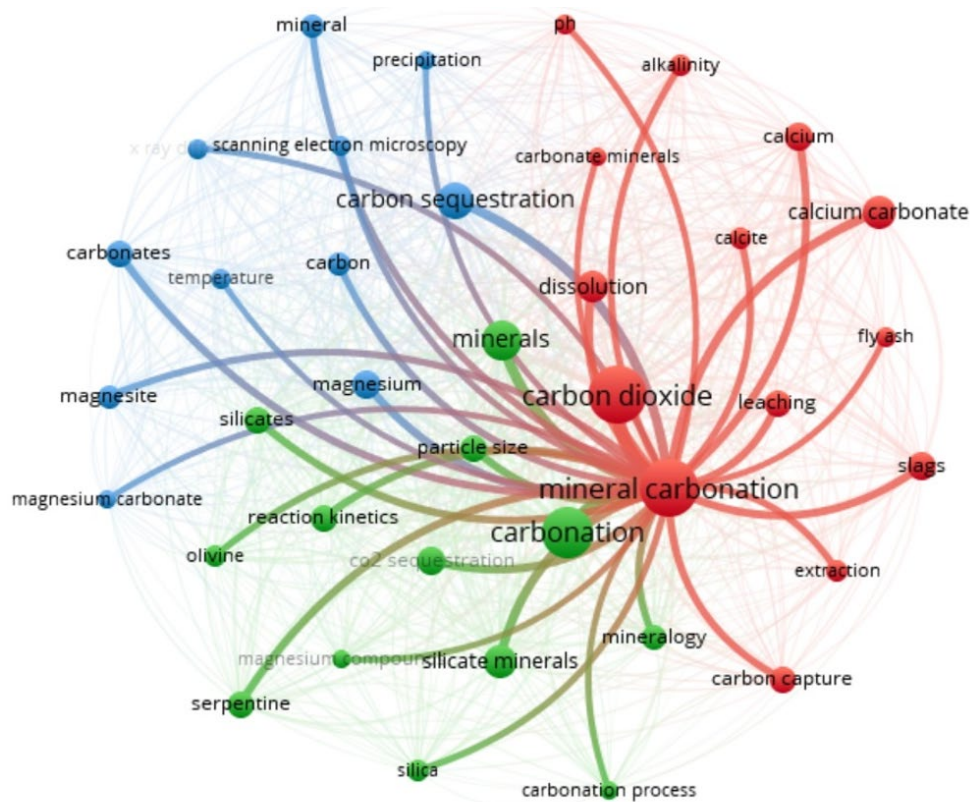
Fonte: Scopus (2021).

Os artigos seleccionados no refinamento foram avaliados pela ferramenta *VOSviewer* com o intuito de visualizar as palavras que estão mais em evidência dentro dos artigos resultando na forma de mapa, como mostrado na Figura 5. No mapa, cada círculo representa uma palavra-

chave, quanto maior o círculo maior é o seu peso. A distância entre dois círculos indica o quão forte é a ligação de coocorrência entre as palavras. As linhas entre os itens representam a conexão entre eles e as cores representam clusters com fortes links de coocorrência.

O termo de maior peso foi Carbonatação Mineral, que está vinculada com todas as palavras de grande importância para esta pesquisa, tais como dióxido de carbono, carbonatação, dissolução, minerais e serpentinito, que também possuem um peso relevante. Esse Mapa indica que é possível encontrar artigos com abordagem similares ao tema da presente pesquisa.

Figura 5 - Mapa de palavras recorrentes nos artigos selecionados no refinamento



Fonte: Scopus e vosviewer (2021).

Com o objetivo de identificar os trabalhos mais significativos sobre carbonatação mineral com foco na etapa de dissolução ácida, apresenta-se no Quadro 3 o ranking dos 5 artigos mais citados, encontrados por meio da análise bibliométrica descrita acima e no Quadro 4 os 5 artigos mais citados entre os anos de 2018 e 2020.

Estes artigos foram detalhados na sequência em ordem decrescente por número de citação.

Quadro 3 - Ranking dos 5 artigos mais citados

Título	Autores	Periódico	Citações
A review of mineral carbonation technologies to sequester CO <sub>2</sub>	(SANNA et al., 2014a)	Chemical Society Reviews	388
Precipitation in the Mg-carbonate system-effects of temperature and CO <sub>2</sub> pressure	(HÄNCHEN, et al., 2008)	Chemical Engineering Science	342
Ex-situ aqueous mineral Carbonation	(GERDEMANN et al., 2007)	Environmental Science and Technology	340
Carbon capture and storage using alkaline industrial wastes	(BOBICKI et al., 2012)	Progress in Energy and Combustion Science	317
Carbon sequestration via aqueous olivine mineral carbonation: Role of passivating layer formation	(BÉARAT et al., 2006)	Environmental Science and Technology	242

Fonte: Scopus (2021).

Sanna et al. (2014a) reportaram uma revisão sobre as tecnologias de carbonatação mineral, investigando propostas das rotas do processo e o seu papel na redução de custo para sequestro do CO<sub>2</sub>. Os autores relataram que o custo para implantação da carbonatação mineral *in-situ* e *ex-situ* são relativamente altos e que os principais desafios da tecnologia *ex-situ* é o uso de energia, a taxa de reação e o manuseio dos materiais. Eles também apontaram as lacunas científicas sobre carbonatação mineral e suas implantações, evidenciando a necessidade de um maior entendimento do processo.

Hänchen et al. (2008) apresentaram uma visão geral dos processos de produção de carbonatos de magnésio, em condições experimentais entre temperaturas de 25 °C e 120 °C e pressão de CO<sub>2</sub> entre 1 e 100 bar. Os autores relataram que ocorreu formação de magnesita em 120 °C e pressão de 3 bar com formação intermediária de hidromagnesita [Mg(CO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Mg(OH)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O]. A cinética de formação da magnesita é melhorada em pressões de 100 bar, ocorrendo sua formação imediata uma vez que há uma supersaturação. Os resultados mostraram que a precipitação e formação dos carbonatos de magnésio podem ser

compreendidos e descritos usando modelos termodinâmicos se as inibições cinéticas forem adequadamente caracterizadas.

Quadro 4 - Ranking dos 5 artigos mais citados entre o ano de 2018 a 2020

Título	Autores	Periódico	Citações
Carbon capture and utilization technologies: a literature review and recent advances	(BAENA-MORENO et al., 2019)	Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects	90
Mechanical activation of magnesium silicates for mineral carbonation, a review	(LI; HITCH, 2018)	Minerals Engineering	30
Insights into Carbonation Kinetics of Fly Ash from Victorian Lignite for CO <sub>2</sub> Sequestration	(JI et al., 2018)	Energy and Fuels	30
CO <sub>2</sub> sequestration by indirect mineral carbonation of industrial waste red gypsum	(RAHMANI, 2018)	Journal of CO <sub>2</sub> Utilization	28
Carbon dioxide storage through mineral carbonation	(SNÆBJÖRNSDÓTTIR et al., 2020)	Nature Reviews Earth and Environment	26

Fonte: Scopus (2021).

Gerdemann et al. (2007) estudaram a carbonatação aquosa *ex-situ* em três tipos de rocha ultramáfica, sendo elas: serpentina, olivina e volastonita. Os autores avaliaram a cinética da reação tendo como variáveis: tempo, temperatura e pressão do CO<sub>2</sub>, estudos de ativação, análise de energia e econômica. De acordo com os autores, os custos de carbonatação aumentam cerca de US \$ 80 e US \$ 112 por tonelada de CO<sub>2</sub> evitado envolvendo as melhorias do processo para o minério de olivina e elastonita, respectivamente. Para o antigorita, minérios de lizardita e



serpentina aumentam para cerca de US \$ 300 e US \$ 500 por tonelada de CO<sub>2</sub> evitado. Os autores sugerem rejeitos de mineração de amianto, poeira de forno elétrico a arco (EAF), escória de siderurgia, pó de forno de cimento, resíduos de concreto e cinzas volantes de carvão como recursos alternativos para carbonatação *ex-situ* evidenciando uma abordagem integrada de sequestro de carbono com a combinação de remediação de resíduos.

Bobicki et al. (2012) apresentaram uma visão geral dos tipos de resíduos industriais que podem ser usados para o sequestro mineral, sendo eles: escórias de aço, cinzas, resíduos de cimento e mineração. Os autores apresentam também as rotas do processo disponíveis e relatam as vantagens e desvantagem de cada resíduo.

Béarat et al. (2006) avaliaram a carbonatação mineral aquosa da olivina variando o tempo de reação e o tamanho da partícula. Os produtos da reação de carbonatação foram magnesita, sílica e olivina não reagida. Os autores relataram que a formação da camada passivadora rica em sílica durante a carbonatação mineral tem o potencial de inibir a reatividade da carbonatação e que a grande maioria do custo do processo está associado a redução do tamanho de partícula.

Baena-Moreno et al., (2019) apresentaram uma revisão de literatura sobre as tecnologias e as aplicações de captura e utilização do carbono. Dentre as diferentes alternativas estudadas para a utilização do CO<sub>2</sub>, os processos de carboxilação, consistindo na síntese de carbonatos e carboxilatos, se destacaram. Os autores concluíram que tanto a produção de ácido salicílico quanto a de carbonato de dimetila e a carbonatação mineral se apresentam como as aplicações mais prováveis do CO<sub>2</sub>, pelo menos, em curto prazo.

Li e Hitch (2018) apresentaram uma revisão sobre as técnicas de ativação mecânica de silicatos de magnésio, como a olivina e a serpentina em processos de carbonatação mineral. Segundo os autores, a ativação mecânica é um dos métodos mais eficientes para acelerar a taxa de reação de carbonatação, uma vez que causa um distúrbio na estrutura cristalina do silicato. Os autores concluíram que o processo de ativação mecânica do silicato é simples, porém energeticamente devido a moagem do material é bastante cara, por isso é necessário desenvolver estratégias para torná-lo viável economicamente.

Ji et al. (2018) investigaram a cinética da reação e as etapas limitantes da taxa de carbonatação por meio de cinzas volantes através da carbonatação aquosa direta. As condições experimentais foram conduzidas em um reator de pressão em várias temperaturas (40, 50, 60 e 70 °C), taxas de agitação (900, 1050, 1200 e 1350 rpm) e pressões de CO<sub>2</sub> (3, 4, 5, 6 e 7 bar). Os resultados evidenciam que tanto a taxa de carbonatação quanto a eficiência máxima de carbonatação podem ser melhoradas pela otimização dos parâmetros e pela introdução de NaHCO<sub>3</sub>.

Rahmani (2018) investigou o processo de carbonatação mineral indireta através do gesso vermelho que é uma fonte rica em ferro e cálcio. Foi utilizado na etapa de dissolução o 1,5 M de ácido sulfúrico a 70 °C por 2 h a uma pressão atmosférica de 1 atm e foi adicionado 2,1 M de hidróxido de amônio para obter o produto carbonatado. Segundo os autores, a carbonatação mineral do gesso vermelho gerou mudanças no progresso da reação com as fases de Ca e, portanto, o hidróxido de cálcio dissolvido passou a controlar o pH e a captação de CO<sub>2</sub>.

Snæbjörnsdóttir et al. (2020) apresentaram uma discussão sobre o potencial da carbonatação mineral para enfrentar o desafio global de CCS e sua contribuição para as reduções de CO<sub>2</sub> atmosférico em longo prazo. A ênfase é colocada nos avanços em tornar esta tecnologia mais econômica e na exploração dos limites e aplicabilidade global da mineralização de CO<sub>2</sub>.

## 2.2 CARBONATAÇÃO MINERAL

Há diferentes tipos de rotas no processo de carbonatação mineral (CM), sendo estas classificadas por *in-situ*, na qual ocorre a injeção direta do CO<sub>2</sub> na rocha, *ex-situ* que ocorre a mesma reação, porém acima do solo, além de outras rotas. Considerando a aplicação em processos industriais, a CM *ex-situ* é a mais vantajosa, pois a captura do CO<sub>2</sub> ocorre no local onde é gerado, sendo está também classificada como direta e indireta e em ambos os casos, pode ocorrer por reações gás-sólido ou em fase aquosa (OLAJIRE, 2013).

O processo *ex-situ* de maneira direta é o processo mais simples, pois ocorre em apenas uma única etapa, na qual o CO<sub>2</sub> reage com o mineral sem nenhum pré-tratamento. O pré-tratamento pode acelerar o processo CM, sendo eles denominado por térmico, mecânico ou químico. Porém, a principal limitação da maioria dos métodos de pré-tratamento é a alta demanda de energia (SARAN; ARORA; YADAV, 2018; LI; HITCH, 2018; WOODALL et al., 2019). O processo *ex-situ* de maneira indireta pode ocorrer em duas ou mais etapas, podendo ainda ser por reação em fase aquosa ou gás-sólido.

Considerando a reação em fase aquosa, a primeira etapa do processo consiste na lixiviação de metais de interesse, geralmente Ca, Mg e Fe, presentes em um mineral silicato, pela aplicação do processo de dissolução a partir de diferentes soluções, podendo ser elas ácidas ou básicas. Na segunda etapa da CM indireta, ocorre a reação gás-sólido de carbonatação pela injeção de CO<sub>2</sub> na solução obtida no processo de dissolução, gerando assim carbonatos insolúveis e estáveis (AZDARPOUR et al., 2015; SANNA; GAUBERT; MAROTO-VALER, 2016; GALINA; ARCE; ÁVILA, 2019).

As vantagens da carbonatação indireta sobre a carbonatação aquosa direta é a produção de carbonatos puros de alto valor agregado posto que ocorre a possibilidade da otimização separadamente de cada etapa, sendo a dissolução ácida a etapa limitante do processo devido a cinética lenta da reação e o grande consumo de produtos (IBRAHIM et al., 2019; VEETIL; HITCH, 2020).

Saran, Arora e Yadav (2018) fizeram uma revisão sobre carbonatação mineral considerando a rota direta (*in-situ*) e indireta (*ex-situ*) do processo. Os autores utilizaram a literatura para comparar os parâmetros, como: via de reação, cinética da reação e custo do processo. Entretanto, concluíram que o processo de rota indireta de várias etapas foi o mais eficiente por apontar várias vantagens como melhor cinética da reação e qualidade do produto final podendo assim ser viável para o sequestro de CO<sub>2</sub>.

Galina, Arce e Ávila (2019) analisaram a evolução de artigos publicados sobre carbonatação mineral entre os anos de 2002 e 2018. De acordo com os autores os produtos mais utilizados nos estudos foram resíduos de mineração, cinza volante de carvão e escória de siderurgia, uma vez que os resíduos de mineração se destacam por apresentarem maior concentração de metais alcalinos (Mg e Ca). Os autores concluíram que há necessidade de outras pesquisas com o objetivo de aumentar a taxa de reação, reduzir o uso de reagentes e definir a matéria prima ideal para o processo.

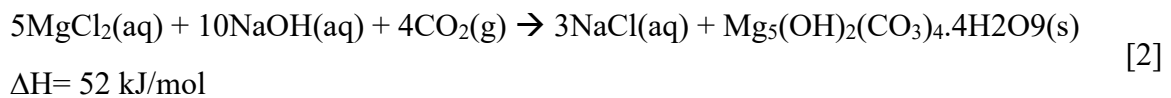
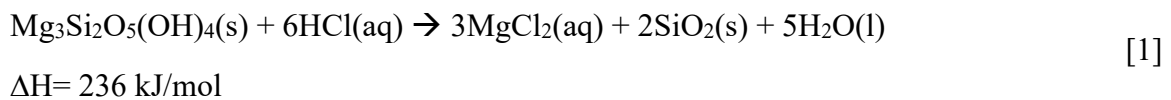
Veetil e Hitch (2020) evidenciaram o desenvolvimento, desafios e as lacunas da carbonatação mineral aquosa *ex-situ* avaliados a partir da coleta de dados na literatura e livros publicados sobre carbonatação mineral. De acordo com os autores, um dos grandes desafios que dificultam a implantação bem-sucedida da tecnologia em grande escala são o alto custo de operação, intensidade de energia, reação lenta e baixa taxa de eficiência de fixação de CO<sub>2</sub>.

### 2.3 ETAPA DE DISSOLUÇÃO NA CARBONATAÇÃO MINERAL AQUOSA INDIRETA POR AJUSTE DE pH (*pH SWING*)

A primeira etapa de qualquer processo de ajuste de pH é a extração do metal da matéria-prima, pois é controlada principalmente pela difusão da camada do produto, controle da reação química ou uma combinação desses dois parâmetro uma vez que é a etapa chave para o sucesso da carbonatação mineral (AZDARPOUR et al., 2015). No ajuste de pH, a solução apresenta-se um nível ácido na etapa de extração dos metais e básico durante o processo de precipitação dos carbonatos.

De acordo com a literatura, a aplicação de ácido clorídrico (HCl) é a mais favorável por

possibilitar uma eficiência de extração maior de Mg comparado a outros ácidos mais fortes, sendo assim amplamente utilizado no processo carbonatação mineral *ex-situ* indireto porém apresenta alto custo de extração para recuperação de HCl (ARCE et al., 2017a, 2017b; CARMIGNANO et al., 2020; HEMMATI et al., 2014a; YADAV; MEHRA, 2021). A primeira etapa do processo de CM, referente a reação de dissolução com HCl, é apresentada na equação [1] e a segunda etapa denominada carbonatação, referente à injeção de CO<sub>2</sub> na solução obtida na dissolução é apresentada na equação [2]. Ressalta-se que utiliza-se uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) para estabilizar o pH (potencial de hidrogênio) (TEIR et al., 2009).



A carbonatação mineral aquosa indireta por ajuste de pH apresenta vantagens como baixo consumo de energia quando comparada as outras rotas e a possibilidade de otimizar separadamente as etapas de lixiviação e a carbonatação, obtendo assim alta taxa de conversão e produtos de alta pureza (AZDARPOUR et al., 2015).

Existem estudos sobre a carbonatação mineral indireta para os quais as maiores eficiências foram obtidas por meio do método de ajuste de pH (ARCE FERRUFINO et al., 2018). Este método é cineticamente favorável e requer uma reação curta de tempo e também permite a separação e recuperação de produtos com alto nível de pureza (sílica, óxidos de ferro e carbonatos) que poderia ser potencialmente usado em uma ampla gama de setores, reduzindo assim as emissões da produção desses materiais (ARCE FERRUFINO et al., 2018).

Farhang et al. (2019) concluíram que os principais fatores que influenciam a taxa de dissolução do mineral são a área de superfície reativa, relacionada à distribuição do tamanho das partículas, pH da solução, tempo de reação e temperatura de processo, bem como as concentrações dos reagentes. Os autores relataram que a temperatura desempenha um papel importante na aceleração da etapa de dissolução, uma vez que a quantidade do Mg e Si aumentaram conforme o aumento na temperatura e se aproximava da estequiométrica em temperaturas mais altas. Resultados de vários estudos sugerem que a dissolução da serpentina é, em última análise, dificultada pela formação de uma camada protetora de sílica amorfa. Os tratamentos físicos e térmicos são considerados essenciais para aumentar a reatividade da serpentina (FARHANG et al., 2017; LI; HITCH, 2018; TEIR et al., 2007a, 2007b).

