

**AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DA EXTRAÇÃO DE MG PARA CARBONATAÇÃO
MINERAL INDIRETA UTILIZANDO SAIS DE AMONIA**

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

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

* grettagaf@yahoo.es/gretta@lcp.inpe.br

Resumo

Recentemente, muitas pesquisas têm sido conduzidas sobre carbonatação acelerada de rochas silicato, chamada também de carbonatação mineral indireta. Existe atualmente maior atenção na metodologia de balanço de pH. Esta metodologia apresenta duas etapas: 1) extração do Mg da rocha silicato (pH ácido) e 2) carbonatação de CO₂ (pH básico). No intuito de melhorar a eficiência da primeira etapa, processos de lixiviação são utilizados. Para isto é comumente empregado dois tipos de ácido (HCl e NH₄HSO₄). O problema do uso de NH₄HSO₄ é a sua recuperação devido ao grande consumo energético requerido na vaporização da água utilizada. O intuito do trabalho foi reduzir o consumo de água na “etapa de extração”. Para isto foi incrementada a concentração de NH₄HSO₄ nas soluções. No entanto, para avaliar a eficiência da extração de Mg mediante os processos de lixiviação, utilizou-se a metodologia Taguchi. Para avaliação dos resíduos obtidos após o processo de lixiviação, ensaios termogravimétricos (TG/DTG) foram utilizados. A melhor condição encontrada neste estudo foi utilizando uma C_{NH₄HSO₄} de 1 mol L⁻¹ com 30% de excesso em temperatura de 100°C obtendo uma extração de magnésio de 85%. Pode ser observado que quando se reduz o consumo de água, incrementando a concentração de NH₄HSO₄, o desempenho da extração de magnésio (%Mg) se reduz um 20% até 40%.

Palavras-chave: Carbonatação Mineral, Bissulfato de Amônio, Lixiviação, Termogravimetria.

1. INTRODUÇÃO

Na carbonatação mineral indireta, há maior atenção na metodologia de balanço de pH (Hemmati et al., 2014; Sanna et al., 2014; Wang and Maroto-valer, 2011). No intuito de melhorar esta metodologia, dois tipos de ácido são utilizados (HCl e NH₄HSO₄). O problema do NH₄HSO₄ é o grande consumo de energia para recuperar o sal ácido nos processos de evaporação (Sanna et al., 2014, 2013; Wang and Maroto-valer, 2011), devido às baixas concentrações de NH₄HSO₄ utilizadas. O objetivo deste trabalho foi minimizar o consumo de água na primeira etapa envolvida na carbonatação mineral indireta por balanço de pH utilizando NH₄HSO₄, assim como, avaliar a sua influencia na extração de Mg.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Para avaliar a eficiência na extração de Mg utilizou-se um DoE (*Design of Experiment*) com um arranjo ortogonal L_9 (Taguchi), para isto foi utilizado uma rocha serpentinito (S-GO), e um sal ácido (NH_4HSO_4). Os resíduos sólidos (R) obtidos após o processo de lixiviação foram analisados por ensaios termogravimétricos (TG/DTG). Assim, um sistema simultâneo da TA Instruments - SCT TGA-DSC Q600 foi utilizado. Estes ensaios foram realizados em duplicata com atmosfera de N_2 , como gás de purga, na vazão de 100 mL min^{-1} . O aquecimento foi de 30°C até 1100°C numa taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$. As massas utilizadas foram de $24,70 \pm 0,46 \text{ mg}$, para todas as análises. A curva TG/DTG dos resíduos sólidos (R) foram contrastada com três curvas TG/DTG denominadas padrões, sendo, o serpentinito de Goiás (S-GO), o sulfato de amônia ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) a 99,9% em pureza e o sulfato de magnésio heptahidratada ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) com 98,9% em pureza foram considerados como base de comparação (Fig. 1).

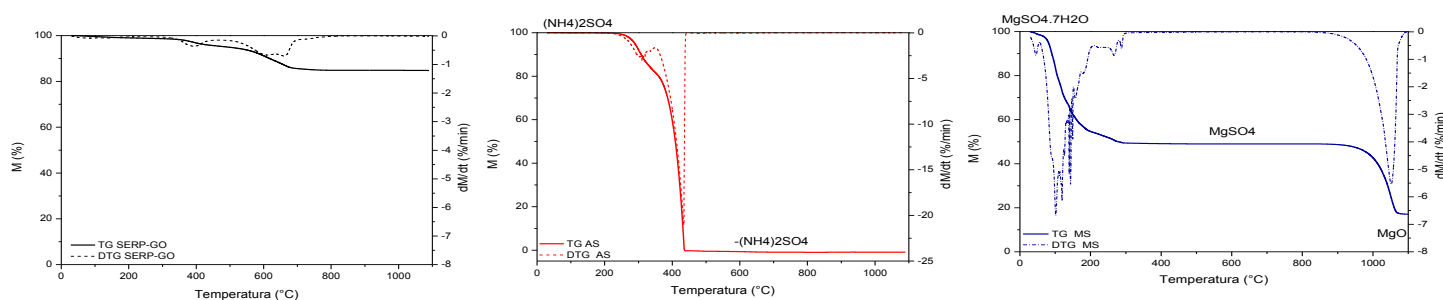


Figura 1 – Curvas termogravimétricas TG/DTG dos padrões. a) Serpentinite de Goiás (S-GO) “*in natura*” b) Sulfato de amônia ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) c) Sulfato de Magnésio (MgSO_4)

