

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA**

ANA BEATRIZ LEITE BORANELLI

Avaliação do efeito da concentração de ácido sulfúrico e da quantidade de água na produção de sulfato de magnésio heptahidratado para fins agrícolas

**Lorena
2021**

ANA BEATRIZ LEITE BORANELLI

Avaliação do efeito da concentração de ácido sulfúrico e da quantidade de água na produção de sulfato de magnésio heptahidratado para fins agrícolas.

Monografia apresentada à Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo como requisito para a conclusão do curso de Engenharia Química na área de concentração de Otimização de Processos Químicos.

Orientador: Prof. Dr. Júlio César dos Santos

**Lorena
2021**

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema Automatizado
da Escola de Engenharia de Lorena,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Boranelli, Ana Beatriz Leite
Avaliação do efeito da concentração de ácido sulfúrico e da quantidade de água na produção de sulfato de magnésio heptahidratado para fins agrícolas / Ana Beatriz Leite Boranelli; orientador Júlio César dos Santos. - Lorena, 2021.
65 p.

Monografia apresentada como requisito parcial para a conclusão de Graduação do Curso de Engenharia Química - Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo. 2021

1. Sulfato de magnésio heptahidratado. 2. Fertilizantes. 3. Planejamento de experimentos. I. Título. II. Santos, Júlio César dos, orient.

Dedico esta monografia a minha família que me apoia em todas as circunstâncias, meus pais Abel e Conceição, além dos meus irmãos, sobrinhos, amigos e ao Vinícius que esteve comigo em momentos bons e ruins, mostrando seu companheirismo, não me deixando desistir.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por fazer com que tudo se encaixasse para que eu conseguisse chegar onde estou hoje.

Aos meus pais, que apesar de todas as dificuldades nunca mediram esforços para me ver realizando meus sonhos, sempre apoiando minhas decisões por mais dolorosa que sejam para eles.

Ao meu irmão e minhas irmãs que sempre trabalharam muito para que pudessem proporcionar uma melhor qualidade de vida a mim e aos meus pais, sendo exemplo de perseverança, amor, união e garra.

Ao meu namorado Vinícius, por estar presente em todas as circunstâncias demonstrando todo afeto, amor e carinho junto a mim mesmo em dias difíceis.

Às amigas/irmãs das repúblicas Frenéticas e + de 4 por se mostrarem exemplos de acolhimento, bondade e irmandade, pelo companheirismo e troca de experiências em que pude reconhecer que ainda existem pessoas boas e que se importam conosco.

Ao meu orientador Júlio, por sempre me receber de braços abertos e orientar durante grande parte da minha caminhada acadêmica, sempre muito atencioso e prestativo.

Ao professor Hélcio por este excelente trabalho desenvolvido junto a mim, sem ele tal trabalho não existiria.

A todos que de alguma forma contribuíram para minha evolução pessoal e profissional.

“A persistência é o caminho do êxito”.
Charles Chaplin

RESUMO

BORANELLI, A. B. L. Avaliação do efeito da concentração de ácido sulfúrico e da quantidade de água na produção de sulfato de magnésio heptahidratado para fins agrícolas. 2020. Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso em Engenharia Química) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2020.

Para suprir a demanda da produção de alimentos no mundo, é fundamental a utilização de fertilizantes nas atividades agrícolas. Entre estes, o sulfato de magnésio heptahidratado é fertilizante que é fonte de magnésio, macronutriente secundário essencial para o desenvolvimento das plantas. Neste trabalho foram avaliadas variáveis importantes que influenciam na produção de sulfato de magnésio heptahidratado na forma sólida para fins agrícolas visando a melhoria do processo. Para isso foi realizado um planejamento de experimentos (DOE) utilizando como variáveis a umidade do ácido sulfúrico e quantidade de água a ser adicionada ao processo. O produto precisa atender às especificações estabelecidas pelo Ministério da Agricultura, sendo sua apresentação na forma sólida solúvel em água, composto por no mínimo 9% de magnésio e 11% de enxofre, além de apresentar pH em solução a 5% m/v entre 6 e 8. Após a execução dos experimentos e análise dos resultados, as condições selecionadas foram: reação com 250 mL de água-mãe (resíduo do processo correspondendo a uma solução saturada de sulfato de magnésio heptahidratado que foi reciclada) e 100 mL de água destilada, com a umidade do ácido sulfúrico de 0%, ou seja, ácido sulfúrico na sua forma mais concentrada. Nestas condições, foram obtidos 283 g do produto sólido a partir de 1 mol de óxido de magnésio com pH em solução a 5 % m/v igual a 7,43. Assim, o reciclo da água-mãe do processo favoreceu a obtenção de elevados rendimentos, uma vez que a produção teórica do processo era de 246 g do produto.