Os silicatos de magnésio estão disponíveis em todo o mundo, em grandes quantidades em comparação com os silicatos de Ca, com olivina (fosterita,  $Mg_2SiO_4$ ) e serpentina, sendo estes os minerais mais adequados em termos de conteúdo de Mg e absorção de  $CO_2$ . A serpentina é um grupo de aproximadamente vinte minerais, sendo uma família de minerais versáteis ricos em silicato de Mg e com várias fases polimórficas, todos com composição química semelhante  $[Mg_3Si_2O_5(OH)_4]$ . Suas estruturas são geralmente compostas por camadas octaédricas ricas em Mg,  $[MgO_2(OH)]^{6-}$ , ligado a um silicato tetraédrico,  $[SiO]^{2-}$  (CARMIGNANO et al., 2020; SANNA et al., 2014b).

Os depósitos naturais mais importantes do grupo de serpentinito ocorrem na Austrália, Armênia, Itália, Rússia, Estado Unidos, Canadá, Paraguai, Nova Zelândia e Brasil. No Brasil a reserva de serpentinito é concentrada, principalmente, nos estados de Minas Gerais e Paraná, em que o principal tipo de serpentina encontrada é a lizardita, além de Goiás, em que o principal tipo de serpentina encontrada é a crisotila (CARMIGNANO et al., 2020).

### **2.3.1 Dissolução ácida pelo método de ajuste de pH aplicado ao serpentinito**

O Quadro 5, apresenta um resumo dos experimentos na etapa de dissolução a partir do método variação de pH utilizando rocha de serpentinito, a fim de comparar com os resultados obtidos nesta pesquisa.

Teir et al. (2007a) compararam o uso do HCl e  $HNO_3$  no processo de dissolução a partir de um serpentinito encontrado na região central da Finlândia. Os autores utilizaram um 1 L de ácido com concentração de 4 M para 100 g de serpentinito com granulometria média de 100  $\mu m$ . A solução foi aquecida a 70 °C por 2 h com rotação de 650 rpm. Os resultados de extração do Mg foram de 88% para o  $HNO_3$  e 93% para o HCl, ambas as soluções foram capazes de extrair a maior parte do magnésio da serpentinita porém o HCl dissolveu significativamente mais ferro do que  $HNO_3$ . Os autores observaram que o magnésio é removido através dos poros da matriz de sílica da serpentina, deixando o material altamente poroso consistindo principalmente de sílica amorfa.

Quadro 5 - Resumo dos experimentos dos artigos encontrados

<i>Matéria prima</i>	<i>Mineral</i>	<i>Composição principal</i>	<i>Ácido usado (mol/L)</i>	<i>Dissolução (Condição)</i>	<i>Extração de Mg</i>	<i>Extração de Fe</i>	<i>Referência</i>
Serpentinito	83% serpentina (crisotila, antigorita, lizardita); 14 % Magnetita	40% MgO; 40,3% SiO <sub>2</sub> ; 13,8% FeO	4M HCl /HNO <sub>3</sub>	100 g (100 µm) / L; 70 °C, 2 h	88% HNO <sub>3</sub> ; 93% HCl	37% HNO <sub>3</sub> ; 87% HCl	(TEIR et al., 2007a)
Serpentinito	N.A	40,1% MgO; 38,1% SiO <sub>2</sub> ; 7,4% Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	2M (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; NH <sub>4</sub> Cl; NH <sub>4</sub> HSO <sub>4</sub> ; H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	75-150 µm; 20 g; 400 mL; 70 °C, 3 h	52% NH <sub>4</sub> HSO <sub>4</sub> 3-5% NH <sub>4</sub> Cl e (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 47% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	N.A	(WANG; MAROTO-VALER, 2011)
Serpentinito	98% serpentina (rica em lizardita); 2% Hematita e vestígios de calcita	N.A	X - NH <sub>4</sub> HSO <sub>4</sub>	X - µm; 20g/200mL; X - °C, 3h	X	N.A.	(SANNA et al., 2013)
Serpentinito	46,04% forsterita; 26,49% lizardita; 13,89 % crisotila; 13,59% magnetita -	40,72% MgO; 37,35% SiO <sub>2</sub> ; 8,14% FeO	1M HCl	40g (10-50 µm) / L 80 °C, 6h	94%	94%	(HEMMATI et al., 2014b)
Serpentinito S-GO / S-MG	S-GO (lizardita, brucita, clinocrisotila, magnesita e magnetita); S-MG (antigorita, talco, lizardita, actinolita e cromita)	S-GO (43,33% MgO; 40,64% SiO <sub>2</sub> ; 12,61% Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ); S-MG (30,63% MgO; 52,09% SiO <sub>2</sub> ; 11,82% Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )	4M HCl	S-GO (302 µm); 146 g/L; S-MG (302 µm e 69 µm); 168 g/L - 100 °C, 2h	S-GO (302 µm - 94%); S-MG (302 µm - 34%); S-MG (69 µm - 36%)	S-GO (302 µm - 94%); S-MG (302 µm - 60%); S-MG (69 µm - 71%)	(ARCE et al., 2017a)

Notas: X - variáveis; N.A. - não aplicável

Fonte: Produção do próprio autor e scopus (2021).

Wang; Maroto-Valer (2011) avaliaram a etapa de dissolução do processo indireto de uma amostra de serpentinito dissolvido com uma série de soluções diferentes:  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . No processo de dissolução ácida, os autores utilizaram uma concentração de 2 M do solvente, 3 horas de reação e granulometria média da amostra de 75-150  $\mu\text{m}$ . A solução de  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  foi o solvente mais eficiente na extração de magnésio e, a partir desse resultado, os autores avaliaram o efeito da temperatura (70, 80, 90 e 100 °C) com 1,4 M de  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  por 3 h. Os autores concluíram que a temperatura desempenha um papel importante na etapa de dissolução devido a eficiência de extração mais alta conforme o aumento da temperatura. Eles obtiveram extração de 100% do Mg e 98% do Fe, porém apenas 17,6% de Si.

Sanna et al. (2013) investigaram os parâmetros temperatura (50, 70, 100, 120, 140 °C), tamanho de partícula (<75, 75-150, 150-300, 500-700  $\mu\text{m}$ ), relação sólido-líquido (25, 50, 100 g/L), concentração de  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  (1M, 1,4M, 2M, 2,8M, 3M) que podem influenciar no processo de dissolução ácida utilizando um serpentinito. Os autores relataram que a melhor condição utilizada foi a temperatura de 140 °C, concentração de 2,8M  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ , partículas menores que 250  $\mu\text{m}$  e razão de sólido líquido de 100 g/L e tempo de 1 h. Eles obtiveram uma eficiência de extração de 80% e afirmaram que a temperatura desempenhou um papel importante na aceleração da dissolução.

Hemmati et al. (2014b) estudaram o processo de carbonatação mineral aquosa em multietapas a partir de um minério de silicato encontrado em Quebec, no Canadá. Os experimentos na etapa de dissolução ácida foram realizados com 40 g da amostra com granulometria entre 10-50  $\mu\text{m}$  para 1 L de ácido clorídrico de 1 M, com temperatura de 80 °C e 6 h de reação. A eficiência da dissolução foi de 94 %. No entanto 85% foi extraído em 2 h de reação. Após a etapa de dissolução foi realizado a precipitação de hidróxidos de ferro, utilizando a solução de NaOH, e o processo de carbonatação com  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  para produção de carbonato de magnésio. Os autores obtiveram uma eficiência na carbonatação de 82,5%.

Arce et al. (2017a) avaliaram a reatividade de duas diferentes rochas de serpentinito brasileiras, provenientes dos estados de Goiás (S-GO) e Minas Gerais (S-MG) na etapa de dissolução ácida para uso no processo carbonatação mineral por ajuste de pH. As condições da reação foram aproximadamente: 150 g/L para 4 M de HCl por 2h de reação e temperatura de 100 °C e amostras com granulometrias médias de 69  $\mu\text{m}$  e 302  $\mu\text{m}$ . Os experimentos resultaram em eficiência de extração de 94% para o S-GO, sendo extraído 84% em 30 min. O S-MG apresentou uma eficiência de 34% de Mg e 60% de Fe. Devido a sua baixa eficiência em relação

ao S-GO, os autores reduziram o tamanho da partícula para 69  $\mu\text{m}$  e realizaram o experimento utilizando as mesmas condições e obtiveram eficiências de aproximadamente 36% de Mg e 71% de Fe. Os autores relataram que as características mineralógicas e estrutural do S-GO proporciona maior reatividade uma vez que o SMG é mais estável pelo teor nível de  $\text{Al}^{3+}$ . Os autores concluíram que as propriedades físico-químicas determinam a eficiência de extração no processo de dissolução.

Lacinska et al. (2016) avaliaram o processo de dissolução a partir de uma ampla seleção de minerais serpentinitos, pois apresentam composição semelhantes, mas a estrutura cristalina diferente devido aos desajustes das camadas. As condições experimentais utilizadas foram em solução de bissulfato de amônio,  $(\text{NH}_4)\text{HSO}_4$ , 1,4 M, 70 °C, pressão ambiente e tempo máximo de 3 h. Os autores relatam que a eficiência de extração depende fortemente do tempo de reação e do tipo de mineral da serpentina, ou seja, sua estrutura cristalina e química, uma vez que a interação dos dois, juntamente com a microestrutura da rocha, explica o desempenho relativamente baixo da antigorita e de qualquer lizardita aluminosa bem cristalina. Por outro lado, qualquer crisotila, não-aluminosa, lizardita muito espaçada ou matéria-prima de serpentina desordenada pode ser fortemente recomendada para a rota *ex-situ*.

## 2.4 PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS

O termo *Design of experiments* (DOE), conhecido também como planejamento experimental ou delineamento de experimento é uma técnica aplicada a fim de conhecer o espaço experimental possibilitando a redução no número de experimentos, economia de materiais e de energia (KALINOWSKA; BYSTRZANOWSKA; TOBISZEWSKI, 2021).

Os experimentos de fatoriais completo e fracionários servem para rastrear um grande número de parametros e identificar os mais importantes. Nos experimentos de fatoriais completo são consideradas todas as combinações possíveis entre as variáveis e os níveis. Quando o experimento possui mais de três níveis, uma alternativa é a utilização de experimentos fatoriais fracionados, no qual é realizado um arranjo que varia simultaneamente as variáveis e os fatores. Os projetos de experimento de segunda ordem mais comumente aplicados são o desenho de composto central (CCD), delineamento de Box-Behnken (BBD) e Doehlert que serve para realizar a otimização quando se pretende avaliar vários fatores, diferentes níveis e interações a fim de definir os modelos matemáticos associados a metodologia de superfície de resposta (CAZETTA; SPESSATO; ALMEIDA, 2021).

O planejamento de Box-Behnken geralmente é mais eficiente em termos de redução de



número de experimentos sem perda de generalidade, quando comparados com os desenhos de compostos centrais. Isso se dá porque pontos de resposta do modelo BBD sempre estão dentro de um limite de operação seguro, ou seja, não contém combinações para as quais todos os fatores estão simultaneamente em seus níveis mais altos ou mais baixos. Isso pode ser vantajoso quando as combinações de níveis dos fatores são inviáveis ou impossíveis de testar experimentalmente e são úteis para evitar experimentos realizados em condições extremas (BISWAS et al., 2014; FERREIRA et al., 2007).

O termo *Response Surface Methodology* (RSM) ou metodologia de superfície de resposta é aplicado após a etapa de triagem (estudo dos fatores significativos) para realizar a modelagem dos dados experimentais usando preferencialmente o ajuste de mínimos quadrados e a localização dos ótimos. A metodologia RSM é principalmente aplicada em procedimentos de extração sendo mais eficiente quando combinado com o projeto experimental (VERA CANDIOTI et al., 2014).

## 2.5 PLANEJAMENTO BOX BEHNKEN EM PROCESSOS DE LIXIVIAÇÃO DE METAIS

Biswas et al. (2014) investigaram o comportamento da dissolução do níquel e cobalto da camada de cromita laterítica das minas de Sukinda usando ácidos orgânicos sintéticos avaliando vários fatores, como: tipo e concentrações de ácido orgânico, temperatura de lixiviação e tempo. Os parâmetros de lixiviação foram otimizados usando o método de superfície de resposta (RSM) juntamente com o planejamento Box-Behnken (BBD, do inglês *Box-Behnken design*) antes do estudo cinético.

Alaoui et al. (2015) investigaram o processo de lixiviação de rejeitos de minas de manganês aplicando planejamento de experimentos. Os parâmetros selecionados na investigação foram a quantidade de ácido sulfúrico, oxalato de potássio e densidade da polpa. Nesta técnica, o objetivo foi otimizar a superfície de resposta que é influenciada por vários parâmetros do processo empregado. Foi relatado que a metodologia RSM do BBD foi considerada eficaz na determinação da zona ideal dentro da região experimental, mostrando que a recuperação do manganês foi de 80% nas melhores condições.

Mehmet et al. (2015) avaliaram os efeitos das variáveis, como: concentração de ácido sulfúrico, tempo, temperatura e razão líquido/sólido (L/S) para identificar as condições ideais, utilizando o BBD a partir da poeira de fabricação de aço do forno elétrico a arco (EAF). A pesquisa visou maximizar a lixiviação de zinco e minimizar a lixiviação de ferro nos resíduos de EAF. Os autores afirmaram que a metodologia da superfície de resposta pode ser usada

com sucesso para a determinação de parâmetros ótimos de lixiviação seletiva de zinco a partir do EAF. Os resultados mostraram que a concentração de ácido e a temperatura de lixiviação foram os parâmetros mais efetivos na recuperação da lixiviação de ferro, relatando as condições ótimas para 2,35 mol/L de concentração de ácido sulfúrico, temperatura de 25 °C, tempo de 56,42 min e razão de 5 L/S, obtendo em torno de 79,09% Zn e 4,08% Fe.

Zhao et al. (2020a) aplicaram uma modificação da escória, adicionando óxido de manganês, seguida de um tratamento com lixiviação para a dupla finalidade de imobilização de cromo e co-extração de cálcio e magnésio. Além disso, os efeitos combinados do valor do pH (pH), tempo da lixiviação (t) e temperatura (T) na eficiência da extração. Os autores aplicaram o BBD e programação quadrática. As condições ótimas do processo encontradas foram: pH=2, t =120 min e T=20 °C. Nessas condições, os rendimentos de lixiviação de cálcio e magnésio atingiram cerca de 65% e 55%, respectivamente.

Zhao et al. (2020b) utilizaram o BBD para otimizar os dados experimentais da extração do cromo da cromita de baixo Fe (II) utilizando ácido sulfúrico. As variáveis do processo de lixiviação foram: concentração de ácido sulfúrico, razão ácido dicrômico/cromita e temperatura de processo. Os autores relataram que as condições ótimas do processo de lixiviação foram encontradas em uma temperatura de 176 °C, razão ácido dicrômico/cromita de 0,12 e concentração de ácido sulfúrico de 81%, indicando que as variáveis dependentes exibiam fortes intercorrelações e os modelos desenvolvidos com base em critérios estatísticos mostraram excelente precisão de predição.

### 3 MATERIAL E MÉTODO

#### 3.1 MATÉRIA PRIMA

A matéria prima utilizada nesse estudo, trata-se de um 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, Brasil, sendo denominada por SMG.

A amostra foi recebida triturada em uma faixa granulométrica aberta, sendo previamente avaliada e preparada para este estudo. Duas amostras com granulometrias médias diferentes foram utilizadas na pesquisa, sendo denominadas por:

- SMGDS: obtida em faixa granulométrica aberta entre as peneiras de 0,125 mm e 0,710 mm e diâmetro médio de Sauter de 0,239 mm;
- SMGAB25AL: granulometria estreita abaixo de 25  $\mu\text{m}$ .
- O método utilizado na preparação da amostra está detalhado no APÊNDICE A.

#### 3.2 MATERIAIS DE CONSUMO

Nos ensaios de dissolução ácida são utilizados os seguintes materiais e reagentes:

- Ácido clorídrico (HCl) P.A. com peso molecular de 36,46 g/mol e concentração mínima de 37% (Fabricante Dinâmica);
- Glicerina ( $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$ ) P.A, Fabricante Synth;
- Papel filtro qualitativo para laboratório, Fabricante Unifil;
- Água deionizada.

#### 3.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

Na caracterização da matéria prima e das soluções obtidas são utilizados os equipamentos descritos abaixo:

**Análise Térmica (TGA/DTA/DSC):** na caracterização da decomposição térmica da matéria prima e dos resíduos do processo de dissolução, foi utilizado um sistema simultâneo da TA Instruments - SDT TGA-DSC Q600 disponível no Laboratório de Combustão e Captura de

Carbono (LC<sub>3</sub>) do Departamento de Química e Energia da Faculdade de Engenharia, Campos de Guaratinguetá (UNESP/FEG). Utiliza-se cadinho de alumina, por suportar altas temperaturas e não ter efeito sobre o processo de decomposição das amostras. Os testes foram realizados com amostra de (20±1) mg, em atmosfera inerte de nitrogênio (N<sub>2</sub>), vazão volumétrica de 100 mL/min e razão de aquecimento de 10 °C/min, desde a temperatura ambiente até 1100°C, sendo feito a aquisição a partir da temperatura de 30 °C.

**Espectroscopia de Absorção Atômica (AA):** na determinação das concentrações dos metais de interesse (Mg e Fe) presentes na solução final, foi utilizado um espectrofotômetro de absorção atômica da Shimadzu AA-7000 disponível no Laboratório de Caracterização de Materiais do Departamento de Engenharia de Materiais (UNESP/FEG). Foram utilizadas soluções padrões de Ferro e Magnésio diluídas nas proporções de 0,5; 5; 10; 15 e 20 ppm para a obtenção da curva de calibração.

**Difração de Raios-X (DRX):** na caracterização os resíduos obtidos no processo de dissolução ácida, foi utilizado um difratômetro de raios-X (DRX) D8 Advance Ecoda da marca Bruker do Departamento de Materiais (UNESP/FEG), utilizando os seguintes parâmetros: intervalo  $2\theta$  de medição: 10°-110°, corrente de 25 mA, tensão de 40 kV, passo de 0,04, tempo de contagem de 0,1 s, fenda de 0.6mm e velocidade da amostra de 10 rpm. Os dados de difração de raios-X foram analisados pelo software SearchMatch.