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização do S-GO

Análises de caracterização do S-GO indicaram a existência dos seguintes minerais: brucita ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), serpentinas ($\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_4(\text{OH})_5$) e magnetita (Fe_3O_4) dentro da sua estrutura. Verificou-se uma composição química (%m/m): 22,32% de Mg, 8,40 % de Si e 4,89 de Fe.

3.2 Curvas Termogravimétricas (TG/DTG) para os resíduos

Para melhor observar as curvas termogravimétricas (TG/DTG) dos resíduos sólidos obtidos após as 3 horas de reação, elas foram separadas em três grupos diferentes (Figura 2 e 3). O critério de separação esteve em função das concentrações do NH_4HSO_4 utilizado nos ensaios experimentais. Na Figura 2a observou-se que os testes que utilizaram uma concentração de NH_4HSO_4 de 1 mol L^{-1} (S10N, S40N e S70N) apresentam curvas TG similares ao do S-GO. As curvas TG dos ensaios S40N e S70N parecem perder o comportamento da curva TG do S-GO. Nas curvas DTG (Figura 3a) observa-se a mudança dos picos DTG nos resíduos sólidos S10N, S40N e S70N quando

comparado com S-GO. Por exemplo, a brucita (pico DTG = 382°C) parece ter sido extraída no S10N e S70N exceto no S40N, entretanto, a serpentina (pico DTG 600 e 700°C) foi ligeiramente modificada no ensaio S10N. Por outro lado, quando avaliado as curvas DTG nas figuras 3b, 3c, elas apresentaram similaridade com a curva DTG do $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ e $(NH_4)_2SO_4$. Todos os resíduos referentes às figuras 3b e 3c apresentaram picos intensos nas faixas de 30 – 200°C e 800 – 1000°C ao igual que as curvas DTG do $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ (linha azul). Deve ser mencionado que a perda de massa na faixa 350 – 600°C (Figura 2b e 2c) referem-se ao $(NH_4)_2SO_4$ formado e cristalizado.

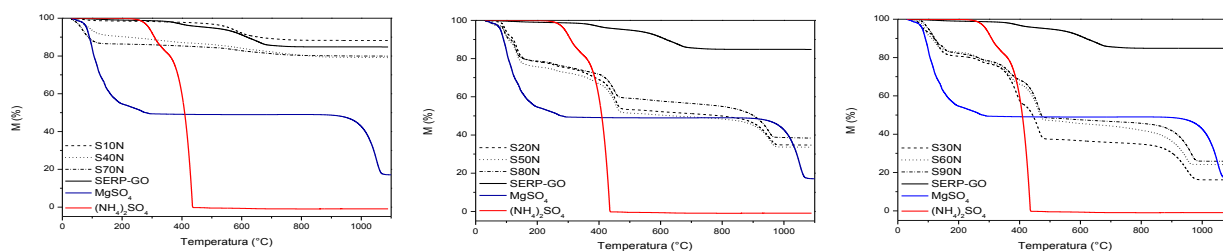


Figura 2 – Curvas termogravimétricas TG. a) resíduos sólidos dos ensaios que utilizaram uma $C_{NH_4HSO_4} = 1 \text{ mol L}^{-1}$, b) resíduos sólidos dos ensaios que utilizaram uma $C_{NH_4HSO_4} = 3 \text{ mol L}^{-1}$ c) resíduos sólidos dos ensaios que utilizaram uma $C_{NH_4HSO_4} = 6 \text{ mol L}^{-1}$.

