



X CONGRESSO BRASILEIRO E IV CONGRESSO PAN AMERICANO DE ANÁLISE TÉRMICA E CALORIMETRIA

17 – 20 de abril de 2016 – São Paulo – SP - Brasil

USO DA ANÁLISE TÉRMICA NA AVALIAÇÃO DA DISSOLUÇÃO ÁCIDA DE SERPENTINITO PARA APLICAÇÃO NO PROCESSO DE CARBONATAÇÃO MINERAL

ARCE, G.L.A. F.^{1,2}, FACIO, V.O.¹, VIEIRA, K.R. M., LUNA, C.M.R., CARVALHO Jr., J.A.¹, SOARES NETO, T.G.², ÁVILA, I.^{1*}

¹ UNESP - Univ Estadual Paulista, DEN; ² INPE - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, LCP.

*iavila@feg.unesp.br

Resumo

Aplicou-se a metodologia de Taguchi para estudar os fatores que influenciam no processo de dissolução ácida de um serpentinito brasileiro. No processo foram gerados resíduos sólidos soluções finais. A análise termogravimétrica (TG) foi utilizada para avaliar os resíduos sólidos obtidos no processo e obter a energia de ativação em função da conversão (E_a). Determinou-se o teor de Mg e Fe nas soluções finais por ICP-OES. Os valores médios de E_a de ativação obtidos foram $(200,89 \pm 37,03)$ kJ/mol e $(207,14 \pm 15,90)$ kJ/mol para o serpentinito *in natura* e resíduo sólido, respectivamente. A dissolução ácida foi influenciada principalmente pela temperatura, seguida pela concentração do ácido e foi pouco influenciada pelo tamanho médio das partículas.

Palavras-chave: Dissolução ácida, Taguchi, serpentinito, energia de ativação.

Abstract

The Taguchi method was applied in order to study the factors that influence the acid dissolution process of a Brazilian serpentinite. Solid residues and final solutions were generated in the process. Thermogravimetric analysis (TGA) was used to evaluate the solid residues obtained in the process, and to obtain the activation energy as a function of conversion (E_a). It was determined Mg and Fe in the final solutions by ICP-OES. The average activation E_a values were (200.89 ± 37.03) kJ/mol and (207.14 ± 15.90) kJ/mol for raw serpentinite and solid waste, respectively. The acid dissolution was mainly influenced by temperature, followed by acid concentration, and had low influence from average particle size.

Keywords: Acid dissolution, Taguchi, serpentinite, activation energy.

1. INTRODUÇÃO

A carbonatação mineral (CM) refere-se à uma das tecnologias de captura e sequestro de carbono que visa mitigar o dióxido de carbono (CO_2) antropogênico mediante sua fixação na forma de um carbonato (OLAJIRE, 2013). Os minerais silicatos são consideradas as matérias primas mais apropriadas para uso na CM devido ao alto teor de Mg, Ca e Fe contidos em sua estrutura e sua abundância na crosta terrestre (TEIR et al., 2009). Utiliza-se a dissolução ácida para facilitar o contato dos metais com o CO_2 a ser capturado, formando carbonatos (LACKNER et al., 2012).

2. OBJETIVO

Aplicar a metodologia de Taguchi para estudar os parâmetros que influenciam na dissolução ácida de um mineral silicato através da análise do resíduo sólido e solução final gerados no processo.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Avaliou-se um serpentinito fornecido pela SAMA S.A., de Goiânia/GO (S-GO), contendo 20,20%

de Mg, 9,23% de Fe e 0,34% de Ca (em % m/m). Análise de raio-x mostraram a presença dos minerais crisotila e lizardita $[Mg_3Si_2O_5(OH)_4]$, brucita $[Mg(OH)_2]$ e de magnetita (Fe_3O_4).