**Fluorescência de raios x (FRX):** os teores de magnésio (Mg) e ferro (Fe) da amostra foram determinados por FRX realizada pela Central Analítica (CAQI) do Instituto de Química da USP/EESC em um espectrômetro de fluorescência de raios-X por dispersão de energia (ED-XRF). A fonte de Raios-x é composta por um ânodo de Rh (Ródio) e utilizou-se um fluxo de He (gasoso) entre o suporte da amostra e o detector a fim de se melhorar a sensibilidade na detecção dos elementos químicos.

## 3.4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

### 3.4.1 Equipamentos utilizados na preparação das amostras

Previamente aos ensaios, as amostras são preparadas e selecionadas sendo detalhado o procedimento de preparo no APÊNDICE A. Nesta etapa são utilizados diversos equipamentos dentre os quais citam-se:

1. Moinho de jarro Solab SL-35 com bolas de alumina disponível no Laboratório de cerâmicos do Departamento de Materiais (UNESP/FEG)
2. Estufa da marca Quimis modelo Q317M-33, disponível no LC<sub>3</sub> (UNESP/FEG);
3. Agitador de peneiras de conjunto de peneira em inox da série Tyler, ambos da marca Bertel, disponível no LC<sub>3</sub> (UNESP/FEG);
4. Balanças analíticas de precisão da marca Shimadzu.

### **3.4.2 Equipamentos e vidrarias utilizados nos ensaios de dissolução ácida**

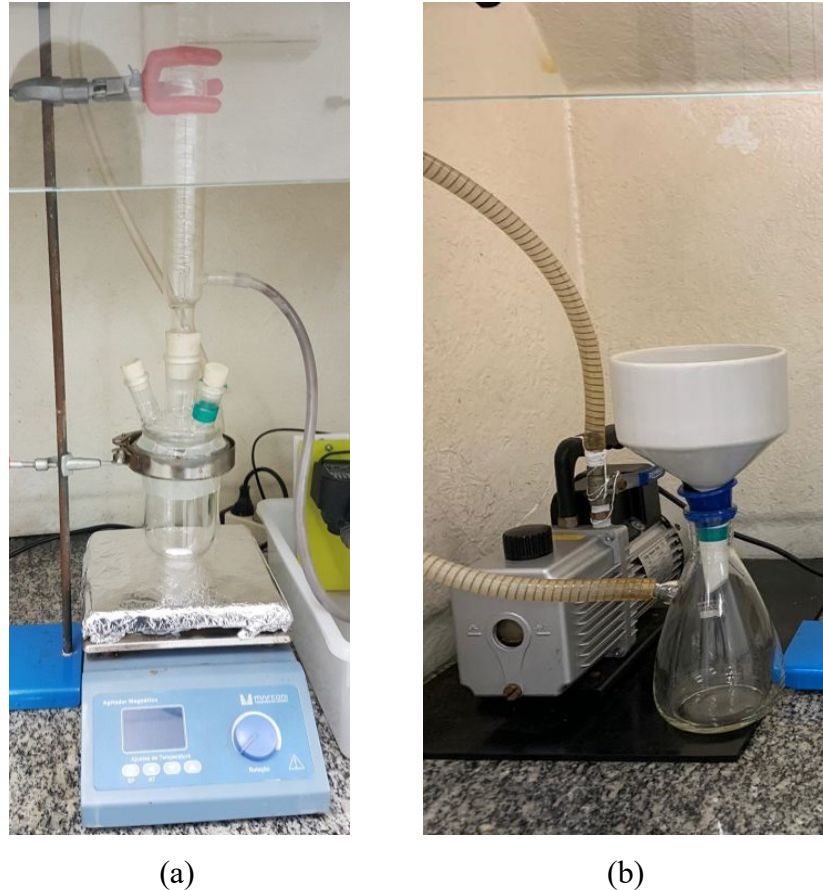
No desenvolvido da pesquisa de dissolução ácida são utilizados os seguintes equipamentos e vidrarias:

1. Agitador magnético com aquecimento e controle digital de temperatura com termômetro encapsulado, da marca Marconi (modelo 1085/1);
2. Barra magnética de 250 mm de comprimento;
3. Reator de vidro borossilicato de 250 mL com tampa quatro bocas esmerilhadas, fabricado pela Diogolab, com cinta abraçadeira de aço inox;
4. Condensador Graham de vidro tipo serpentina com duas juntas esmerilhada com comprimento de 300 mm;
5. Bomba de vácuo da marca Ilmavec.

### **3.4.3 Montagem da bancada experimental**

A bancada experimental de dissolução ácida é montada dentro da capela do LC<sub>3</sub> (UNESP/FEG). O reator é equipado com o condensador resfriado a água para evitar perda do ácido por evaporação. Para a agitação e o aquecimento da solução dentro do reator utiliza-se agitador magnético com controlador de temperatura digital e banho de glicerina. Para separar a solução líquida final é utilizado um sistema a vácuo. Na Figura 6 apresenta-se a bancada experimental montada para os experimentos e também o sistema a vácuo.

Figura 6 - Bancada experimental utilizada na dissolução ácida das amostras SMGDS e SMGAB25AL: (a) Processo de dissolução ácida; (b) Sistema a vácuo



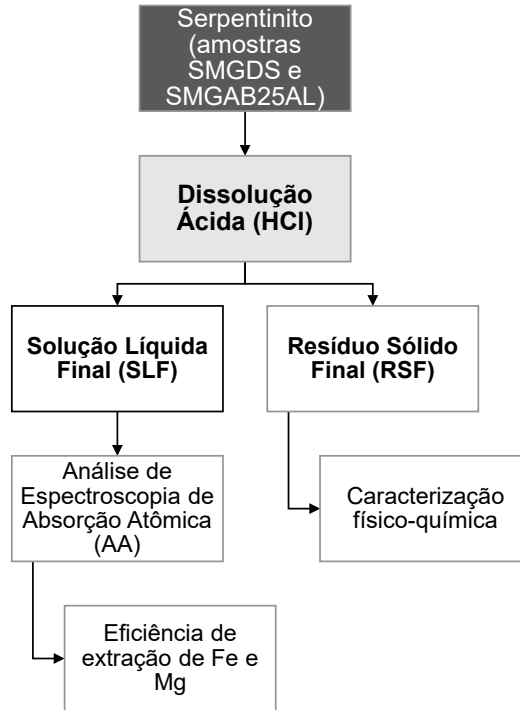
Fonte: Produção do próprio autor.

### 3.4.4 Procedimento dissolução ácida

Na Figura 7 apresenta-se a esquematização simplificada do procedimento experimental utilizado na dissolução ácida das amostras de serpentinitos (SMGDS e SMGAB25AL).

Previamente aos ensaios, faz-se o cálculo estequiométrico para a determinação de volume de ácido clorídrico necessário para a extração de Mg e Fe, considerando quatro concentrações molares de HCl (2,5 M, 3,0 M, 3,5 M, 4,0 M e 4,5 M). Os valores encontrados são apresentados na Tabela 1, sendo que os cálculos estão detalhados no APÊNDICE B.

Figura 7 - Esquematização simplificada do procedimento experimental da dissolução ácida das amostras SMGDS e SMGAB25AL



Fonte: Produção do próprio autor.

Tabela 1 - Cálculo estequiométrico para a determinação de volume de ácido clorídrico necessário para a extração de Mg e Fe

Concentração molar	Volume necessário de HCl (mL)			
	SMGDS		SMGAB25AL	
	Mg	Fe	Mg	Fe
2,5 M	29,7	8,5	31,5	7,6
3,0 M	24,8	7,0	26,3	6,3
3,5 M	21,2	6,0	22,5	5,4
4,0 M	18,6	5,3	19,7	4,8
4,5 M	16,5	4,7	17,5	4,2

Fonte: Produção do próprio autor.

Para a obtenção dos valores apresentados na Tabela 1, foi considerada a massa da amostra

de 5,4 g. Porém, para garantir a máxima extração possível, nos ensaios preliminares e exploratórios foi utilizado um volume de 100 mL de HCl.

Em cada ensaio, é introduzido no reator 100 mL de ácido clorídrico (HCl) e aquecido sobre agitação de 600 rpm. Após a estabilização da temperatura de processo, faz-se a inserção de 5,4 g da amostra (SMGDS ou SMGAB25AL). Após o tempo de reação, o sistema é desligado e a solução é filtrada em um sistema a vácuo a fim de separar a solução líquida final (SLF), contendo os elementos de interesse, e o resíduo sólido final (RSF). A SLF é avolumada para (200±4) mL para, posteriormente, ser analisada no sistema de Absorção Atômica (AA). O resíduo sólido retido no filtro é seco em estufa com temperatura de 105 °C durante 5 h e, posteriormente é caracterizado.

A temperatura, o tempo e a concentração de HCl de cada experimento são definidas no planejamento preliminar e exploratório (Tabela 2) e no planejamento experimental Box-Benhken (Tabela 4), apresentados no item 3.5.

As determinações das concentrações de Mg e Fe contida na solução líquida final são realizadas em ensaios de absorção atômica (AA). Após a determinação das concentrações de Mg e Fe nas soluções obtidas no processo de dissolução, a eficiência da extração de cada elemento é determinada pela equação [3].

$$E_i\% = \left[ \frac{C_{is}}{C_{iserp}} \right] \cdot 100 \quad [3]$$

sendo  $E_i\%$  a fração dos elementos de interesse (Mg e Fe), extraídos da matéria prima,  $C_{is}$  a concentração dos metais na solução da dissolução e  $C_{iserp}$  a concentração de Mg e Fe na amostra de serpentinito, determinado nos ensaios de fluorescência de raios X (FRX).

### 3.5 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Para obter aumentar a eficiência da extração e obter uma condição ótima é necessário conhecer o material e a influência dos fatores experimentais que interferem na reação. Arce et al. (2017a) sugere que, para ativar o mineral e aumentar a sua eficiência, deve-se avaliar granulometrias menores que 69 µm, concentrações de ácidos maiores que 2 M quando utilizado ácido clorídrico (HCl) e aumentar a temperatura do processo.

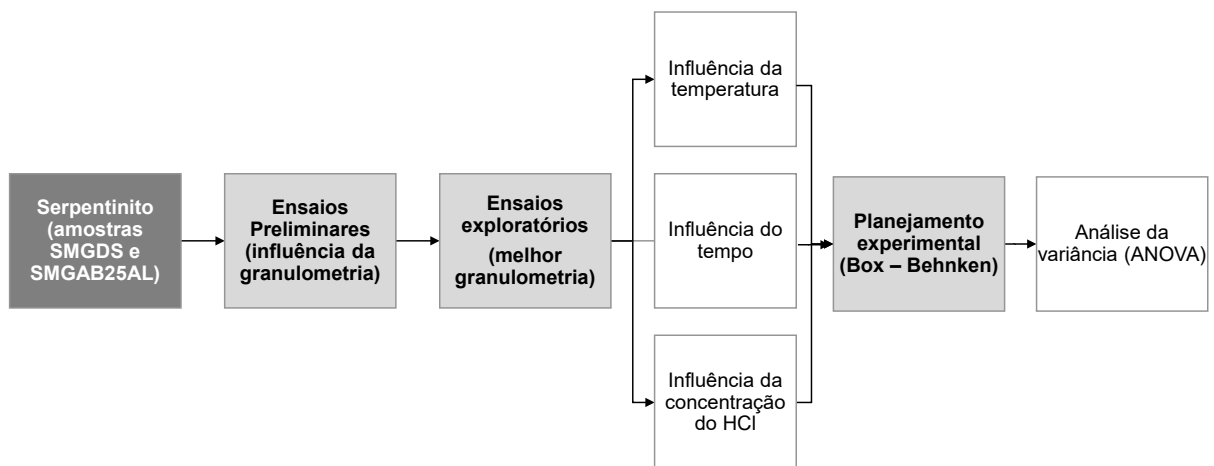
Quando se utiliza rochas silicato no processo de dissolução ácida, a literatura indica que pelo menos três fatores podem influenciar no processo (ARCE et al., 2017a; HEMMATI et al., 2014b; SANNA et al., 2013; TEIR et al., 2007a; WANG; MAROTO-VALER, 2011). Os



fatores que aumentam a eficiência do processo de dissolução são: baixa granulometria da matéria prima, alta temperatura no processo de reação e alta concentração do ácido. A literatura ainda é escassa a este respeito, mas partiremos da premissa que a temperatura (T), concentração de ácido clorídrico ( $C_{HCl}$ ) e tempo de reação (t) são fatores importantes que afetam o processo da dissolução ácida de serpentinitos.

Nesta pesquisa, ensaios preliminar e exploratório foram realizados antes de aplicar o planejamento experimental a fim de conhecer a influência individual de cada um dos fatores acima mencionados e, posteriormente definir o planejamento experimental. Na Figura 8, ilustra-se o fluxograma da metodologia utilizada.

Figura 8 - Fluxograma da metodologia utilizada para definir o planejamento de experimentos



Fonte: Produção do próprio autor.

Nos ensaios preliminares avalia-se a influência da granulometria na etapa de dissolução ácida comparando as amostras selecionadas em faixa aberta (SMGDS) e estreita (SMG25AL), adotando-se a mesma condição experimental, isto é, temperatura de processo de (80 °C) e tempo de reação de 2 h e utilizando 100 mL de ácido clorídrico (HCl) na concentração de 2,5 M.

Nos ensaios exploratórios serão avaliadas as influências dos fatores tempo, temperatura e concentração do ácido, como segue:

- a. Influência do tempo (t): serão fixados os valores de concentração do ácido (HCl) em 2,5 M, temperatura (60 °C) e granulometria média  $\phi_i$  (melhor condição obtida no ensaio preliminar), variando-se o tempo de reação a partir de 30 min até 180 min, com incrementos de 30 min.
- b. Influência da temperatura (T): serão fixados os valores de concentração do HCl em

2,5 M, tempo  $t_i$  (melhor condição obtida em “a”), granulometria média  $\phi_i$  (melhor condição obtida no ensaio preliminar), variando-se a temperatura de reação a partir de 60 °C até 100 °C, com incrementos de 10 °C.

- c. Influência da concentração do ácido ( $C_{HCl}$ ): serão fixados a granulometria média  $\phi_i$  (melhor condição obtida no ensaio preliminar), tempo  $t_i$  (melhor condição obtida em “a”), temperatura  $T_i$  (melhor condição obtida em “b”), variando-se a concentração de HCl a partir de 2,5 M até 4,5 M, com incremento de 0,5 M.
- d. Na Tabela 2 apresenta-se um resumo das condições experimentais utilizadas.

Tabela 2 - Condição de reação para os ensaios preliminar e exploratório

Ensaio	Fator avaliado (influência)	Condições experimentais			
		$\phi$ [ $\mu\text{m}$ ]	t (min)	T [°C]	$C_{HCl}$ [M]
Preliminar	Granulometria ( $\phi$ )	SMG25AL	120	80	2,5
		SMGDS			
Exploratório	Tempo (t)	$\phi_i$	30, 60, 90, 120, 180	60	2,5
	Temperatura (T)	$\phi_i$	$t_i$	60, 70, 80, 90, 100	2,5
	Concentração do ácido ( $C_{HCl}$ )	$\phi_i$	$t_i$	$T_i$	2,5; 3;
					3,5; 4; 4,5

Fonte: Produção do próprio autor.

Uma vez determinado os melhores parâmetros experimentais ( $\phi$ , t, T e  $C_{HCl}$ ), avaliados isoladamente, realiza-se o planejamento experimental a fim de estudar a interação desses fatores em diferentes condições de reação.

Aplica-se a técnica de planejamento experimental para avaliar o processo de dissolução ácida de forma a interpretar estatisticamente os resultados do processo, com a menor quantidade de ensaios experimentais, reduzindo tempo de análise e de materiais, considerando um conhecimento prévio do processo verificado pelas análises preliminar e exploratória.

Utiliza-se o planejamento experimental de superfície de resposta Box-Behnken de forma a otimizar e melhorar processos multifatoriais. O planejamento Box-Behnken é uma abordagem que permite que cada fator seja considerado individualmente, reduzindo o número de

experimentos necessários para desenvolver modelos de ajuste quadrático (SHENGLI et al., 2018). O planejamento Box-Behnken é uma classe de projetos de segunda ordem rotativos, baseados em modelos fatoriais incompletos de três níveis com no mínimo três fatores. O número de experimentos (N) necessários para o desenvolvimento do BBD é definido pela equação [4].

$$N = 2k(k - 1) + C_0 \quad [4]$$

sendo  $k$  é o número de fatores e  $C_0$  é o número de pontos centrais (FERREIRA et al., 2007).

Nesta pesquisa 3 fatores são considerados no planejamento experimental, temperatura (T), concentração de HCl ( $C_{HCl}$ ) e tempo (t), sendo avaliados em 3 níveis, sendo eles: baixo [-1] ( $T_{i-1}$ ;  $C_{i-1}$ ;  $t_{i-1}$ ), médio [0] ( $T_i$ ;  $C_i$ ;  $t_i$ ) e alto [+1] ( $T_{i+1}$ ;  $C_{i+1}$ ;  $t_{i+1}$ ) de acordo com a abordagem do Box-Behnken conforme apresentado na Tabela 3.

Tabela 3 - Fatores e níveis que influenciam na reação de dissolução ácida

Fatores	Nível		
	Baixo [-1]	Médio [0]	Alto [+1]
( $x_1$ ) T / °C	$T_{i-1}$	$T_i$	$T_{i+1}$
( $x_2$ ) $C_{HCl}$ / M	$C_{i-1}$	$C_i$	$C_{i+1}$
( $x_3$ ) t / min	$t_{i-1}$	$t_i$	$t_{i+1}$

Fonte: Produção do próprio autor.

A temperatura de processo ( $x_1$ ), a concentração do HCl ( $x_2$ ) e o tempo ( $x_3$ ) em cada experimento foram configurados de acordo com a matriz experimental do planejamento Box-Behnken (Tabela 4), obtendo-se as respostas  $Y_1$  e  $Y_2$  que são, respectivamente, a eficiência de extração do Mg e do Fe.

Para testar a significância estatística dos parâmetros e avaliar a capacidade do modelo, utilizou-se Análise da Variância (ANOVA), coeficiente de determinação e coeficiente de determinação ajustado.

Tabela 4 - Matriz Experimental do planejamento Box-Behnken

Experimentos	Fatores			Respostas	
	x <sub>1</sub>	x <sub>2</sub>	x <sub>3</sub>	Y <sub>1</sub>	Y <sub>2</sub>
1	-1	-1	0		
2	-1	+1	0		
3	+1	-1	0		
4	+1	+1	0		
5	-1	0	-1		
6	-1	0	+1		
7	+1	0	-1		
8	+1	0	+1		
9	0	-1	-1		
10	0	-1	+1		
11	0	+1	-1		
12	0	+1	+1		
13	0	0	0		
14	0	0	0		
15	0	0	0		

Fonte: Produção do próprio autor.