Palavras-chave: Sulfato de Magnésio Heptahidratado. Fertilizantes. Planejamento de Experimentos.

ABSTRACT

BORANELLI, A. B. L. Evaluation of the effect of the concentration of sulfuric acid and the amount of water on the production of magnesium sulfate heptahydrate for agricultural purposes. 2020. Monograph (Undergraduate thesis in Chemical Engineering) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2020.

To meet the demand for food production in the world, it is essential to use fertilizers in agricultural activities. Among these, magnesium sulfate heptahydrate is a fertilizer that is a source of magnesium, a secondary macronutrient essential for the development of plants. In this work, important variables that influence the production of magnesium sulfate heptahydrate in solid form for agricultural purposes were evaluated in order to improve the process. In this way, a design of experiments (DOE) was carried out using as variables the sulfuric acid moisture and the amount of water to be added to the process. The product to be obtained must be in accordance with the specifications established by the Ministry of Agriculture, the product being in a solid form soluble in water, composed of at least 9% magnesium and 11% sulfur, in addition to presenting pH in solution at 5 % w/v between 6 and 8. After performing the experiments and analyzing the results, the selected conditions were: reaction with 250 mL of base liquid (process residue corresponding to a saturated solution of magnesium sulfate heptahydrate that was recycled) and 100 mL of distilled water, with 0% of sulfuric acid humidity, that is, sulfuric acid in its most concentrated form. Under these conditions, 283 g of the solid product were obtained from 1 mol of magnesium oxide with pH in 5% w/v solution equal to 7.43. Thus, the recycling of the base liquid of the process favored the achievement of high yield, since the theoretical production of the process was 246 g of the product.

Keywords: Magnesium Sulfate Heptahydrate. Fertilizers. Experimental design.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Primórdios da agricultura	18
Figura 2 - Maiores produtores de fertilizantes do mundo	20
Figura 3 - DOE fatorial 2k.....	30
Figura 4 - Imagem do sistema utilizado para a produção de sulfato de magnésio heptahidratado	32

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 - Evolução do consumo de fertilizantes no Brasil de 1950 a 2016.....	21
Gráfico 2 - Superfície de Resposta (a) e Curva de Nível (b) mostrando a influência da Massa de água e da Umidade do ácido sulfúrico no processo obtidos através do software Minitab®.....	48

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Aumento da importação de adubos e fertilizantes pelo Brasil de 2010 a 2019	21
Tabela 2 - Concentração em matéria seca e forma em que a planta absorve os micronutrientes.....	22
Tabela 3 - Concentração na biomassa e forma nas quais a planta absorve os macronutrientes.....	23
Tabela 4 - Planilha do planejamento fatorial 2 ² com replicatas nos ensaios previstos. Valores codificados das variáveis entre parênteses.....	35
Tabela 5 - Resultados do Planejamento de Experimentos.....	45
Tabela 6 - Análise da variância para modelo de primeira ordem ajustado para a resposta massa de produto sólido em função da umidade do ácido sulfúrico (A) e massa de água (B)	46
Tabela 7 - Teor de magnésio do produto obtido nos experimentos do planejamento estatístico	50
Tabela 8 - Teor de magnésio na água-mãe obtida nos experimentos do planejamento estatístico	52
Tabela 9 - Resultados de pH à 5% <i>m/v</i>	53
Tabela 10 - Resultados obtidos nos experimentos de redução de quantidade de água no processo.....	54
Tabela 11 - Resultados dos experimentos realizados com reaproveitamento da água-mãe	55
Tabela 12 - Teor de magnésio no produto obtido sem água-mãe	57
Tabela 13 - Teor de magnésio no produto obtido com reuso da com água-mãe	57
Tabela 14 - Teor de magnésio na água-mãe nas reações realizadas para redução da quantidade de água (sem reaproveitamento de água-mãe).....	58
Tabela 15 - Teor de magnésio na água-mãe obtida nas reações de redução da quantidade de água no processo realizadas com reaproveitamento da água-mãe gerada nos experimentos do planejamento estatístico	59
Tabela 16 - pH da solução 5% <i>m/v</i> do produto obtido nas reações realizadas para redução da quantidade de água (sem reaproveitamento de água-mãe).....	60
Tabela 17 - pH da solução 5% <i>m/v</i> do produto obtido nas reações de redução da quantidade de água no processo realizadas com reaproveitamento da água-mãe	