Aplicou-se o planejamento experimental, arranjo ortogonal L9, proposto pela metodologia de Taguchi. A partir da matriz do planejamento procederam-se os ensaios de dissolução ácida, com HCl em quantidades estequiométricas, variando-se a granulometria média do serpentinito, a concentração de HCl e temperatura de processo. Foram executados 9 ensaios e em cada ensaio foram gerados um resíduo sólido retidos no filtro e uma solução final (filtrado). Foram calculados os efeitos dos fatores sobre a variável resposta relacionada à perda de massa do resíduo sólido (pela análise TG) e extração de magnésio e ferro na solução final (pela análise de ICP-OES).

Um sistema simultâneo TA Instruments Q600 e cadinho de alumina foram utilizados para os ensaios TG do serpentinito *in natura* e resíduos obtidos na dissolução ácida. Os ensaios TG foram executados com massa de amostra de $(45,53 \pm 0,33)$ mg, faixa temperatura de 30°C a 1100°C em ar sintético com vazão de 100 mL/min. Aplicou-se o *Model Free Kinetics* na obtenção da energia de ativação em ensaios isoconversionais em 3 razões de aquecimento (10, 15 e 20°C/min).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 1 apresenta-se a matriz do delineamento experimental. A coluna 1 apresenta o número do teste. As colunas 2, 3 e 4 indicam os fatores codificados (A, B, C) os quais referem-se aos parâmetros granulometria (ϕ), concentração do ácido clorídrico (C_{HCl}) e temperatura (T), respectivamente, em 3 níveis (1, 2, 3). As colunas 5, 6 e 7 são apresentados os valores reais para os 3 níveis, ou seja, $\phi = 64, 115,5$ e $256 \mu m$, $C_{HCl} = 1, 2$ e $4 M$ e $T = 30, 50$ e $70 ^\circ C$. Nas colunas 8 e 9 são identificados os produtos finais, ou seja, o resíduo sólido (RF) e a solução final (SF). Devido ao baixo teor de Ca presente na amostra *in natura*, este elemento não foi determinado na solução final. Nas colunas 10, 11 e 12 apresentam-se as respostas obtidas em cada ensaio.

Tabela 1: Matriz de planejamento e respostas obtidas: perda de massa (PM) do resíduo e frações de Mg (Y_{Mg}) e Fe (Y_{Fe}) presentes na solução final.

Teste	Fatores Codificados			Fatores Numéricos			Produtos Finais		Respostas		
	A	B	C	Φ (μm)	C_{HCl} (M)	T ($^\circ C$)	Resíduo	Solução	PM (%)	Y_{Mg} (%)	Y_{Fe} (%)
1	1	1	1	64	1	30	10RF	10SF	11,242	17,83	23,46
2	1	2	2	64	2	50	20RF	20SF	8,235	34,3	30,07
3	1	3	3	64	4	70	30RF	30SF	6,759	37,81	33,96
4	2	1	2	115,5	1	50	40RF	40SF	8,983	34,27	28,19
5	2	2	3	115,5	2	70	50RF	50SF	7,583	32,89	27,33
6	2	3	1	115,5	4	30	60RF	60SF	9,986	31,58	33,7
7	3	1	3	256	1	70	70RF	70SF	8,742	43,42	34,01
8	3	2	1	256	2	30	80RF	80SF	10,231	28,24	25,53
9	3	3	2	256	4	50	90RF	90SF	7,118	38,22	35,88

Na Figura 1a apresenta-se as curvas TG/DTG para o serpentinito *in natura* (S-GO). Considerando-se estudos da literatura (BALUCAN et al., 2013; DLUGOGORSKI; BALUCAN, 2014), atribuem-

se os picos da DTG em torno de 140 e 393°C à decomposição da brucita e os picos em torno de 610 e 660 °C à decomposição térmica da crisotila e lizardita, respectivamente. Após a dissolução química, verifica-se para a amostra 70RF (Figura 1b) mudanças nas curvas TG/DTG devido à lixiviação dos elementos contidos no serpentinito, principalmente Mg e Fe. A Figura 1c apresenta as curvas DTG de todos os resíduos obtidos, evidenciando-se o efeito das condições experimentais no resíduo sólido obtido.