A relação entre as variáveis de resposta (Y) e as variáveis de processo (X) podem ser expressas pelo seguinte polinômio de segunda ordem quadrático, equação [6].

$$\hat{y} = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 + b_{11}x_{11} + b_{22}x_{22} + b_{33}x_{33} \quad [6]$$

sendo x<sub>1</sub>, x<sub>2</sub> e x<sub>3</sub> as variáveis independentes do processo e b os coeficientes do modelo de regressão. Os coeficientes foram calculados utilizando a equação matricial representada pela equação [7].

$$b = (X^tX)^{-1}X^ty \quad [7]$$

sendo X a matriz gerada pelo planejamento experimental, X<sup>t</sup> a matriz do planejamento experimental transposta e y a matriz das variáveis respostas.

As equações de [8] a [13] são utilizadas para a construção da ANOVA, sendo elas a soma

total dos quadrados (STQ), a soma dos quadrados do modelo (SQ), a soma dos quadrados do erro/resíduo (SQerro), grau de liberdade (gl), soma média quadrática (SMQ) e o fator F, respectivamente.

$$STQ = \sum (y_i - \bar{y})^{-2} \quad [8]$$

$$SQ = \sum (y_i^* - \bar{y})^{-2} \quad [9]$$

$$SQ_{\text{erro}} = SQT - \sum SQ \quad [10]$$

$$gl = n - 1 \quad [11]$$

$$SMQ = \frac{SQ}{gl} \quad [12]$$

$$F = \frac{SMQ}{SMQ_{\text{residuo}}} \quad [13]$$

sendo  $y_i$  as variáveis respostas;  $\bar{y}$  a média das variáveis respostas;  $y_i^*$  o valor predito pela equação e o “n” o número de fatores.

As equações [14] e [15] são utilizadas para calcular o coeficiente de determinação e o coeficiente de determinação ajustado, respectivamente.

$$R^2 = 1 - \frac{SQ_{\text{Residuo}}}{SQ_{\text{total}}} \quad [14]$$

$$R^2_{\text{aj.}} = 1 - \frac{SMQ_{\text{Residuo}}}{SMQ_{\text{total}}} \quad [15]$$

Os gráficos de superfície de resposta 3D foram usados para investigar o efeito das variáveis em relação a eficiência de extração de Mg e Fe.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DAS AMOSTRAS DE SERPENTINITO

Nesta subseção apresentam-se os resultados das caracterizações físico-química da matéria prima utilizada na pesquisa a fim de cumprir o objetivo específico (1).

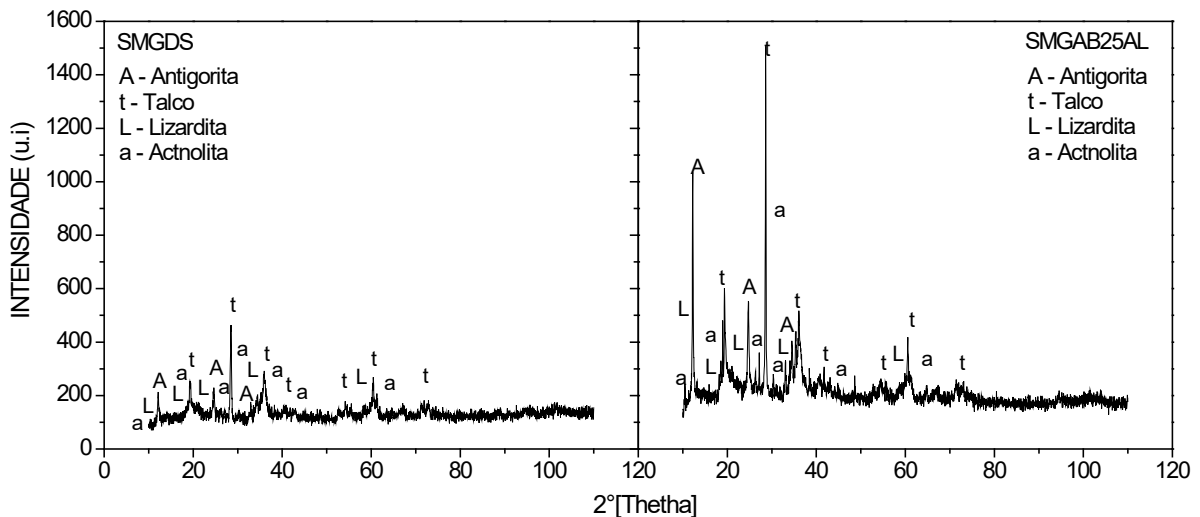
As amostras a serem avaliadas referem-se a amostra de serpentinito proveniente do estado de Minas Gerais e que passaram por processo de seleção de tamanhos de partículas e, assim, possuem granulometrias médias distintas, sendo denominadas por SMGDS (239  $\mu\text{m}$ ) e SMGAB25AL (< 25  $\mu\text{m}$ ).

O método de preparação e seleção das amostras a serem avaliadas na pesquisa é apresentado no APÊNDICE A.

#### 4.1.1 Fases mineralógicas

Pela técnica de Difractometria de Raio-X (DRX) foi possível identificar as fases mineralógica de ambas as amostras, conforme apresentado na Figura 9.

Figura 9 - Difratogramas das amostras SMGDS e SMGAB25AL



Fonte: Produção do próprio autor.

Os difratogramas indicam que ambas as amostras apresentam em sua composição quatro minerais, sendo: talco  $[\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$ , antigorita  $[\text{Mg},\text{Fe}^{2+}]_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ , lizardita  $[\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4]$  e acnotila  $[\text{Ca}_2(\text{Mg},\text{Fe}^{+2})_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2]$ . No entanto, a amostra SMGAB25AL, que passou pelo processo de moagem no moinho de bolas apresentou um

aumento significativo na intensidade dos picos. A intensidade do pico pode estar relacionada com a tendência dos cristais de um mineral moído de se orientarem em determinadas direções segundo um plano cristalográfico preferencial correspondentes aos planos de clivagem (LUZIA; SILVA, 2013).

#### 4.1.2 Composição elementar

Na Tabela 5, são apresentadas as concentrações dos óxidos presentes nas amostras de serpentinitos, dado em porcentagem mássica (% m/m) com leituras em duplicata, obtidas mediante a análise de Fluorescência de Raios-X (FRX).

Tabela 5 - Composição química (% m/m) das amostras SMGDS e SMGAB25AL

Óxidos	SMGDS (%m/m)		SMGAB25AL (%m/m)	
	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão
Óxido de magnésio (MgO)	27,8	0,3	29	1
Óxido de Alumínio (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	1,90	0,09	1,97	0,02
Dióxido de silício (SiO <sub>2</sub> )	56,9	0,8	56,35	0,07
Óxido de Cálcio (CaO)	2,11	0,02	2,0	0,1
Óxido de crômio III (Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	0,625	0,002	0,59	0,05
Óxido de manganês (MnO <sub>2</sub> )	0,192	0,004	0,18	0,02
Óxido de ferro III (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	10,4	0,4	9	1
Óxido de níquel II (NiO)	0,137	0,03	0,10	0,01

Fonte: Produção do próprio autor.

Os resultados das análises de FRX mostram que os principais elementos que compõem a matéria-prima, apresentados na forma de óxidos, referem-se a SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e MgO. Outros óxidos, CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO e NiO, estão presentes em menores proporções.

De acordo com a literatura, as amostras de serpentinito possuem como principais elementos os óxidos de magnésio e silício, seguido do óxido de ferro (ARCE et al., 2017a; HEMMATI et al., 2014b; SANNA et al., 2014b; TEIR et al., 2007a; WANG; MAROTO-VALER, 2011).

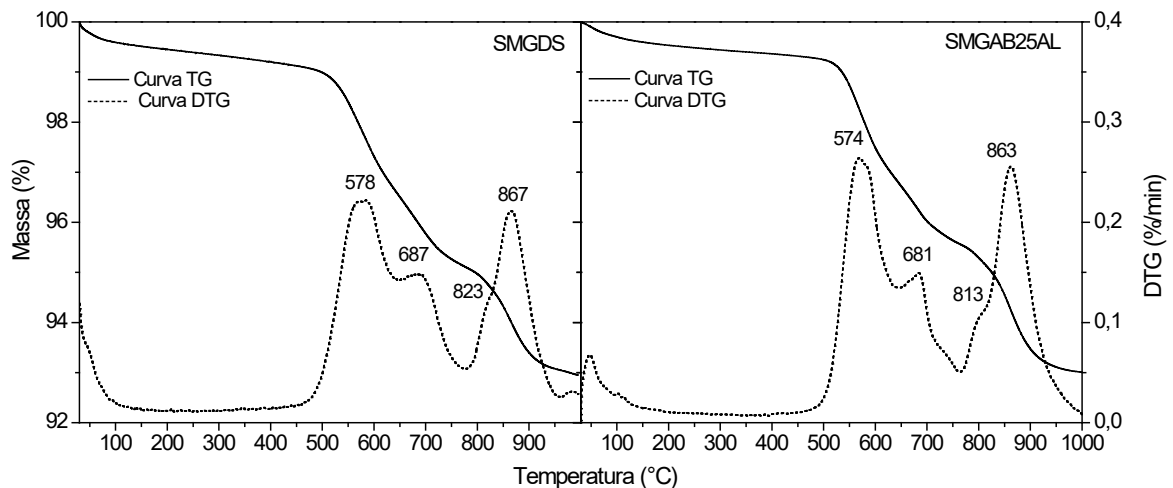
Deve-se também ter cuidado com relação a presença de Si em solução final obtida no processo de dissolução, pois pode ocorrer o mecanismo de passivação (formação de sílica gel

e acidificação do meio de reação) que limita a formação de carbonatos (ARCE et al., 2017a).

#### 4.1.3 Análise térmica

O comportamento da decomposição térmica das amostras foi avaliado por meio da análise termogravimétrica, obtendo-se assim as curvas da termogravimetria (TG) e termogravimetria derivada (DTG). Na Figura 10 apresenta-se as curvas TG/DTG das amostras SMGDS e SMGAB25AL.

Figura 10 - Comportamento da decomposição térmica para as amostras SMGDS e SMGAB25AL



Fonte: Produção do próprio autor.

Nas curvas TG, quatro eventos de perda de massa, que somam aproximadamente 7%, para ambas as amostras foram avaliadas entre as temperaturas de 450 °C e 950 °C. O primeiro evento mostrado na Figura 10, indicado pelas temperaturas de pico de 578 °C (SMGDS) e 574 °C (SMGAB25AL) pode estar associado à desidroxilação da lizardita. No segundo evento, temperaturas de pico de 687 °C (SMGDS) e 681 °C (SMGAB25AL), pode estar associado à desidroxilação da antigorita. No terceiro evento, a desidroxilação da actinolita pode estar associada as temperaturas de 823 °C (SMGDS) e 813 °C (SMGAB25AL), que são próximas a do talco pois esses minerais podem apresentar picos sobrepostos. O último evento, temperaturas de pico de 867 °C (SMGDS) e 863 °C (SMGAB25AL) refere-se à desidroxilação do talco. Observa-se que, de acordo com a literatura, a desidroxilação da serpentina ocorre entre 400 e 800 °C e a desidroxilação do talco ocorre entre as temperaturas 800 e 900 °C (ARCE et al.,



2017a; BALUCAN et al., 2013; DLUGOGORSKI; BALUCAN, 2014).

Nota-se também na Figura 10 que os picos da DTG para a amostra SMGAB25AL são mais intensos, possivelmente devido à menor granulometria que pode ter facilitado a decomposição da amostra. Este comportamento foi observado por outros autores que afirmam que o tamanho de partícula influencia significativamente na temperatura de pico de desidroxilação na curva DTG (DLUGOGORSKI; BALUCAN, 2014).

## 4.2 ENSAIOS PRELIMINARES

Nesta subseção apresentam-se os resultados dos ensaios preliminares a fim de cumprir o objetivo específico (2). Os ensaios foram executados para avaliar a influência da granulometria das amostras de serpentinito, selecionadas em faixa aberta (SMGDS) e estreita (SMGAB25AL), e também comparar a eficiência da reação na etapa de dissolução ácida para as duas amostras.

A concentração de Fe e Mg (% m/m) presentes na solução líquida final (SLF) obtida no processo de dissolução ácida das amostras de serpentinito (SLF-SMGDS e SLF-SMGAB25AL) foram determinadas por Espectroscopia de Absorção Atômica (AA), sem replicatas, sendo os resultados da eficiência de extração calculado pela equação [3] e os resultados apresentados na Tabela 6.

Comparando as duas amostras, nota-se (Tabela 6) que a extração de Mg não sofreu uma variação significativa quando modificada a granulometria da matéria prima. Entretanto, a eficiência de extração do Fe apresentou uma diferença de 19%. Desta forma, conclui-se que a ativação mecânica não obteve um efeito significativo para a extração do Mg, indicando que a amostra SMGDS é a mais viável a ser utilizada na pesquisa, pois não precisa passar pelo processo de redução de tamanho de partícula, como foi feito para amostra SMGAB25AL e, conseqüentemente, aumento no custo do processo (LI; HITCH, 2018). Uma vez que o maior interesse neste estudo é a extração do magnésio devido a sua importância para a carbonatação mineral sendo o ferro uma extração secundária por ter um alto valor agregado além de contribuir economicamente no processo.

Tabela 6 - Eficiência na extração Mg e Fe (%m/m) presentes nas soluções líquida finais (SLF) geradas na dissolução ácida das amostras SMGDS e SMGAB25AL

Soluções Finais	Concentração (% m/m)	
	Mg	Fe
SLF-SMGDS	51,54	69,58
SLF-SMGAB25AL	52,87	88,85

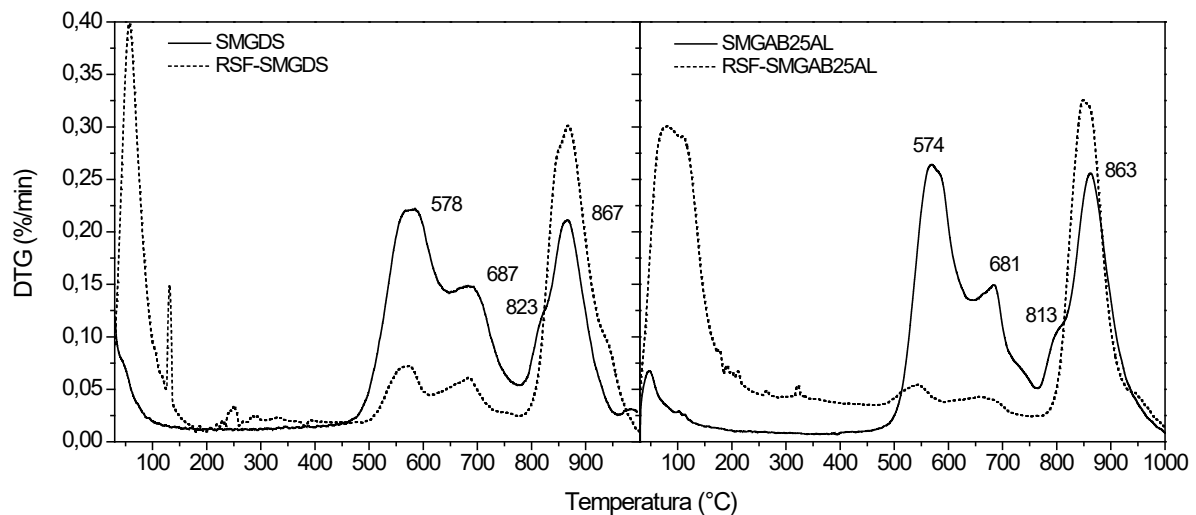
Fonte: Produção do próprio autor.

Nos artigos citados no Quadro 5, todos os autores utilizaram o serpentinito como matéria prima, porém as condições para o processo de dissolução foram diferentes. Cada artigo apresentou uma composição mineral diferente, entretanto Arce et al. (2017a) foi a que apresentou as características da matéria prima similar ao da presente pesquisa. Os três óxidos principais presentes nos serpentinitos são os óxidos de magnésio, silício e ferro. O óxido de magnésio foi o que apresentou a maior concentração nos serpentinos nas pesquisas citadas no Quadro 5, exceto no estudo de Arce et al. (2017a) e na presente pesquisa que foi o óxido de silício. Arce et al. (2017a), Hemmati et al. (2014b) e Teir et al. (2007a) utilizaram HCl para a etapa de dissolução e apresentaram taxa de eficiência de extração em torno de 90% tanto para o Mg como para o Fe. A amostra do estudo de Arce et al. (2017a) semelhante a do estudo aqui apresentaram uma taxa de eficiência menor comparado aos outros artigos, possivelmente devido a presença de talco e a actinolita em sua composição, pois as suas estruturas cristalinas são mais resistentes à lixiviação do que as serpentinas. Ressalta-se que as características físico-químicas do material influenciam na eficiência da extração de Mg e Fe na etapa de lixiviação (ARCE et al., 2017a; LACINSKA et al., 2016).

Como mostrado no resultado da análise das fases mineralógicas (Figura 9), as amostras apresentaram em sua composição quatro minerais - talco  $[Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2]$ , antigorita  $[Mg,Fe^{2+})_3Si_2O_5(OH)_4]$ , lizardita  $[Mg_3Si_2O_5(OH)_4]$  e acnotila  $[Ca_2(Mg, Fe^{+2})_5Si_8O_{22}(OH)_2]$ . No processo de dissolução ácida, espera-se fazer a extração dos metais presentes nessas estruturas, e estes metais estejam presentes na solução líquida. Entretanto, normalmente a eficiência do processo é inferior à 100% e assim, parte das estruturas minerais presente na matéria prima permanecem no resíduo sólido final (RSF), sendo necessário avaliar esses resíduos.

Na Figura 11, apresentam-se as curvas DTG das amostras RSF das duas amostras (RSF-SMGDS e RSF-SMGAB25AL) após o processo de dissolução ácida, sendo comparado com as curvas DTG das amostras SMGDS e SMGAB25AL.

Figura 11 - Curvas DTG obtidas no ensaio de dissolução ácida para as amostras SMGDS e SMGAB25AL e para seus resíduos sólido finais (RSF)



Fonte: Produção do próprio autor.

Nota-se na Figura 11 que os picos característicos da lizardita (578 °C e 574 °C) e da antigorita (687 °C e 681 °C) estão presentes nos resíduos sólidos finais (RSF SMGDS e RSF-SMGAB25AL), porém foram menos intensos em comparação as amostra iniciais (SMGDS e SMGAB25AL), evidenciando a remoção parcial dos metais presentes em tais estruturas no processo de dissolução ácida já os picos sobrepostos característicos da actinolita (823 °C e 813 °C) desapareceram. Entretanto, os picos característicos do talco (867 °C e 863 °C) foram mais intenso nas amostras dos RSF, indicando que, possivelmente, o processo de dissolução ácida não removeu os metais presentes na estrutura do talco e ainda o favoreceu, conseqüentemente, as curvas DTG apresentaram picos mais intensos na região característica do talco. Desta forma conclui-se que as fontes de Mg e Fe foram as serpentinas pois o Mg do talco é mais difícil de extrair devido à sua complexidade mineralógica (ARCE et al., 2017a).