gerada nos experimentos do planejamento estatístico 61

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Propriedade/Função de cada micronutriente para as plantas	23
Quadro 2- Propriedade/Função de cada macronutriente para as plantas	24
Quadro 3: Processos de obtenção do óxido de magnésio	26
Quadro 4 – Etapas para um planejamento de experimentos	29

LISTA DE SIGLAS

ANDA	Associação Nacional para Difusão de Adubos
DOE	Design of Experiments
FMEA	Failure Mode and Effect Analysis
k	Número de fatores estudados
NPK	Nitrogênio-Fósforo-Potássio
P	p-valor
PPM	Parte por milhão
R ²	Coeficiente de determinação

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
1.1 Objetivo geral	17
1.2 Objetivos específicos	17
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1 Atividades agrícolas: aspectos históricos	18
2.2 Mercado de fertilizantes	19
2.3 Nutrientes necessários à atividade agrícola	22
2.3.1 Nutrientes essenciais.....	22
2.3.2 Micronutrientes.....	10
2.3.3 Macronutrientes.....	23
2.4 O magnésio	24
2.5 Óxido de Magnésio	26
2.6 Produção de sulfato de magnésio heptahidratado.....	27
2.7 Planejamento de experimentos (DOE)	28
2.7.1 DOE fatorial 2^k	29
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	31
3.1 Reagentes.....	31
3.2 Sistema para obtenção do Sulfato de Magnésio Heptahidratado	31
3.3 Reações preliminares para obtenção do Sulfato de Magnésio Heptahidratado	33
3.4 Planejamento de experimentos para avaliação da concentração de ácido sulfúrico e quantidade de água a serem empregados nas reações de obtenção do Sulfato de Magnésio Heptahidratado	34
3.5 Redução da quantidade de água na obtenção do Sulfato de Magnésio Heptahidratado	35
3.6 Metodologias Analíticas	36
3.6.1 Dosagem da pureza do Óxido de Magnésio.....	36
3.6.2 Dosagem da pureza do Ácido sulfúrico comercial 98% e 69%	37
3.6.3 Preparo do reagente Ácido sulfúrico 85% a partir do Ácido sulfúrico mais concentrado	38
3.6.4 Dosagem de magnésio presente no Sulfato de Magnésio	

Heptahidratado.....	38
3.6.5 Dosagem de magnésio presente na água-mãe do processo.....	39
3.6.6 Medição do pH do produto em uma solução 5%<i>m/v</i>.....	39
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	40
4.1 Dosagem da pureza dos reagentes	40
4.1.1 Dosagem da pureza do Óxido de Magnésio.....	40
4.1.2 Dosagem da umidade do ácido sulfúrico comercial concentrado 98%	41
4.1.3 Cálculo da umidade do ácido sulfúrico comercial de pureza nominal 69%	42
4.2 Cálculo da diluição do ácido sulfúrico comercial com 0% de umidade para um ácido com 15% de umidade	42
4.3 Reações preliminares para determinação dos níveis da variável massa de água a serem empregados no planejamento de experimentos.....	43
4.4 Avaliação, empregando planejamento de experimentos, da umidade do ácido sulfúrico e da quantidade de água a serem empregadas na reação de produção de sulfato de magnésio heptahidratado em escala de laboratório	44
4.4.1 Dosagem do teor de magnésio no sulfato de magnésio heptahidratado obtido.....	49
4.4.2 Dosagem do teor de magnésio na água-mãe do processo.....	50
4.4.3 Análise do pH de uma solução a 5%<i>m/v</i> do sulfato de magnésio heptahidratado	52
4.5 Redução da quantidade de água no processo.....	53
4.5.1 Dosagem do teor de magnésio no sulfato de magnésio heptahidratado obtido após a redução de água no processo.....	56
4.5.2 Dosagem do teor de magnésio na água-mãe obtida nas reações de redução da quantidade de água no processo	58
4.5.3 Análise do pH de uma solução a 5%<i>m/v</i> do sulfato de magnésio heptahidratado obtido nas reações de redução da quantidade de água no processo.....	59
5 CONCLUSÃO.....	62
REFERÊNCIAS	63