Para comparar com a amostra *in natura*, no estudo cinético escolheu-se o resíduo referente ao teste com a maior extração de Mg (Y_{Mg}) em solução (amostra 70RF), desconsideraram-se os eventos de perda de umidade. As curvas da energia de ativação (E_α) em função da conversão (α) para o S-GO e 70RF são apresentadas nas Figura 1d e 1e, respectivamente, onde é possível observar comportamentos diferenciados. Na amostra *in natura* nota-se que os valores de E_α inicialmente são baixos e aumentam progressivamente em função da conversão. No caso do resíduo, maiores valores de E_α estão em torno de $\alpha=0,2$ e a partir deste ponto os valores diminuem progressivamente. Nota-se que o processo de dissolução levou à diminuição nos valores de E_α principalmente na região de 500-700°C indicando a decomposição da crisotila e lizardita. Os valores de E_α médios foram próximos, sendo iguais à $(200,89 \pm 37,03)$ kJ/mol e $(207,14 \pm 15,90)$ kJ/mol para a amostra *in natura* e resíduo sólido, respectivamente.

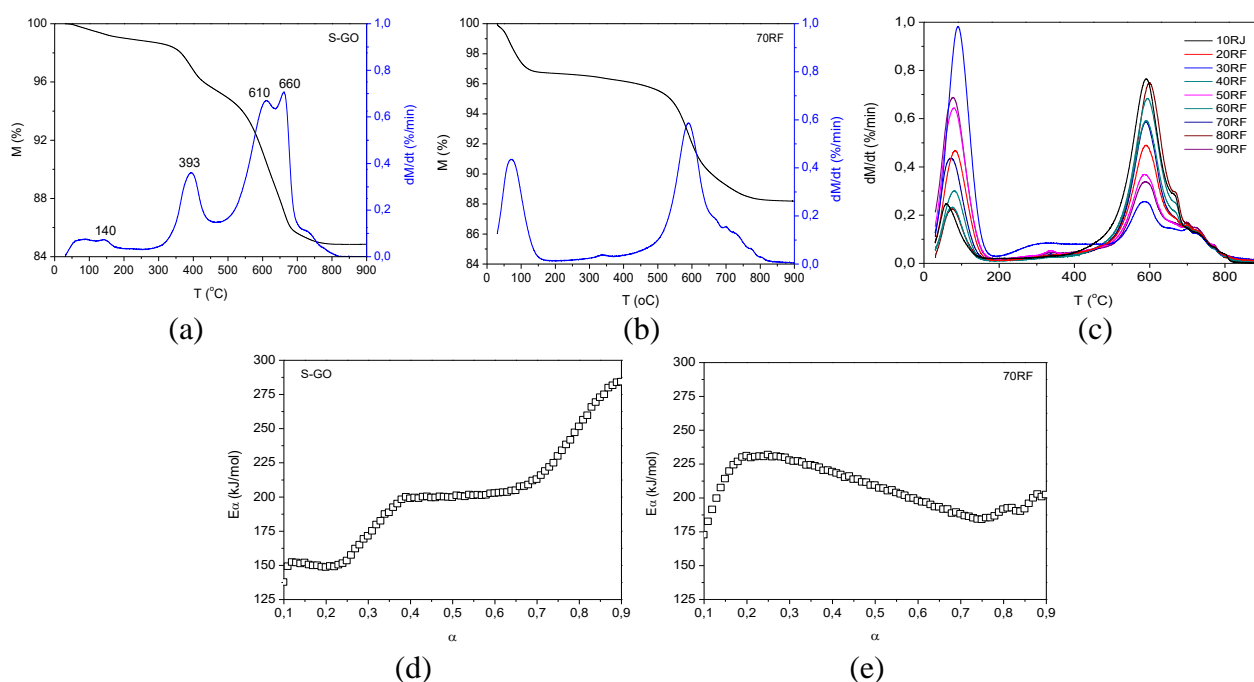


Figura 1: (a) Curvas TG/DTG do S-GO, (b) Curvas TG/DTG do 70RF, (c) curvas DTG de todos os resíduos da dissolução química; (d) Curvas E_α x α do S-GO e (e) Curvas E_α x α do 70RF.