### 4.3 ENSAIOS EXPLORATÓRIOS

Nesta subseção apresentam-se os resultados dos ensaios exploratórios a fim de cumprir o objetivo específico (3).

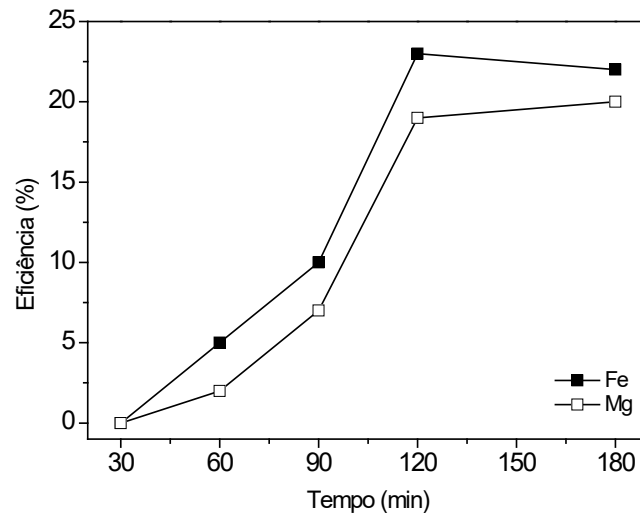
Considerando-se os resultados obtidos nos ensaios preliminares, nesta etapa será utilizada a amostra de serpentinito com granulometria em faixa aberta (SMGDS). Serão avaliados os

efeitos do tempo de reação ( $t$ ), temperatura de processo ( $T$ ) e concentração do ácido clorídrico ( $C_{HCl}$ ), de acordo com o descrito na Tabela 2, na extração de Fe e Mg.

#### 4.3.1 Efeito de variação do tempo de reação

Na Figura 12 apresenta-se o comportamento do efeito do tempo de reação sobre a eficiência do processo de extração dos metais de interesse (Mg e Fe), utilizando a amostra SMGDS, temperatura de 60 °C e HCl na concentração de 2,5 M.

Figura 12 - Comportamento da eficiência de extração de Mg e Fe em função do tempo de reação - SMGDS,  $T=60$  °C;  $C_{HCl}= 2,5$  M



Fonte: Produção do próprio autor.

Nota-se na Figura 12 que não ocorreu a extração de Mg e Fe em 30 min de reação. Para o Mg foi obtida uma eficiência de 19% em 120 min, entre 120 min e 180 min a eficiência de extração do Mg aumentou somente 1%, sendo a eficiência final de aproximadamente 20%.

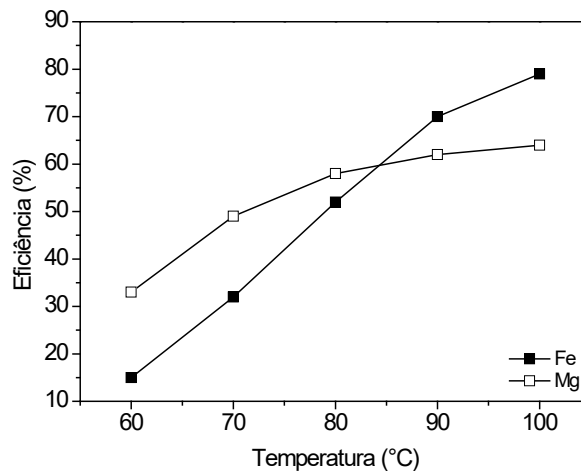
Os valores da eficiência de extração para o Fe, a partir de 60 min de reação, foram maiores que os obtidos para o Mg. Em 120 min a eficiência foi de 23% e entre 120 min e 180 min a eficiência de extração diminuiu 1%, permanecendo em aproximadamente 22%.

Assim, os resultados indicaram que não foi observado um aumento de extração significativa entre 120 min e 180 min tanto para o elemento Mg como para o Fe, sendo definida o tempo de reação para 120 min o mais adequado, pois é próximo da máxima eficiência sem um custo adicional de energia.

### 4.3.2 Efeito de variação da temperatura de reação

Na Figura 13 apresenta-se o comportamento do efeito da temperatura de reação sobre a eficiência do processo de extração dos metais de interesse (Mg e Fe), utilizando a amostra SMGDS, tempo de reação de 2 h e HCl na concentração de 2,5 M.

Figura 13 - Comportamento da eficiência de extração de Mg e Fe em função da temperatura de reação - SMGDS,  $t=2$  h;  $C_{\text{HCl}}=2,5$  M



Fonte: Produção do próprio autor.

Observa-se na Figura 13 que para o Mg foram obtidas eficiências de 33% em 60 °C, aumentando para 58% em 80 °C e 64% em 100 °C apresentando uma tendência constante de eficiência a partir de 90 °C. Considerando o elemento Fe, as eficiências de extração foram de 15% em 60 °C, aumentando para 52% em 80 °C e 79% para 100 °C.

Os resultados mostram que as taxas de lixiviação são influenciadas pela temperatura, ou seja, a taxa da eficiência da reação aumenta conforme o aumento da temperatura (SANNA et al., 2013; WANG; MAROTO-VALER, 2011).

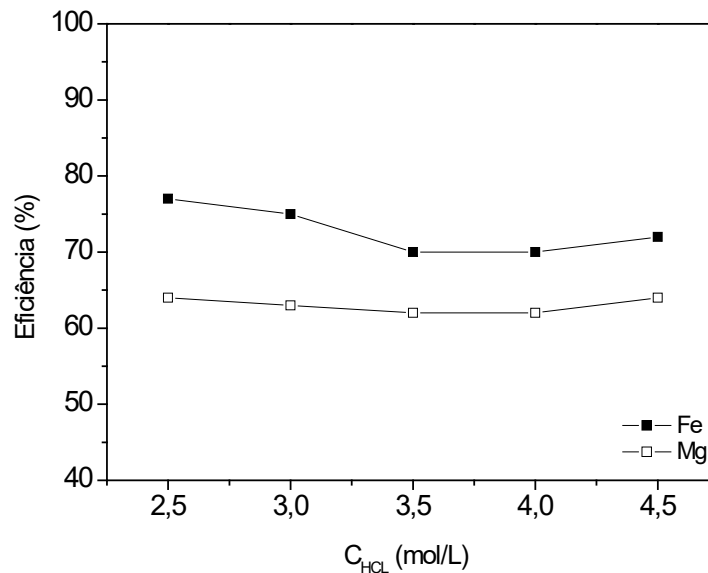
Os melhores resultados foram obtidos a 100 °C para ambos os elementos e as curvas obtidas indicam que maior eficiência de extração ocorre utilizando temperaturas mais altas. Entretanto, optou-se em limitar a temperatura em 100 °C devido a limitação do equipamento.

### 4.3.3 Efeito da variação da concentração do ácido clorídrico (HCl)

Na Figura 14 apresenta-se o comportamento do efeito da concentração do ácido ( $C_{\text{HCl}}$ ) sobre a eficiência do processo de extração dos metais de interesse (Mg e Fe), utilizando a

amostra SMGDS, tempo de reação de 2 h e temperatura de processo de 100 °C.

Figura 14 - Comportamento da eficiência de extração de Mg e Fe em função da concentração do ácido clorídrico ( $C_{HCl}$ ) - SMGDS,  $t=2$  h;  $T= 100$  °C



Fonte: Produção do próprio autor.

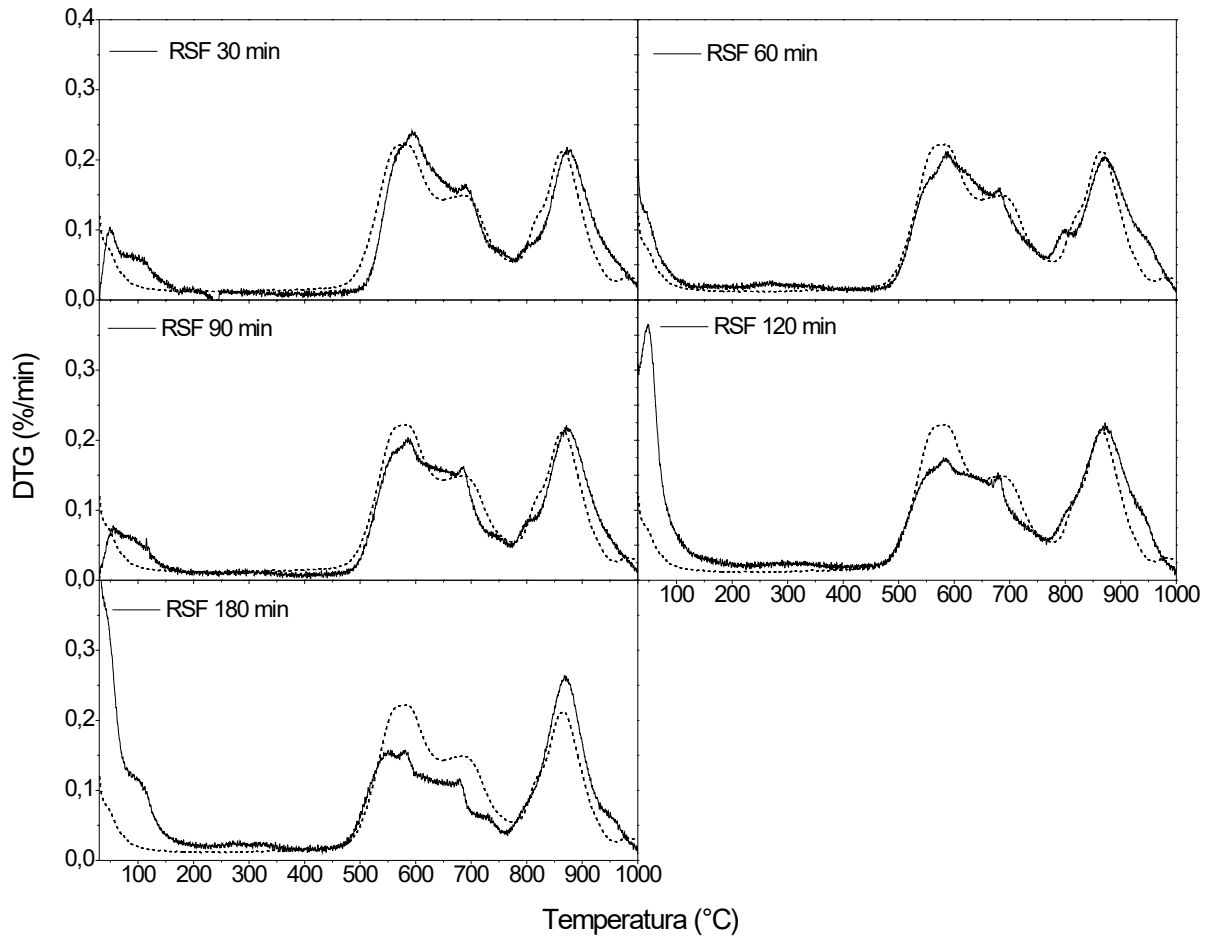
Nota-se na Figura 14 que para ambas as concentrações molares utilizadas, foi obtida uma eficiência de entorno de 63% para o Mg. Para o Fe verificou-se uma inflexão quando aumentada a  $C_{HCl}$ .

Assim, os resultados da presente pesquisa mostram que a taxa de eficiência da reação não obteve um aumento significativo com a mudança de concentração molar de HCl, sendo definida a concentração de 2,5 M para dar continuidade nos ensaios utilizando o projeto Box-Behnken.

#### 4.3.4 Avaliação dos resíduos sólidos obtidos a partir da análise exploratória

Nas Figura 15 a Figura 17 são apresentadas as curvas de DTG referente aos resíduos sólidos finais gerados a partir da dissolução ácida do serpentinito pela análise exploratória. Como discutido anteriormente no item 4.1.3 sobre o comportamento térmico da amostra e no item 4.2 a caracterização do RSF obtida após a dissolução ácida, os picos apresentaram o mesmo padrão, porém com intensidade diferente.

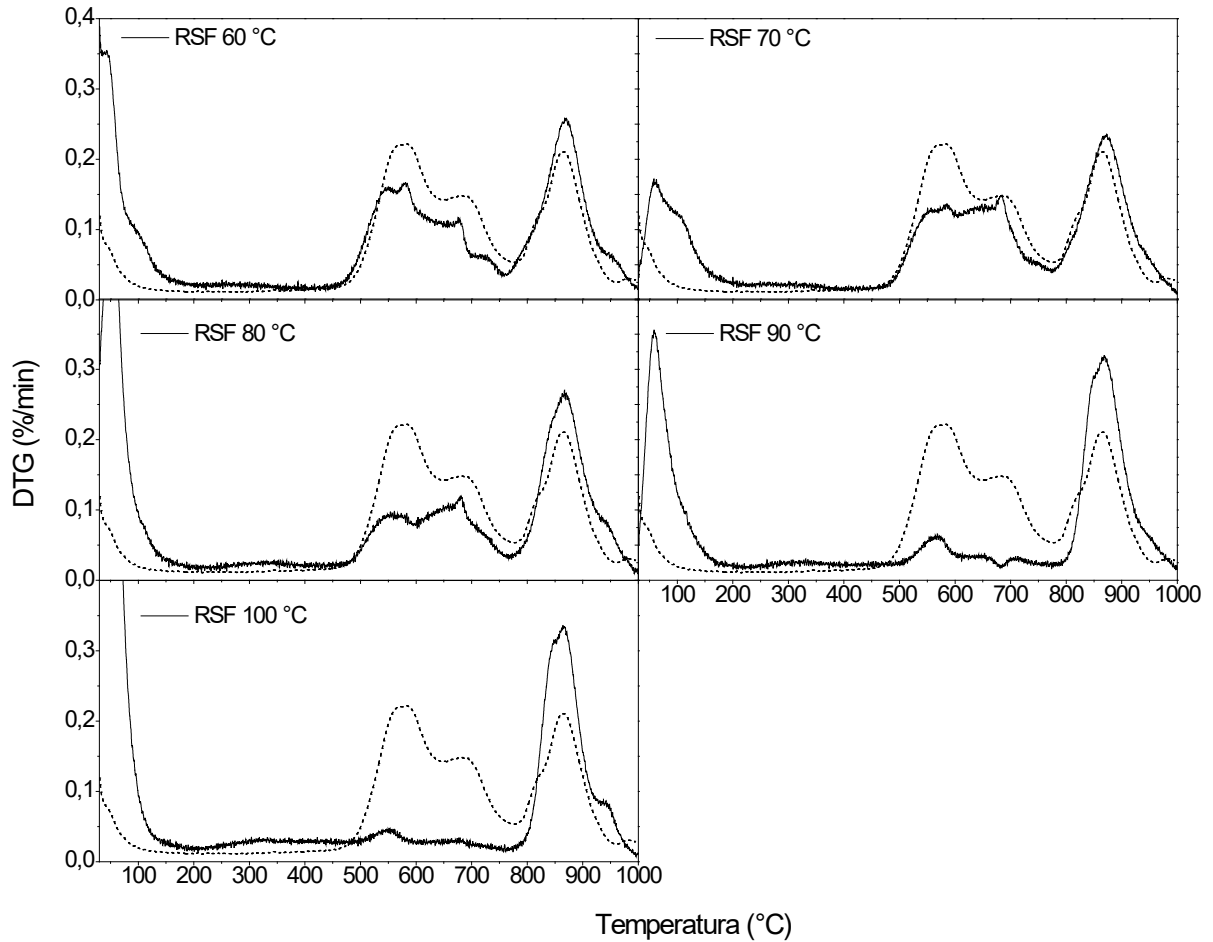
Figura 15 – DTG dos resíduos sólidos finais em função do tempo - SMGDS,  $T=60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $C_{\text{HCl}}=2,5\text{ M}$ ;  $t=30/60/90/120/180/160\text{ min}$ . Curva DTG tracejada refere-se à amostra *in natura*



Fonte: Produção do próprio autor.

Nas Figura 15 e Figura 16, são observados os picos característicos de lizardita (entorno de  $580\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), antigorita (entorno de  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) e actinolita (entorno de  $810\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) evidenciaram picos menos intensos conforme o aumento do tempo e da temperatura, respectivamente. Portanto, com o aumento da temperatura e do tempo a eficiência de extração é maior.

Figura 16 – DTG dos resíduos sólidos finais em função da temperatura - SMGDS,  $T=60/70/80/90/100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $C_{\text{HCl}}=2,5\text{ M}$ ;  $t=120\text{ min}$ . Curva DTG tracejada refere-se à amostra *in natura*

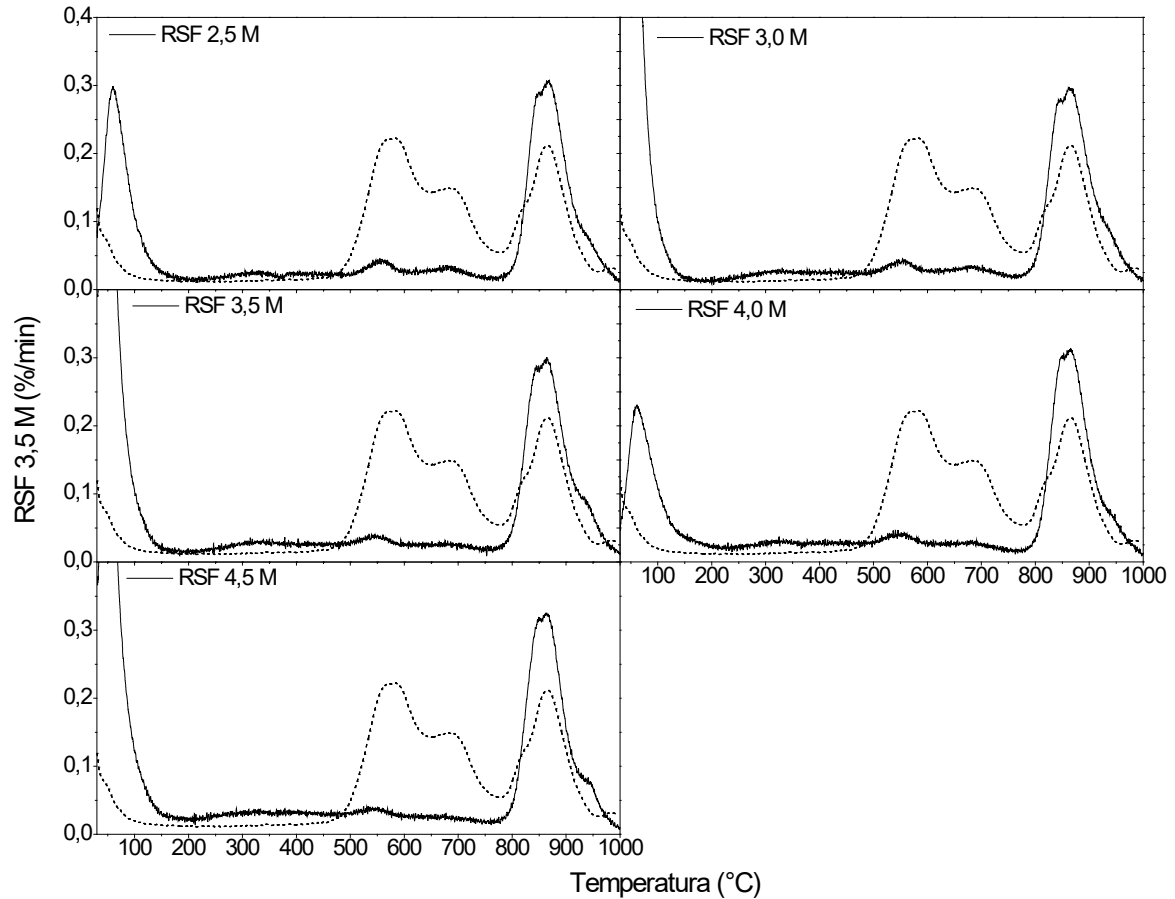


Fonte: Produção do próprio autor.