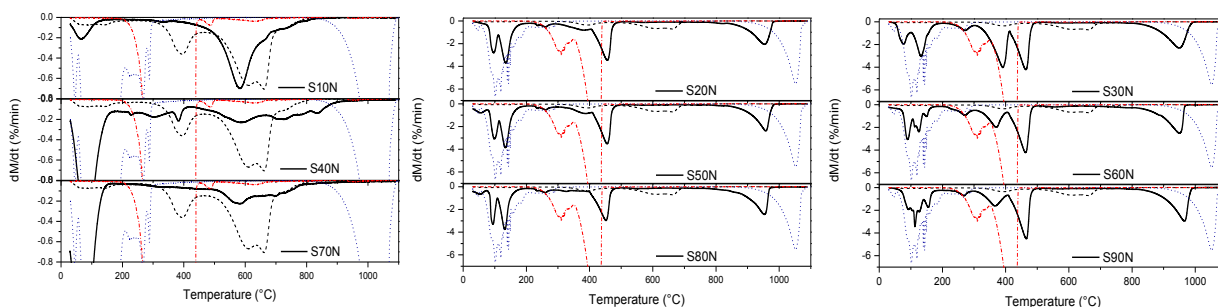


Figura 3 – Curvas termogravimétricas DTG. a) resíduos sólidos dos ensaios que utilizaram uma $C_{NH_4HSO_4} = 1 \text{ mol L}^{-1}$, b) resíduos sólidos dos ensaios que utilizaram uma $C_{NH_4HSO_4} = 3 \text{ mol L}^{-1}$ c) resíduos sólidos dos ensaios que utilizaram uma $C_{NH_4HSO_4} = 6 \text{ mol L}^{-1}$.

Tabela 1 – Extração de Mg para todos os testes nos ensaios não estequiométricos.

TESTE	Fatores Codificados				Massa Extração	
	ϕ	$C_{NH_4HSO_4}$	T	V_{SOL}	m^T_{Mg}	$\%_{Mg}$
	mm	M	°C	mL	g	%
10N	77	1	30	144	0,70*	54
20N	77	3	50	163	2,88	73
30N	77	6	100	200	3,49	45
40N	153	1	50	200	1,08*	82
50N	153	3	100	144	3,03	77
60N	153	6	30	163	4,05	52
70N	256	1	100	163	1,11*	85
80N	256	3	30	200	2,34	60
90N	256	6	50	144	4,86	62

A extração de Mg ($\%_{Mg}$) do S-GO, na forma de $MgSO_4$, foi calculada pela divisão entre a massa total de Mg (m^T_{Mg}), (referente ao $MgSO_4$ determinadas pelos análises TG e ICP-OES), com a massa de Mg inicial contida no S-GO e depois multiplicada por 100. Na Tab. 1 foram apresentadas as extrações de Mg ($\%_{Mg}$) para todos os ensaios experimentais. Como pode ser observada na Tab. 1, a máxima extração de Mg ($\%_{Mg}$) obtida é de 85% referente ao ensaio 70N da matriz experimental. No entanto, extrações realizadas com soluções mais concentradas atingiram 77% de extração (ensaio 50N).

4. CONCLUSÃO

A avaliação foi feita com o intuito de reduzir o uso de água nestes processos, a qual é considerada a etapa crítica. A melhor condição encontrada neste estudo foi utilizando uma $C_{NH_4HSO_4}$ de 1mol L^{-1} com 30% de excesso em temperatura de 100°C obtendo uma extração de magnésio de 85%. No entanto, extrações realizadas com soluções mais concentradas atingiram 77% de extração. Pode ser observado que quando se reduz o consumo de água, incrementando a concentração de NH_4HSO_4 , o desempenho da extração de magnésio ($\%_{Mg}$) se reduz em 20 até 40% aproximadamente.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPESP pelo projeto de pós-doutorado 2013/21244-5, ao projeto CNPQ N°15089/2014-7.

6. REFERÊNCIAS

- Daval, D., Hellmann, R., Martinez, I., Gangloff, S., Guyot, F., 2013. Lizardite serpentine dissolution kinetics as a function of pH and temperature, including effects of elevated pCO_2 . *Chem Geol* 351, 245–256. doi:10.1016/j.chemgeo.2013.05.020
- Hemmati, A., Shayegan, J., Sharratt, P., Yeo, T.Y., Bu, J., 2014. Solid products characterization in a multi-step mineralization process. *Chem Eng J* 252, 210–219. doi:10.1016/j.cej.2014.04.112
- Sanna, A., Uibu, M., Caramanna, G., Kuusik, R., Maroto-Valer, M.M., 2014. A review of mineral carbonation technologies to sequester CO_2 . *Chem Soc Rev*. doi:10.1039/c4cs00035h
- Sanna, A., Wang, X., Lacinska, A., Styles, M., Paulson, T., Maroto-Valer, M.M., 2013. Enhancing Mg extraction from lizardite-rich serpentine for CO_2 mineral sequestration. *Miner Eng* 49, 135–144. doi:10.1016/j.mineng.2013.05.018
- Van Essendelft, D.T., Schobert, H.H., 2009. Kinetics of Acid Digestion of Serpentine with Concurrent Grinding. 1. Initial Investigations. *Ind Eng Chem Res* 48, 2556–2565.
- Wang, X., Maroto-valer, M.M., 2011. Integration of CO_2 Capture and Mineral Carbonation by Using Recyclable Ammonium Salts. *ChemSusChem* 4, 1291–1300. doi:10.1002/cssc.201000441