Na Figura 2 apresenta-se os efeitos dos fatores sobre a média: na perda de massa dos resíduos e fração de Mg e Fe na solução. Na análise geral considera-se que o melhor resultado é para o caso de maior perda de massa (relação sinal/ruído: menor é melhor), e maior extração Mg e Fe (relação sinal/ruído: maior é melhor). Observa-se na análise dos resíduos que a granulometria não teve

efeito, porém melhores resultados na extração foram obtidos na maior granulometria (256 μm). Com relação aos outros parâmetros, a eficiência na extração de Mg e de Fe pode ser alcançada nas condições maior concentração de HCl (4M) e maior temperatura (70 $^{\circ}\text{C}$). Ressalta-se que o resultado comparativo entre as análises dos resíduos (por TG) e soluções (por ICP-OES) foram coerentes, mesmo para estes ensaios que são preliminares. Nos ensaios finais a metodologia lavagem foi otimizada.

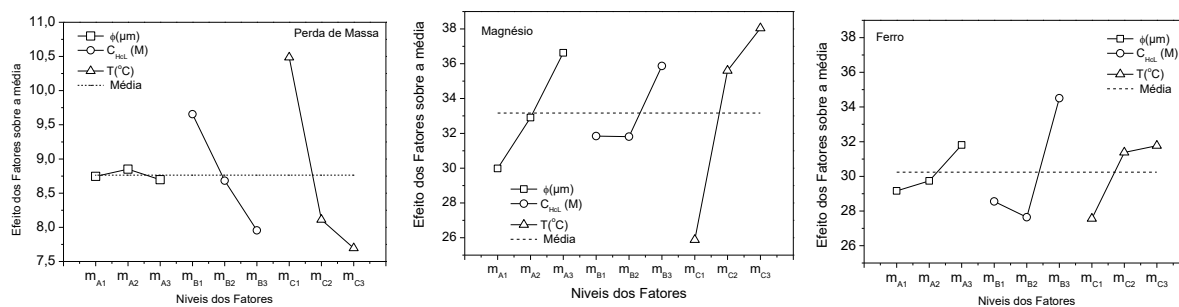


Figura 1: Efeito dos fatores sobre a média: na perda de massa dos resíduos e fração de Mg e Fe na solução.

5. CONCLUSÃO

Os resultados mostraram que avaliação dos resíduos sólidos obtidos na dissolução ácida através das curvas TG/DTG deram subsídio na avaliação dos efeitos dos fatores estudados, sendo estes complementares aos ensaios de ICP-OS utilizados para avaliar a extração de Mg e Fe nas soluções finais.

6. AGRADECIMENTOS

A FAPESP (Proc. 2011/19920-7 e 2013/21244-5), ANP (PRH48 - 48610,009725/2013) e CNPQ (Proc. 150894/2014-7 pelo apoio financeiro. À SAMA S.A. pelo fornecido da matéria prima.

7. REFERÊNCIAS

- BALUCAN, R. D. et al. Energy cost of heat activating serpentinites for CO₂ storage by mineralisation. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 17, p. 225–239, 2013.
- DLUGOGORSKI, B. Z.; BALUCAN, R. D. Dehydroxylation of serpentine minerals: Implications for mineral carbonation. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 31, p. 353–367, 2014.
- LACKNER, K. S. et al. The urgency of the development of CO₂ capture from ambient air. p. 1–7, 2012.
- OLAJIRE, A. A. A review of mineral carbonation technology in sequestration of CO₂. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 109, p. 1–29, 2013.
- TEIR, S. et al. Fixation of carbon dioxide by producing hydromagnesite from serpentinite. **Applied Energy**, v. 86, n. 2, p. 214–218, 2009.