Por outro lado, na Figura 17, os picos de lizardita, antigorita e actinolita foram quase constantes comparado com o aumento da concentração de HCl, indicando que o aumento da molaridade não é significante. Esses resultados servem para validar os resultados de extração da análise exploratória.



Figura 17 – DTG dos resíduos sólidos finais em função da concentração de HCl - SMGDS,  $T=60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $C_{\text{HCl}}= 2,5/3/3,5/4/4,5\text{ M}$ ;  $t=120\text{ min}$ . Curva DTG tracejada refere-se à amostra *in natura*



Fonte: Produção do próprio autor.

#### 4.4 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL BOX-BEHNKEN

Nesta subseção apresentam-se os resultados dos ensaios utilizando o delineamento experimental Box-Behnken a fim de cumprir o objetivo específico (4).

Nesta etapa utilizam-se amostras de serpentinito com granulometria em faixa aberta (SMGDS) e os valores ajustados de acordo com os resultados obtidos nos ensaios exploratórios em relação ao tempo de reação ( $t$ ), temperatura de processo ( $T$ ) e concentração do ácido clorídrico ( $C_{\text{HCl}}$ ) para a definição dos níveis e da matriz Box-Behnken, como descrito na Tabela 7 e Tabela 8.

Tabela 7 – Níveis e fatores do planejamento experimental Box-Behnken

Fatores	Nível		
	Baixo [-1]	Médio [0]	Alto [+1]
(x <sub>1</sub> ) T / °C	90	95	100
(x <sub>2</sub> ) C <sub>HCl</sub> / M	2	2,5	3
(x <sub>3</sub> ) t / min	60	120	180

Fonte: Produção do próprio autor.

Considerando os melhores parâmetros no ponto central (nível médio – 0), a temperatura utilizada foi de 100 °C no nível mais alto pelo processo ser avaliado em pressão local.

A matriz de Box-Behnken e as respectivas respostas estão apresentadas na Tabela 8.

Tabela 8 – Matrix experimental Box-Behnken

Experimento	Fatores codificados			Fatores			Respostas (%)	
	x <sub>1</sub>	x <sub>2</sub>	x <sub>3</sub>	T/ °C	C <sub>HCl</sub> / M	t / min	Mg	Fe
1	-1	-1	0	90	2	120	59,26	56,01
2	1	-1	0	100	2	120	60,85	68,63
3	-1	1	0	90	3	120	60,03	67,05
4	1	1	0	100	3	120	60,09	66,01
5	-1	0	-1	90	2,5	60	58,93	43,22
6	1	0	-1	100	2,5	60	59,09	62,99
7	-1	0	1	90	2,5	180	63,37	61,6
8	1	0	1	100	2,5	180	64,58	66,47
9	0	-1	-1	95	2	60	57,34	44,37
10	0	1	-1	95	3	60	60,2	48,76
11	0	-1	1	95	2	180	61,21	60,78
12	0	1	1	95	3	180	62,97	65,52
13	0	0	0	95	2,5	120	62,04	60,04
14	0	0	0	95	2,5	120	61,55	63,47
15	0	0	0	95	2,5	120	60,83	64,25

Fonte: Produção do próprio autor.

Nota-se na Tabela 8 que para a extração do magnésio o experimento 8 (100 °C/2,5 M/180 min) destacou-se dentre os demais, com o maior porcentual de extração atingido (64,58%), enquanto a menor extração (57,34%) foi alcançada pelo experimento 9 (95 °C/2 M/ 60 min).

Comparando-se os experimentos 7 e 8, os quais possuem em comum a concentração de HCl de 2,5 M e o tempo de reação de 180 min, obteve-se aproximadamente 1% a mais de extração com a mudança de 10 °C de temperatura indicando que a variação de temperatura (90 °C-100 °C) não foi significativa. Observando-se os experimentos 6 e 8, os quais se diferem somente pelo tempo de reação aumentando de 60 min para 180 min, obteve-se um aumento de extração de aproximadamente 5,5%. Portanto, conclui-se que o tempo de reação foi o parâmetro mais significativo, comparado com a temperatura, de acordo com as respostas dos experimentos.

Para a extração do ferro o experimento que atingiu o maior porcentual de extração (68,63%) foi o experimento 2 (100 °C/ 2 M/ 120 min) enquanto que o de menor extração (43,22%) foi o experimento 5 (90 °C/ 2,5 M/ 60 min). Comparando os experimentos 2 e 4, os quais se diferem pela concentração de HCl de 2 M para 3 M, obteve-se uma redução não significativa. Os experimentos 1 e 2 se diferem pela temperatura o qual favoreceu o aumento de extração foi de 12,6% conforme o aumento da temperatura. Em vista desses resultados, a temperatura foi muito significativa enquanto que a concentração de HCl não foi significativa.

#### 4.4.1 Análise de Variância (ANOVA)

Na Tabela 9 e Tabela 10 são apresentadas as análises de variância de extração do magnésio e do ferro, respectivamente, a partir da matriz do Box-Behnken.

O nível de significância adotado para este estudo foi de 95%, portanto os efeitos das variáveis de entrada que apresentaram probabilidade maior do que 0,05 ( $p > 0,05$ ) não serão consideradas estatisticamente significativas. Quanto menor a magnitude do  $p$  mais significativo é o coeficiente correspondente (ZHAO et al., 2020a, 2020b).

Verifica-se na Tabela 9 que para a extração do magnésio apenas uma variável independente foi considerada estatisticamente significativa, sendo ela o tempo de reação ( $x_3$ ) em termo linear, podendo ser comprovada pelos experimentos 6 e 7. Visto que esse resultado valida a análise exploratória, pois para a variável temperatura ( $x_1$ ) na faixa de 90 °C a 100 °C, a eficiência de extração começa a ficar constante. Além disso, a concentração molar de HCl também não teve uma variância significativa. Assim, nas faixas aplicadas, tanto a temperatura como a concentração do ácido não foram significativas na extração do Mg. Portanto, para as

variáveis de entrada temperatura ( $x_1$ ), concentração de HCl ( $x_2$ ) e tempo ( $x_3$ ), os resultados indicam que somente o tempo exerce influência significativa sobre a resposta, ou seja, a extração do Mg no processo de dissolução ácida do serpentinito está em função do tempo de processo.

Tabela 9 – Resultados da ANOVA do modelo de Box-Behnken referente a extração do Mg

Fonte de variação	Graus de liberdade	Soma quadrática	Média quadrática	Valor F	Valor-p
Modelo	9	45,3271	5,0363	5,29	0,041
X1	1	1,1400	1,1400	1,20	0,324
X2	1	2,6796	2,6796	2,81	0,154
X3	1	34,3206	34,3206	36,05	<b>0,002</b>
X11	1	0,1152	0,1152	0,12	0,742
X22	1	5,6697	5,6697	5,96	0,059
X33	1	0,1416	0,1416	0,15	0,716
X12	1	0,5852	0,5852	0,61	0,469
X13	1	0,2756	0,2756	0,29	0,614
X23	1	0,3025	0,3025	0,32	0,597
Resíduo	5	4,7602	0,9520		
Total	14	50,0873			
<hr/>					
% de variação explicada ( $R^2$ )	90,50%				
$R^2$ (aj)	73,39%				

Fonte: Produção do próprio autor.

A ANOVA indica que o modelo é significativo quando o valor de F calculado é superior ao F crítico (tabelado) e o valor- $p$  inferior a 5%, sendo que o F crítico foi determinado pela tabela de distribuição F de Fisher-Snedecor 5% (MBUYA et al., 2019). Avaliando os dados da Tabela 9, o valor- $p$  para a estatística F é significativo em 0,041, bem como o valor de F calculado ( $F_{0,05}(9,5) = 5,29$ ) é maior que o F crítico ( $F_{0,05}(9,5) = 4,77$ ) indicando que o modelo de regressão foi significativo.

Uma das formas de avaliar a qualidade do ajuste do modelo é pelo coeficiente de determinação  $R^2$ , esse coeficiente indica quanto o modelo foi capaz de explicar os dados, ou

seja, quanto mais próximo o valor de 1, mais forte é o modelo (AL-KORDY; SABRY; MABROUK, 2021). O que indica que para o Mg, o modelo explica 90,50% dos dados experimentais e apenas cerca de 9,5% não pode ser explicado pelo modelo. O  $R^2$  ajustado corrige esse valor para o tamanho da amostra e para quantidade de termos do modelo, com isso o valor de  $R^2$  ajustado vai para 73,39% demonstrando que, ainda assim, o modelo é confiável no presente estudo.

Tabela 10 – Resultados da ANOVA do modelo de Box-Behnken referente a extração do Fe

Fonte de variação	Graus de liberdade	Soma quadrática	Média quadrática	Valor F	Valor-p
Modelo	9	895,516	99,502	10,49	0,009
X1	1	163,986	163,986	17,30	0,009
X2	1	38,500	38,500	4,06	0,100
X3	1	378,538	378,538	39,93	0,001
X11	1	28,442	28,442	3,00	0,144
X22	1	3,242	3,242	0,34	0,584
X33	1	170,335	170,335	17,97	0,008
X12	1	46,649	46,649	4,92	0,077
X13	1	55,503	55,503	5,85	0,060
X23	1	0,031	0,031	0,00	0,957
Resíduo	5	47,405	9,481		
Total	14	942,921			
% de variação explicada ( $R^2$ )	94,97%				
$R^2$ (aj)	85,92%				

Fonte: Produção do próprio autor.

Utiliza-se as mesmas condições de análise do modelo de extração do magnésio para o ferro. Como apresentado na Tabela 10, as variáveis independentes significativas para a extração do ferro foram a temperatura ( $x_1$ ) em termo linear e o tempo ( $x_3$ ) em termo linear e quadrático. Porém, o tempo em termo linear se destacou dentre as demais variáveis como a de maior efeito, com o valor- $p$  igual a 0,001. No caso do tempo em termo quadrático o coeficiente se mostrou negativo, ou seja, quanto menor for os níveis dessa variável, menor será a resposta da eficiência

de extração.

A ANOVA para o modelo do ferro indica ser significativa pois o valor de F calculado ( $F_{0,05}(9,5) = 10,49$ ) é superior ao F crítico ( $F_{0,05}(9,5) = 4,77$ ) e o valor- $p$  inferior a 5% (0,009).

Para o ferro o modelo explica 94,97%, o  $R^2$  ajustado corrige para 85,92%. As equações de regressão do modelo matemático de segunda ordem quadrático para a extração de Mg e Fe são apresentadas nas equações [16] e [17]. Tem-se que  $x_1$ ,  $x_2$  e  $x_3$  são os valores das variáveis independentes de temperatura do processo, concentração de HCl e tempo de reação, respectivamente.

$$y(\text{Mg}) = 61,67 + 0,5x_1 + 0,625x_2 + 2,125x_3 - 0,208x_{11} - 1,458x_{22} + 0,042x_{33} - 0,5x_1x_2 + 0,5x_1x_3 - 0,25x_2x_3 \quad [16]$$

$$y(\text{Fe}) = 62,33 + 4,5x_1 + 2,25x_2 + 7x_3 + 2,83x_{11} - 0,67x_{22} - 6,67x_{33} - 3,5x_1x_2 - 4x_1x_3 - 0,09x_2x_3 \quad [17]$$

As eficiências de extração do Mg e Fe previstas calculadas pelas Equações [16] e [17] e os valores experimentais são mostrados na Tabela 11 assim como os erros em percentual. Os dados mostram que o modelo proposto pode prever com precisão a etapa de extração operada nas condições estudadas obtendo uma porcentagem de erro baixa, ou seja, abaixo de 5% (IRFAN et al., 2020).

Em seguida foram realizados os estudos de superfície de resposta, que consistem em fornecer gráficos de contorno que ilustram a forma pela qual os fatores influenciam a variável resposta. Os modelos de superfície de resposta podem ser explorados para determinar condições ótimas para trabalhar (AL-KORDY; SABRY; MABROUK, 2021). Nas Figuras 18 e 19 temos as representações gráficas das interações das variáveis para a extração do magnésio e do ferro, no qual as superfícies de respostas de extração de Mg e Fe foram obtidas a partir das equações de regressão.

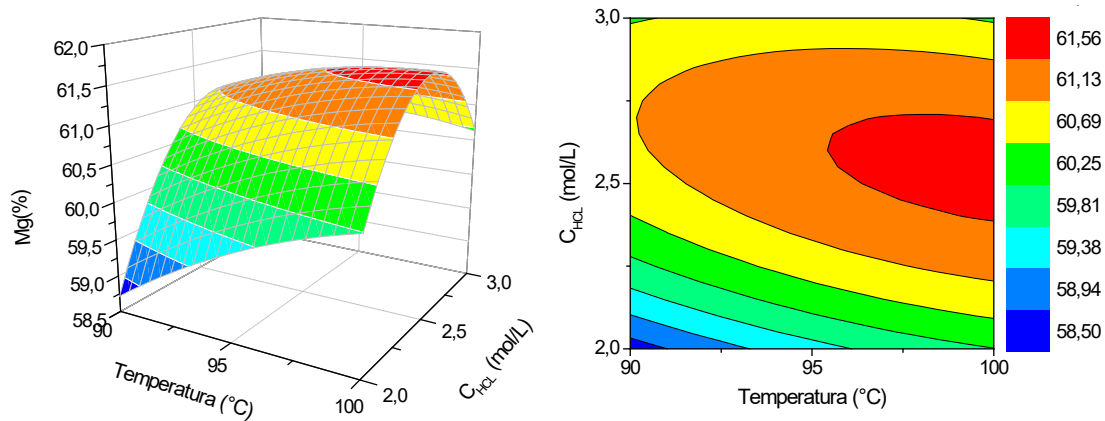
Tabela 11 – Valores do modelo de predição e experimental da extração de magnésio e ferro

Experimento	Eficiência de extração Mg (%)			Eficiência de extração Fe (%)		
	Predição	Experimental	Erro	Predição	Experimental	Erro
1	58,72	59,26	0,91	54,29	56,01	3,07
2	60,24	60,85	1,00	70,17	68,63	2,25
3	60,64	60,03	1,02	65,51	67,05	2,30
4	60,63	60,09	0,90	67,73	66,01	2,61
5	59,31	58,93	0,64	43,44	43,22	0,51
6	59,54	59,09	0,76	59,94	62,99	4,84
7	62,92	63,37	0,70	64,65	61,6	4,95
8	64,20	64,58	0,58	66,25	66,47	0,33
9	57,51	57,34	0,29	45,87	44,37	3,39
10	59,21	60,2	1,64	50,09	48,76	2,72
11	62,20	61,21	1,61	59,46	60,78	2,18
12	62,81	62,97	0,26	64,02	65,52	2,29
13	61,47	62,04	0,91	62,59	60,04	4,24
14	61,47	61,55	0,12	62,59	63,47	1,39
15	61,47	60,83	1,06	62,59	64,25	2,59

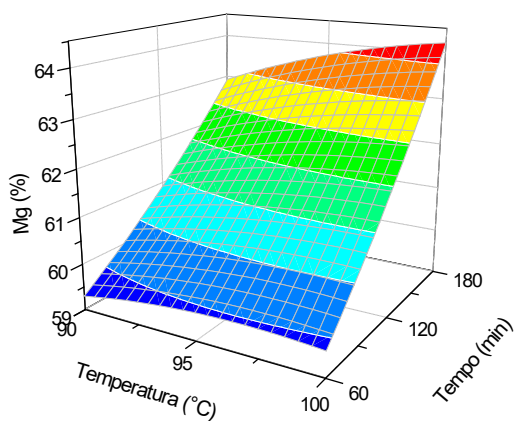
Fonte: Produção do próprio autor.

Observa-se na Figura 18a que as variáveis consideradas foram a temperatura e a concentração de HCl, observa-se que a eficiência de extração do magnésio é intensificada à medida que a temperatura se aproxima do nível alto (100 °C) e a concentração de HCl entorno do nível médio (2,5 M).