1 INTRODUÇÃO

Sendo o Brasil um país que tem uma grande parcela da sua economia movida pela produção e exportação de *commodities*, tais como minérios e, principalmente, produtos agropecuários, como grãos, cana-de-açúcar e carne (COSTA, 2012), é de suma importância a produção de fertilizantes de modo geral, visto que mais de 70% dos fertilizantes utilizados no país são importados (ANDA, 2018). De fato, atualmente, o Brasil consome cerca de 7% de todo fertilizante produzido no mundo, sendo o quarto maior consumidor mundial, atrás apenas da China, Índia e Estados Unidos (OLIVEIRA et al., 2019).

Dentre os fertilizantes mais produzidos e utilizados no mundo estão os ricos em nitrogênio, o fósforo e o potássio (N, P, K) (OLIVEIRA et al., 2019). Há, no entanto, necessidade de reposição de outros tipos de nutrientes ao solo, assim como a adição de adubos foliares que auxiliam para que as plantas estejam sempre saudáveis, atingindo uma alta produtividade.

O nitrogênio, fósforo, potássio, cálcio, enxofre, entre outros, são macronutrientes indispensáveis para o desenvolvimento dos vegetais, pois estão presentes em moléculas estruturais essenciais para a planta (AGROLINK, 2016). A absorção destes nutrientes dá-se por meio das raízes e também pelas folhas, quando a adubação é foliar. Por isso, os adubos apresentam-se de várias maneiras, como pó, cristais e até mesmo líquidos, dependendo da forma da sua aplicação.

Entre os elementos essenciais, tem-se também o magnésio, principal foco deste trabalho e que pode ser fornecido às plantas por meio de pulverização foliar, sendo comercializado na forma de sulfato de magnésio heptahidratado como cristal e como solução. Ele é o átomo central na composição da clorofila, auxiliando a planta durante a fotossíntese, sendo que sua deficiência torna as folhas amareladas entre suas nervuras (AGROLINK, 2016; AGROPRO, 2019). Por conta disso, é um macronutriente essencial, já que sem ele a planta não produz energia suficiente para sua sobrevivência.

Tendo como base a importância do magnésio para as plantas de modo geral e a deficiência da produção de fertilizantes que sejam fontes deste nutriente no Brasil, esta pesquisa tratou do aperfeiçoamento do processo de obtenção do sulfato de magnésio heptahidratado em escala laboratorial, visando-se ao estabelecimento de

condições adequadas para futura produção em escala industrial. Particularmente, propôs-se a avaliação, empregando planejamento de experimentos (DOE), da quantidade de água e da umidade do ácido a serem adicionados durante o processo. O trabalho foi desenvolvido nos laboratórios de uma empresa que estava iniciando o processo de obtenção de sulfato de magnésio heptahidratado e, assim, os resultados obtidos apresentaram potencial de uso imediato no setor produtivo.

1.1 Objetivo geral

Foi realizada uma pesquisa experimental a fim de obter condições para melhoria da qualidade do sulfato de magnésio heptahidratado na forma de cristal para fins agrícolas, em termos de pH e teor de magnésio aplicando-se planejamento de experimentos como ferramenta de otimização das condições do processo.

1.2 Objetivos específicos

- Elaborar e executar um planejamento de experimentos, variando a concentração de ácido sulfúrico (umidade do ácido sulfúrico empregado na reação) e a quantidade de água utilizada no processo, tendo como reagente limitante o óxido de magnésio.
- Obter o produto de forma a atender às especificações de pH e teor de magnésio requeridas pelos clientes do setor, sem afetar a produtividade.
- Promover a melhoria do processo para futura aplicação em escala industrial.