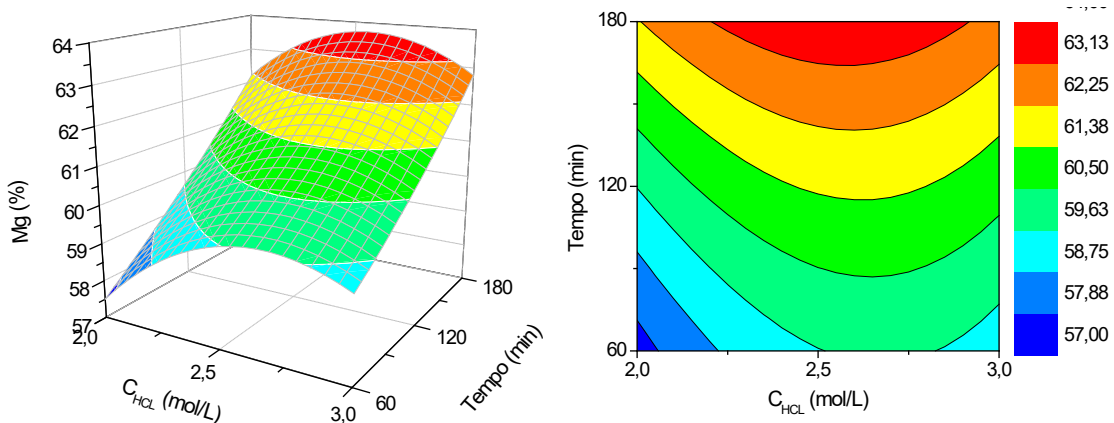
Figura 18 – Gráficos de superfície de respostas e linhas de contorno dos efeitos das variáveis para a extração do magnésio (a) Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ) e  $C_{\text{HCl}}$  (mol/L) (b) Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ) e Tempo (min) (c)  $C_{\text{HCl}}$  (mol/L) e Tempo (min)



(a)



(b)

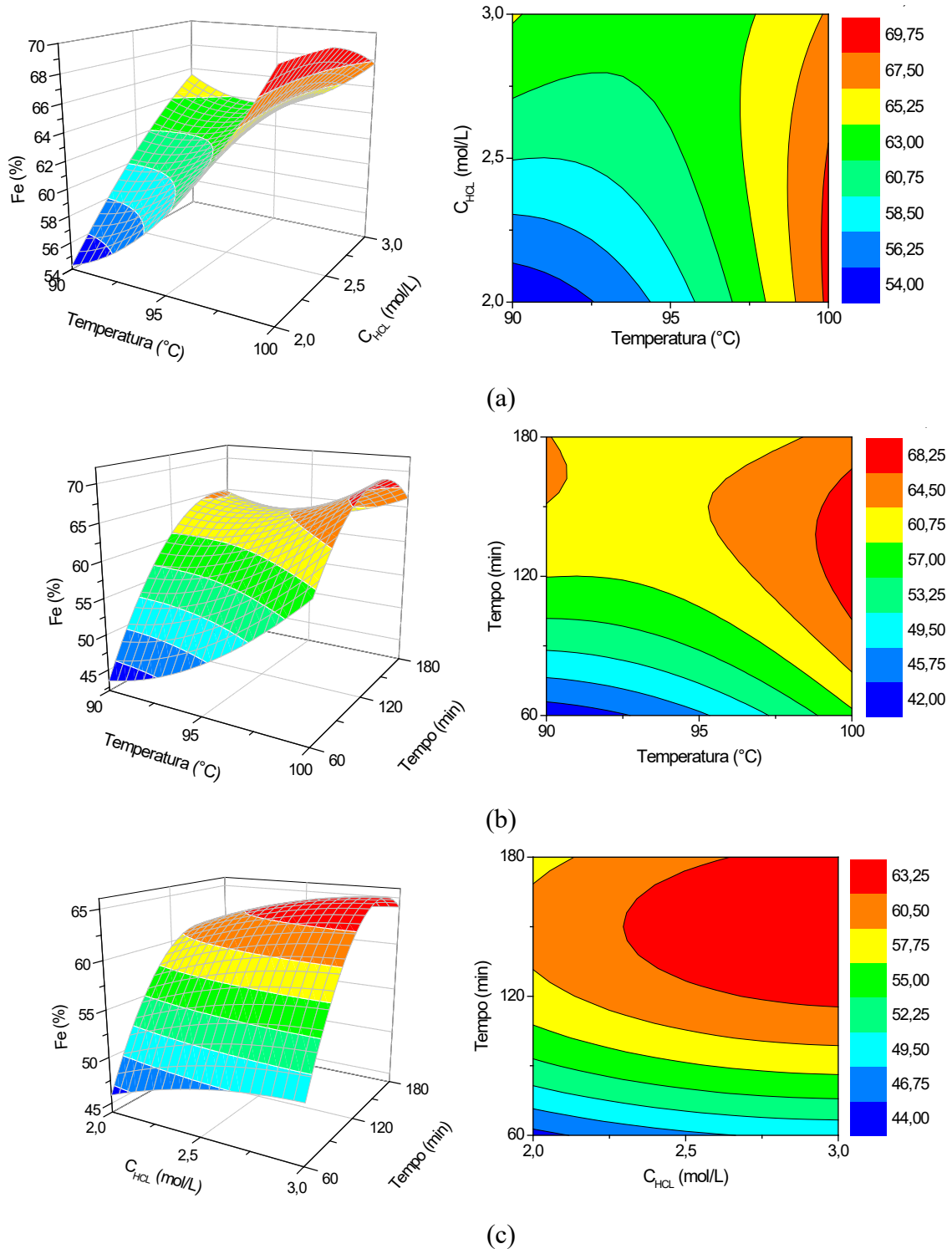


(c)

Fonte: Produção do próprio autor.



Figura 19 – Gráficos de superfície de respostas e linhas de contorno dos efeitos das variáveis para a extração do ferro (a) Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ) e  $C_{\text{HCl}}$  (mol/L) (b) Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ) e Tempo (min) (c)  $C_{\text{HCl}}$  (mol/L) e Tempo (min)



Fonte: Produção do próprio autor.

Na Figura 18b, as variáveis apresentadas são as de temperatura e a do tempo, notou-se

que a eficiência de extração tende a aumentar quando as duas variáveis se encontram no nível máximo (100 °C – 180 min). Na Figura 18c, as variáveis consideradas foram a concentração de HCl e o tempo, observou-se que com a concentração de HCl entorno do nível médio (2,5 M) e o tempo no nível máximo (180 min) favoreceu o aumento da eficiência de extração. Portanto, as melhores condições experimentais para a eficiência de extração do magnésio seria a temperatura de 100 °C, concentração de HCl de 2,5 M e o tempo de reação de 180 min, o qual valida o experimento 8 da matriz do Box-Behnken com 64,58% de extração.

Considerando a Figura 19a, notou-se que para o aumento da eficiência de extração do ferro, a variável temperatura deve estar no nível máximo (100 °C) e a variável de concentração de HCl entorno do nível baixo para o médio, ou seja, na faixa de 2M a 2,5M. Na Figura 19b, favoreceu o aumento da eficiência de extração a variável tempo em torno do nível médio (120 min) e a variável temperatura no nível máximo (100 °C). Na Figura 19c, nota-se que foi intensificado o aumento de extração do nível médio para alto tanto em relação a variável tempo (120 min – 180 min) quanto em relação a concentração de HCl (2,5 M – 3 M). De acordo com as figuras 19a e 19c, os resultados da concentração de HCl quando há interação com a temperatura e o tempo mostraram uma diferença na molaridade conforme o aumento da eficiência de extração, porém o ponto comum entre eles é o 2,5 M.

## 5 CONCLUSÃO

No presente estudo foi avaliado o efeito dos parâmetros experimentais sobre a etapa de dissolução ácida de um serpentinito de baixa eficiência na extração de Mg e Fe, visando a aplicação no processo de carbonatação mineral indireta.

A matéria prima utilizada foi preparada e caracterizada, sendo verificado nas fases mineralógicas que a rocha de serpentinito de Minas Gerais apresentou em sua composição os minerais talco, antigorita, lizardita e acnotila. Pela análise de composição química, observou-se que a matéria prima possui em média 28,6% de MgO e 9,9% de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, que pode ser adequado para uso em processo de carbonatação mineral.

Em ensaios preliminares, avaliou-se o efeito da granulometria na etapa de dissolução ácida, considerando-se duas amostras de serpentinitos, denominadas por SMGDS (obtida em faixa granulométrica aberta com diâmetro médio 0,239 mm) e SMGAB25AL (granulometria estreita abaixo de 0,025 mm). Foi verificado que, embora a amostra SMGAB25AL tenha sido ativada mecanicamente, não houve um aumento significativo na eficiência de extração de Mg.

Utilizando-se a amostra SMGDS, foram conduzidos ensaios exploratórios e verificou-se que o tempo de reação de 2 h, temperatura de processo de 100 °C e a concentração de HCl 2,5 M, são os mais adequados para definir a matriz de delineamento experimental Box-Behnken.

As condições experimentais ideais foram determinadas por um projeto Box-Behnken (BBD) para investigar a etapa de lixiviação dos elementos de interesse (Mg e Fe) presentes no serpentinito utilizando o ácido clorídrico. A significância dos termos do modelo foi avaliada estatisticamente, mostrando que o tempo ( $x_3$ ) em termo linear foi significativo para o modelo de extração do magnésio. Para o modelo do ferro os termos significativos foram a temperatura ( $x_1$ ) em termo linear e o tempo ( $x_3$ ) em termo linear e quadrático.

O modelo Box-Behnken se mostrou estatisticamente adequado na obtenção do coeficiente de rendimento de extração de Mg e Fe, sendo que os resultados previstos no modelo são concordantes com os valores experimentais, com significância de menos 5%.

As condições de melhor ajuste no processo de dissolução foram representadas nas superfícies de resposta, indicando que para o Mg os parâmetros de melhor ajuste estão em torno de 100 °C para temperatura, 2,5 M de concentração do HCl e 180 min de tempo de reação (64,58%). Para a extração do ferro, o melhor ajuste foi, aproximadamente, em temperatura de 100 °C, concentração de HCl de 2,5 M e tempo de reação de 120 min.

Os resultados da matriz de Box-Behnken confirmam os resultados da análise exploratória, mostrando que a metodologia é adequada e indicam que os resultados podem ser promissores

no uso da matéria prima estudada em processo de carbonatação mineral indireta.

## 5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHO FUTURO

Em trabalhos futuros, dando continuidade a esta pesquisa de mestrado, pretende-se realizar os experimentos em temperaturas superiores à 100 °C, modificando a pressão no sistema pelo uso de reator de pressão.

Investigar o comportamento da estrutura do talco observada na rocha serpentinito, uma vez que este é mais difícil de extrair devido à sua complexidade mineralógica.

Considerando que a presença do óxido de maior concentração na matéria prima foi SiO<sub>2</sub> (média de 56,6%), em estudos futuros para uso do serpentino utilizado será necessário o monitorado da presença de Si solução final, pois ele limita a formação de carbonatos.

## REFERÊNCIAS

- AL-KORDY, H. M. H.; SABRY, S. A.; MABROUK, M. E. M. Statistical optimization of experimental parameters for extracellular synthesis of zinc oxide nanoparticles by a novel haloaliphilic *Alkalibacillus* sp.W7. **Scientific reports**, v. 11, n. 10924, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/s41598-021-90408-y>. Acesso em: 11 jun. 2021.
- ALAOUI, A. *et al.* Application of box-behnken design to determine the optimal conditions of reductive leaching of MnO<sub>2</sub> from manganese mine tailings. **Transactions of the indian institute of metals**, v. 68, p. 943–950, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/25726641.2019.1591792>. Acesso em: 10 fev. 2021.
- ARCE FERRUFINO, G. L. A. *et al.* CO<sub>2</sub> sequestration by pH-swing mineral carbonation based on HCl/NH<sub>4</sub>OH system using iron-rich lizardite 1T. **Journal of CO<sub>2</sub> utilization**, Oxford, v. 24, p. 164–173, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2018.01.001>. Acesso em: 12 ago. 2019.
- ARCE, G. L. A. F. *et al.* Influence of physicochemical properties of brazilian serpentinites on the leaching process for indirect CO<sub>2</sub> mineral carbonation. **Hydrometallurgy**, v. 169, p. 142–151, 2017a. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2017.01.003>. Acesso em: 12 ago. 2019.
- ARCE, G. L. A. F. *et al.* Leaching optimization of mining wastes with lizardite and brucite contents for use in indirect mineral carbonation through the pH swing method. **Journal of cleaner production**, Amsterdam, v. 141, p. 1324–1336, 2017b. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.09.204>. Acesso em: 12 ago. 2019.
- AZDARPOUR, A. *et al.* A review on carbon dioxide mineral carbonation through pH-swing process. **Chemical engineering journal**, v. 279, p. 615–630, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.05.064>. Acesso em: 13 ago. 2019.
- BAENA-MORENO, F. M. *et al.* Carbon capture and utilization technologies: a literature review and recent advances. **Energy sources, part a: recovery, utilization and environmental effects**, v. 41, n. 12, p. 1403–1433, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/15567036.2018.1548518>. Acesso em: 10 jan. 2020.
- BALUCAN, R. D. *et al.* Energy cost of heat activating serpentinites for CO<sub>2</sub> storage by mineralisation. **International journal of greenhouse gas control**, Amsterdam, v. 17, p. 225–239, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2013.05.004>. Acesso em: 11 jan. 2020.
- BÉARAT, H. *et al.* Carbon sequestration via aqueous olivine mineral carbonation : role of passivating layer formation. **Environmental science & technology**, Washington, v. 40, n. 15, p. 4802–4808, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/es0523340>. Acesso em: 15 mar. 2020.

BISWAS, S. *et al.* Optimization of process parameters and dissolution kinetics of nickel and cobalt from lateritic chromite overburden using organic acids. **Journal of chemical technology and biotechnology**, v. 89, n. 10, p. 1491-1500, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/jctb.4288>. Acesso em: 10 jan. 2021.

BOBICKI, E. R. *et al.* Carbon capture and storage using alkaline industrial wastes. **Progress in energy and combustion science**, Oxford, v. 38, n. 2, p. 302–320, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2011.11.002> Acesso em: 30 nov. 2019.

CARMIGNANO, O. R. D. R. *et al.* Serpentinites: mineral structure, properties and technological applications. **Journal of the brazilian chemical society**, v. 31, n. 1, p. 2–14, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20190215>. Acesso em: 15 abr. 2020.

CAZETTA, A. L.; SPESSATO, L.; ALMEIDA, V. C. The use of chemometric tools for screening and optimization of variables in the preparation and application of carbon-based materials. **Journal of the taiwan institute of chemical engineers**, v. 121, p. 321–336, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2021.04.004>. Acesso em: 20 maio. 2021.

DLUGOGORSKI, B. Z.; BALUCAN, R. D. Dehydroxylation of serpentine minerals: Implications for mineral carbonation. **Renewable and sustainable energy reviews**, Amsterdam, v. 31, p. 353–367, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.11.002>. Acesso em: 10 dez. 2019.

FARHANG, F. *et al.* Insights into the dissolution kinetics of thermally activated serpentine for CO<sub>2</sub> sequestration. **Chemical engineering journal**, v. 330, p. 1174–1186, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ces.2017.08.073>. Acesso em: 10 dez. 2019.

FARHANG, F. *et al.* Dissolution of heat activated serpentine for CO<sub>2</sub> sequestration : the effect of silica precipitation at different temperature and pH values. **Journal of CO<sub>2</sub> utilization**, Oxford, v. 30, p. 123–129, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2019.01.009>. Acesso em: 20 out. 2019.

FERREIRA, S. L. C. *et al.* Box-behnken design: an alternative for the optimization of analytical methods. **Analytica chimica acta**, v. 597, n. 2, p. 179–186, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.aca.2007.07.011>. Acesso em: 04 mar. 2021.

GALINA, N. R.; ARCE, G. L. A. F.; ÁVILA, I. Evolution of carbon capture and storage by mineral carbonation : Data analysis and relevance of the theme. **Minerals engineering**, v. 142, p. 105879, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2019.105879>. Acesso em: 10 dez. 2019.

GERDEMANN, S. J. *et al.* Ex situ aqueous mineral carbonation. **Environmental science and pollution research**, Basel, v. 41, n. 7, p. 2587–2593, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/es0619253>. Acesso em: 20 ago. 2019.

HÄNCHEN, M. *et al.* Precipitation in the Mg-carbonate system - effects of temperature and CO<sub>2</sub> pressure. **Chemical engineering science**, v. 63, n. 4, p. 1012–1028, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ces.2007.09.052>. Acesso em: 20 ago. 2019.

HEMMATI, A. *et al.* Solid products characterization in a multi-step mineralization process. **Chemical engineering journal**, v. 252, p. 210–219, 2014a. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.04.112>. Acesso em: 20 ago. 2019.

HEMMATI, A. *et al.* Process optimization for mineral carbonation in aqueous phase. **International journal of mineral processing**, v. 130, p. 20–27, 2014b. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2014.05.007>. Acesso em: 20 ago. 2019 .

IBRAHIM, M. *et al.* Carbon mineralization by reaction with steel-making waste: a review. **Processes**, v. 7, n. 2, p. 115, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/pr7020115>. Acesso em: 15 dez. 2019.

IPCC - Intergovernmental Panel on Climate Change. **Special report on carbon dioxide capture and storage**. Cambridge: Cambridge University Press, 2005. Disponível em: [https://www.ipcc.ch/site/assets/uploads/2018/03/srccs\\_wholereport-1.pdf](https://www.ipcc.ch/site/assets/uploads/2018/03/srccs_wholereport-1.pdf). Acesso em: 14 abr. 2019

IRFAN, M. F. *et al.* Modeling and optimization of aqueous mineral carbonation for cement kiln dust using response surface methodology integrated with box-behnken and central composite design approaches. **Mining, metallurgy and exploration**, v. 37, n. 4, p. 1367–1383, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s42461-020-00222-9>. Acesso em: 27 abr. 2021.

Jl, L. *et al.* Insights into carbonation Kinetics of fly ash from victorian lignite for CO<sub>2</sub> sequestration. **Energy and fuels**, v. 32, n. 4, p. 4569–4578, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b03137>. Acesso em: 20 jul. 2020.

KALINOWSKA, K.; BYSTRZANOWSKA, M.; TOBISZEWSKI, M. Chemometrics approaches to green analytical chemistry procedure development. **Current opinion in green and sustainable chemistry**, v. 30, p. 100498, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2021.100498>. Acesso em: 10 ago. 2021.

LACINSKA, A. M. *et al.* Acid-dissolution of antigorite, chrysotile and lizardite for ex situ carbon capture and storage by mineralisation. **Chemical geology**, v. 437, p. 153–169, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2016.05.015>. Acesso em: 20 jun. 2020.

LI, J. *et al.* Asbestos and asbestos waste management in the Asian-Pacific region: trends, challenges and solutions. **Journal of cleaner production**, Amsterdam, v. 81, p. 218-226, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.06.022>. Acesso em: 25 jun. 2019.

LI, J.; HITCH, M. Mechanical activation of magnesium silicates for mineral carbonation, a review. **Minerals engineering**, v. 128, p. 69–83, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.08.034>. Acesso em: 10 dez. 2019.

LUZIA, A.; SILVA, D. A. **Caracterização mineralógica por difração de raios x e determinação de terras raras por icp-ms de rochas da região sul da bahia**. 2013 Dissertação (Mestrado em Ciências e Técnicas Nucleares) - Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2013. Disponível em: <https://repositorio.ufmg.br/handle/1843/BUBD-97XP2T>. Acesso em: 17 abr. 2020.

MBUYA, B. I. *et al.* Application of the response surface methodology to determine optimal conditions of castine calcination in a full-scale rotary kiln. **Mineral processing and extractive metallurgy**: transactions of the institute of mining and metallurgy, v. 130, n. 2, p. 105–117, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/25726641.2019.1591792>. Acesso em: 10 dez. 2020.

MEHMET, K. *et al.* Optimization of selective leaching of Zn from electric arc furnace steelmaking dust using response surface methodology. **Transactions of nonferrous metals society of china**, v. 25, n. 8, p. 2753–2762, 2015. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(15\)63900-0](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(15)63900-0). Acesso em: 10 dez. 2020.

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. 364–392, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2013.03.013>. Acesso em: 12 ago. 2019.

PARK, A.-H. A.; FAN, L.-S. Mineral sequestration: physically activated dissolution of serpentine and pH swing process. **Chemical engineering science**, v. 59, n. 22–23, p. 5241–5247, 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ces.2004.09.008>. Acesso em: 20 maio. 2020.

RAHMANI, O. CO<sub>2</sub> sequestration by indirect mineral carbonation of industrial waste red gypsum. **Journal of CO<sub>2</sub> utilization**, Oxford, v. 27, p. 374–380, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2018.08.017>. Acesso em: 12 ago. 2019.

SANNA, A. *et al.* A review of mineral carbonation technologies to sequester CO<sub>2</sub>. **Chemical Society Reviews**, London, v. 43, p. 8049–8080, 2014a. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C4CS00035H>. acesso em: 12 ago. 2019

SANNA, A. *et al.* Enhancing Mg extraction from lizardite-rich serpentine for CO<sub>2</sub> mineral sequestration. **Minerals engineering**, v. 49, p. 135–144, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2013.05.018>. Acesso em: 12 ago. 2019.

SANNA, A. *et al.* Silicate rock dissolution by ammonium bisulphate for pH swing mineral CO<sub>2</sub> sequestration. **Fuel processing technology**, Amsterdam, v. 120, p. 128–135, 2014b. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2013.12.012>. Acesso em: 12 ago. 2019.

SANNA, A.; GAUBERT, J.; MAROTO-VALER, M. M. Alternative regeneration of chemicals employed in mineral carbonation towards technology cost reduction. **Chemical engineering journal**, v. 306, p. 1049–1057, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.08.039>. Acesso em: 12 ago. 2019.

SARAN, R. K.; ARORA, V.; YADAV, S. CO<sub>2</sub> sequestration by mineral carbonation : a review. **Global nest journal**, v. 20, n. 3, p. 497–503, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2018.08.017> Acesso em: 20 jun. 2020.

SCOPUS. **Base de dados bibliográficos**. Disponível em: <https://www.scopus.com>. Acesso em: 03 fev. 2020.



SHENGLI, S. *et al.* Optimized preparation of *Phragmites australis* activated carbon using the Box-Behnken method and desirability function to remove hydroquinone. **Ecotoxicology and environmental safety**, v. 165, p. 411–422, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.09.038pdf>. Acesso em: 17 jul. 2020.

SNÆBJÖRNSDÓTTIR, S. Ó. *et al.* Carbon dioxide storage through mineral carbonation. **Nature reviews earth & environment**, v. 1, n. 2, p. 90–102, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/s43017-019-0011-8>. Acesso em: 20 jun. 2020

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, p. 1–15, 2007a. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2007.08.007pdf>. Acesso em: 10 jun. 2020.

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, 2007b. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2007.04.001>. Acesso em: 10 jun. 2020.

TEIR, S. *et al.* Fixation of carbon dioxide by producing hydromagnesite from serpentinite. **Applied energy**, Amsterdam, v. 86, n. 2, p. 214–218, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2008.03.013>. Acesso em: 10 jun. 2020

VEETIL, S. P.; HITCH, M. Recent developments and challenges of aqueous mineral carbonation : a review. **International journal of environmental science and technology**, p. 4359–4380, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s13762-020-02776-z>. Acesso em: 11 ago. 2020.

VERA CANDIOTI, L. *et al.* Experimental design and multiple response optimization. Using the desirability function in analytical methods development. **Talanta**, v. 124, p. 123–138, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2014.01.034>. Acesso em: 11 jun. 2021.

VIEIRA, K. R. **Estudo da dissolução ácida de serpentinitos brasileiros para captura de carbono por carbonatação**. 2016. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista Julio Mesquita Filho, Guaratinguetá, 2016. Disponível em: [https://repositorio.unesp.br/bitstream/handle/11449/137863/vieira\\_krm\\_me\\_guara.pdf?sequence=5&isAllowed=y](https://repositorio.unesp.br/bitstream/handle/11449/137863/vieira_krm_me_guara.pdf?sequence=5&isAllowed=y). Acesso em: 06 jun. 2020.

WANG, F. *et al.* The technology of CO<sub>2</sub> sequestration by mineral carbonation : current status and future prospects. **Canadian metallurgical quarterly**, v. 57, n. 1, p. 46–58, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/00084433.2017.1375221>. Acesso em: 25 ago. 2020.

WANG, X.; MAROTO-VALER, M. M. Dissolution of serpentine using recyclable ammonium salts for CO<sub>2</sub> mineral carbonation. **Fuel**, Amsterdam, v. 90, n. 3, p. 1229–1237, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.10.040>. Acesso em: 03 out. 2020.

WOODALL, C. M. *et al.* Utilization of mineral carbonation products : current state and potential. **Greenhouse gases: science and technology**, v. 1113, p. 1096–1113, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/ghg.1940>. Acesso em: 16 jun. 2020.

YADAV, S.; MEHRA, A. A review on ex situ mineral carbonation. **Environmental science and pollution research**, Basel, p. 12202–12231, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11356-020-12049-4>. Acesso em: 08 jul. 2020.

ZHAO, Q. *et al.* Towards carbon sequestration using stainless steel slag via phase modification and co-extraction of calcium and magnesium. **Process safety and environmental**, v. 133, p. 73–81, 2020a. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.psep.2019.11.004>. Acesso em: 03 ago. 2020.

ZHAO, Q. *et al.* Cleaner production of chromium oxide from low Fe(II)-chromite. **Minerals**, p. 1–14, 2020b. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/min10050460>. Acesso em: 28 set. 2020.

## APÊNDICE A - Preparação das amostras de serpentinito

Quando um material é moído, obtém-se uma mistura de partículas com diferentes tamanhos, sendo necessário fazer a análise granulométrica a fim de verificar a massa de cada faixa granulométrica. Nas análises granulométricas, utilizou-se um agitador de peneiras eletromagnético de bancada para 6 peneiras da série Tyler, marca Solotest.

Há diferentes formas de determinar a granulometria médias de uma amostra. Uma das formas refere-se a obter uma granulometria com distribuição de tamanhos mais homogênea, compondo uma faixa mais estreita possível e, assim, minimizar o efeito da distribuição granulométrica (Ávila, 2008). Neste caso, utilizam-se duas peneiras sucessivas da série Tyler e separa-se o material que passou pela peneira superior (a de maior abertura) e ficou retido na peneira inferior (menor abertura). O diâmetro médio é obtido pela média do diâmetro das duas peneiras utilizadas.

Entretanto, em alguns casos a quantidade de matéria prima é limitada e é necessário utilizar o material em faixa aberta. Uma outra forma de obter a granulometria média, refere-se ao diâmetro médio de Sauter, no qual desconsidera-se a esfericidade da partícula (Ávila, 2008). Neste caso, calcula-se a fração mássica ( $x_i$ ), equação [18] e o diâmetro médio ( $d_i$ ) entre duas peneiras selecionadas (superior e inferior), equação [19], obtendo-se o diâmetro médio da partícula ( $d_m$ ) de mistura de partícula, conforme equação [20].

$$x_i = \frac{x_i}{\sum M_i} \quad [18]$$

$$d_i = \frac{1}{2}(D_{P_i} + D_{P_{i+1}}) \quad [19]$$

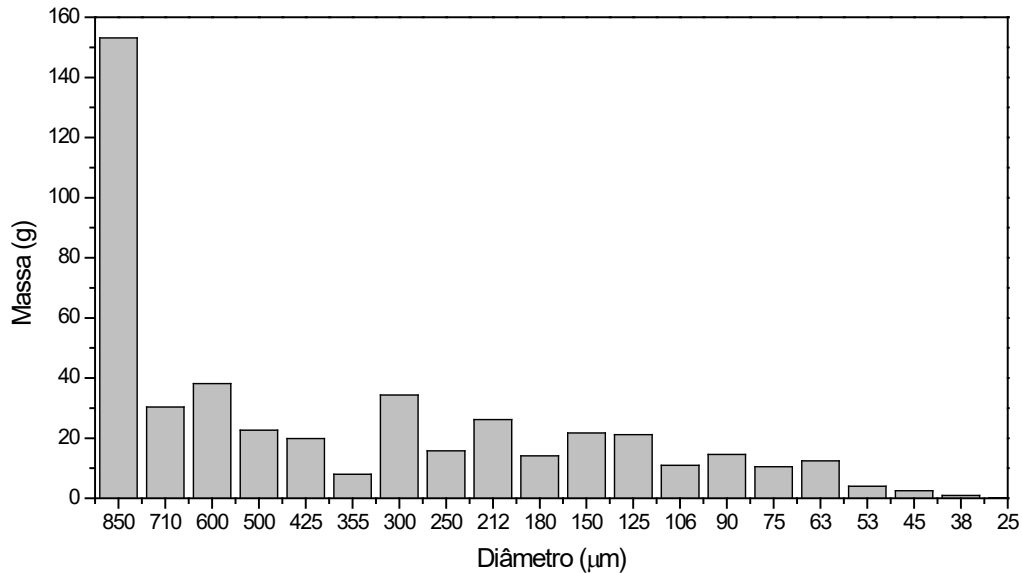
$$d_m = \left[ \sum \left( \frac{x_i}{d_i} \right) \right]^{-1} \quad [20]$$

Esta é uma forma simples de determinar o diâmetro médio de uma mistura de partículas, porém é necessário cuidado na escolha das peneiras a fim de evitar distribuição de tamanho das partículas descontínua (multimodal).

Para conhecer a granulometria do material recebido, bem como avaliar a quantidade retida e definir a primeira peneira para o cálculo do diâmetro de Sauter, foi realizado um peneiramento com as peneiras disponíveis no LC3. As peneiras foram dispostas no sistema de peneiramento de menor abertura da malha (0,025 mm - primeira peneira) até a de maior abertura (0,850 mm - última peneira). A massa de serpentinito utilizada na análise granulométrica foi de 470 g,

sendo observado que esta massa não deve ocupar mais que a metade do volume da peneira. Na Figura 20 apresenta-se a distribuição mássica obtida em cada peneira.

Figura 20 - Distribuição mássica obtida no peneiramento da amostra SMG recebido



Fonte: Autoria própria.

Nota-se que na peneira de abertura 0,850 mm ficou retida a maior quantidade de material e que poderá interferir de forma significativa nos experimentos. O objetivo da pesquisa é também utilizar granulometrias menores 0,850 mm e, assim, optou-se por realizar a análise granulométrica do diâmetro médio de Sauter a partir da peneira com abertura de 0,710 mm. Calculou-se o fator de tabelamento ( $0,710 \text{ mm}/6 \text{ peneiras}$ ) que foi de 0,118 mm. Utilizou-se a planilha apresentada na Tabela 12 para a escolha das próximas peneiras, sendo: a partir da primeira peneira selecionada (0,710 mm) busca-se nesta coluna o valor mais próximo do fator de tabelamento (0,118 mm), que no caso foi o valor de 0,110 mm; a primeira coluna da planilha referente a este valor refere-se à peneira de 0,600 mm. Repete-se novamente para a peneira de 0,600 mm, bem como para as peneiras posteriores.

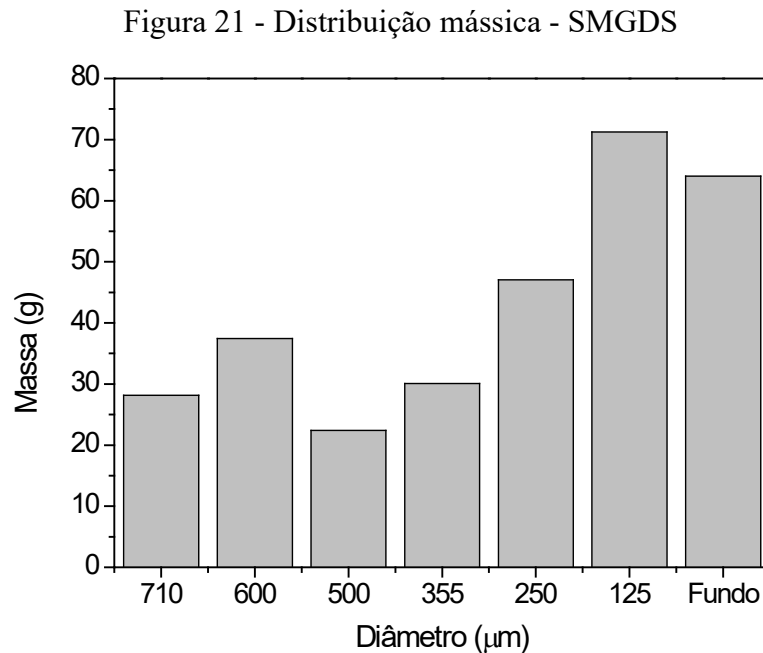
As linhas utilizadas para a seleção das peneiras estão sombreadas (Tabela 12), indicando as peneiras selecionadas para o peneiramento, sendo elas: 0,710 mm, 0,600 mm, 0,500 mm, 0,355 mm, 0,250 mm e 0,126 mm.

Tabela 12 - Planilha utilizada para a seleção das peneiras adequadas para compor uma faixa aberta - fator de tabelamento: 0,118 mm

D <sub>i</sub> (mm)	Diâmetro (D <sub>i</sub> ) - (mm)																		
	0,025	0,038	0,045	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
0,025	0	0,013	0,020	0,028	0,038	0,050	0,065	0,081	0,100	0,125	0,155	0,187	0,225	0,275	0,33	0,400	0,475	0,575	0,685
0,038	-	0	0,007	0,015	0,025	0,037	0,052	0,068	0,087	0,112	0,142	0,174	0,212	0,262	0,317	0,387	0,462	0,562	0,672
0,045	-	-	0	0,008	0,018	0,030	0,045	0,061	0,080	0,105	0,135	0,167	0,205	0,255	0,310	0,380	0,455	0,555	0,665
0,053	-	-	-	0	0,010	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	0,050	0,075	0,105	0,137	0,175	0,225	0,280	0,350	0,425	0,525	0,635
0,090	-	-	-	-	-	-	0	0,016	0,035	0,060	0,090	0,122	0,160	0,210	0,265	0,335	0,410	0,510	0,620
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	0,230	0,300	0,375	0,475	0,585
0,150	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0	0,030	0,062	0,100	0,150	0,205	0,275	0,350	0,450	0,560
0,180	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0	0,032	0,070	0,120	0,175	0,245	0,320	0,420	0,530
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	0,250	0,350	0,460
0,300	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0	0,055	0,125	0,200	0,300	0,410
0,355	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0	0,07	0,145	0,245	0,355
0,425	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0	0,075	0,175	0,285
0,500	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0	0,100	0,210
0,600	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0	0,110
0,710	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0

Fonte: Autoria própria.

Fez-se a montagem da bancada de peneiramento considerando as peneiras selecionadas e procedeu-se peneiramento de  $(300 \pm 10)$  g do serpentinito por 20 min, na frequência de 8/s. Pesou-se a massa do material retido em cada peneira ( $M_i$ ), obtendo-se a distribuição mássica apresentada na Figura 21 para a amostra denominada por SMGDS.



Fonte: Autoria própria.

Nota-se na Figura 21 que mesmo utilizando o método descrito anteriormente não foi possível obter uma distribuição unimodal, que possivelmente deve-se à característica geométrica das partículas.

Para o cálculo do diâmetro médio, a Tabela 13 foi construída, na qual calculou-se o  $x_i$  e  $d_i$  de acordo com as equações [18] e [19], respectivamente, obtendo o diâmetro médio de Sauter ( $d_m$ ) pela equação [20] no valor de 0,239 mm para a amostra SMGDS.

Com a finalidade de obter uma granulometria menor e avaliar o efeito da distribuição granulométrica, foi realizada a moagem do serpentinito na forma como recebido. Utilizou-se um moinho de Jarro SL-35, com bolas de alumina de três tamanhos sendo eles pequeno, médio e grande, por um período de 4 h. Após a moagem, fez-se o peneiramento úmido com álcool utilizando um agitador de peneiras para a seleção de tamanho de partículas abaixo de 25  $\mu\text{m}$ . A amostra obtida foi denominada por SMGAB25AL.

Tabela 13- Análise granulométrica - SMGDS

Diâmetro das peneiras ( $\mu\text{m}$ )	Faixa Granulométrica (mm)	Mi (g)	di (mm)	xi	xi/di ( $\text{mm}^{-1}$ )
0,710	Acima de 0,710	28,13	0,710	0,0937	0,132
0,600	0,710 - 0,600	37,42	0,655	0,1246	0,190
0,500	0,600 - 0,500	22,42	0,550	0,0746	0,136
0,355	0,500 - 0,355	30,09	0,428	0,1002	0,234
0,250	0,355 - 0,250	47,06	0,303	0,1567	0,518
0,125	0,250 - 0,125	71,24	0,188	0,2372	1,265
Fundo	Abaixo de 0,125	64,01	0,125	0,2131	1,705
	Soma	300,37	2,958	1,000	4,180

Fonte: Aatoria Própria.

## APÊNDICE B - Determinação de volume de ácido clorídrico necessário para a reação em quantidades estequiométricas

De acordo com a análise de FRX (Tabela 5), o magnésio e o ferro presente na amostra de serpentinito utilizado no estudo estão na forma de óxidos, sendo eles óxido de magnésio (MgO) e óxido de ferro (III) ou óxido férrico (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

As equações químicas balanceadas para o MgO e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> são apresentadas nas equações [21] e [22], respectivamente.



O número de mols referente ao MgO da amostra é dado a equação [23], sendo m a quantidade de massa (g); MM a massa molar do elemento (g/mol).

$$n = \frac{m}{MM} \quad [23]$$

Para calcular o volume de HCl utiliza-se a equação [24], sendo M a concentração molar.

$$V = \frac{n}{M} \cdot 1000 \text{ [mL]} \quad [24]$$

Nos ensaios de dissolução ácida, fixou-se a massa de amostra em 5,4 g e calculou-se a quantidade estequiométrica de HCl necessário para extrair o Mg e Fe a partir das amostras de serpentinito, considerando concentrações molares para o ácido de 2,5M e 4M. O resumo dos cálculos é apresentado na Tabela 14.



Tabela 14 - Volume do ácido (HCl) em quantidades estequiométricas necessário para a extração de Mg e Fe

Parâmetros	SMGDS		SMGAB25AL	
	MgO eq. [21]	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> eq. [22]	MgO eq. [21]	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> eq. [22]
MM	40,304	159,687	40,304	159,687
m (g) [Tabela 5]	27,754	10,422	29,433	9,380
n (mol) eq. [23]	0,689	0,065	0,730	0,059
n <sub>HCl</sub> Mg (1:2) / Fe (1:6)	1,377	0,392	1,461	0,352
n <sub>HCl</sub> para 5,4 g amostra	0,074	0,021	0,079	0,019
V <sub>HCl</sub> (2,5 M) eq. [24]	29,7	8,5	31,5	7,6
V <sub>HCl</sub> (3,0 M) eq. [24]	24,8	7,0	26,3	6,3
V <sub>HCl</sub> (3,5 M) eq. [24]	21,2	6,0	22,5	5,4
V <sub>HCl</sub> (4,0 M) eq. [24]	18,6	5,3	19,7	4,8
V <sub>HCl</sub> (4,5 M) eq. [24]	16,5	4,7	17,5	4,2

Fonte: Autoria própria.