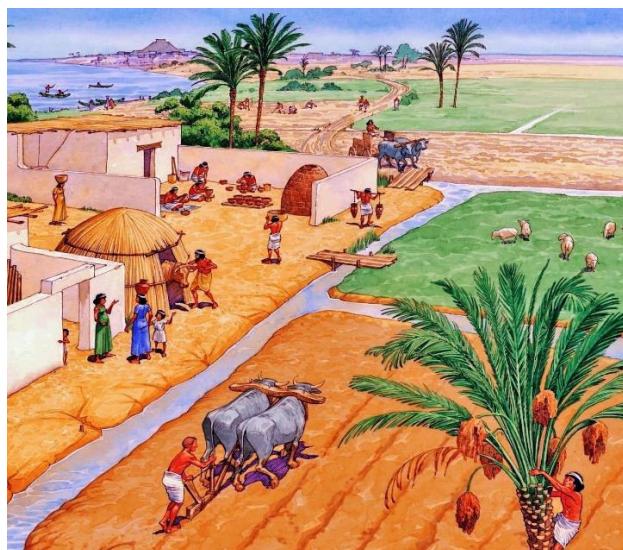
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Atividades agrícolas: aspectos históricos

A agricultura foi uma das primeiras atividades desenvolvidas pelo homem desde os primórdios da existência humana, no período Neolítico (CHARDIN, 2005). Com ela, o homem deixa de viver como nômade e passa a se estabelecer em um único local com sua família, iniciando assim as civilizações (SOUZA, 2019). A partir disso, a agricultura veio se desenvolvendo devido à demanda de alimentos que já não era mais para abastecer famílias, mas sim cidades inteiras.

Os primeiros lugares a iniciarem o desenvolvimento da agricultura foram aqueles próximos aos rios, como Mesopotâmia e Egito conforme ilustrado na Figura 1. A produção agrícola nessas regiões era tão alta para a demanda da população, que havia excedentes e, a partir daí, começa o surgimento do comércio entre as cidades próximas (PENA, 2019).

Figura 1 - Primórdios da agricultura



Fonte: Gnoatto, (2015).

Desde então, a agricultura veio se desenvolvendo cada vez com mais força e, por meio das colonizações e viagens marítimas, a Europa foi um dos continentes que mais contribuiu com a expansão agrícola, introduzindo diversos tipos de plantações em suas colônias. Essas plantações, no entanto, normalmente eram compostas de um único tipo de cultura, o que, devido à falta de rotatividade de espécies, tornava os

solos pobres com o decorrer do tempo, sendo necessária a reposição dos nutrientes utilizando fertilizantes (REETZ, 2017).

Segundo Pena (2019), a partir da Revolução Industrial, houve uma revolução agrícola caracterizada pela introdução de máquinas na agricultura, além da criação de insumos e fertilizantes que aumentavam cada vez mais a produtividade das lavouras para suprir a demanda populacional.

Em 1837, Carl Sprengel, um agrônomo alemão, revolucionou a agricultura, criando a famosa lei do mínimo. A lei diz que a capacidade produtiva de uma planta está diretamente ligada à quantidade disponível do nutriente mais escasso, ou seja, o limitante. Resolvendo esta limitação, a nova capacidade produtiva da planta estará ligada ao próximo nutriente limitante (REETZ, 2017). Justus Von Liebig promoveu esta lei e inventou o primeiro fertilizante mineral de Nitrogênio – Fósforo – Potássio (NPK). A partir disto, o grave problema de como alimentar a população na época foi solucionado e inúmeros outros fertilizantes foram produzidos, aumentando consideravelmente a produção de alimentos no mundo (REETZ, 2017). Hoje, com 7,7 bilhões de pessoas no mundo (UNITED NATIONS, 2019), vê-se cada vez mais a necessidade da obtenção industrial de fertilizantes para atender às necessidades da humanidade.

2.2 Mercado de fertilizantes

Atualmente, a produção de fertilizantes tomou grandes proporções, sendo geradas 182 milhões de toneladas por ano (OLIVEIRA et al., 2019). Segundo Borges (2018), a Organização das Nações Unidas estimou para o ano de 2020 uma produção de 273 milhões de toneladas. As maiores empresas detentoras desse mercado são a Agrium, Yara e a Mosaic Company, como pode ser observado na Figura 2, sendo que os principais fertilizantes produzidos devem ser fontes de nitrogênio, fósforo e potássio (OLIVEIRA et al., 2019).

Figura 2 - Maiores produtores de fertilizantes do mundo

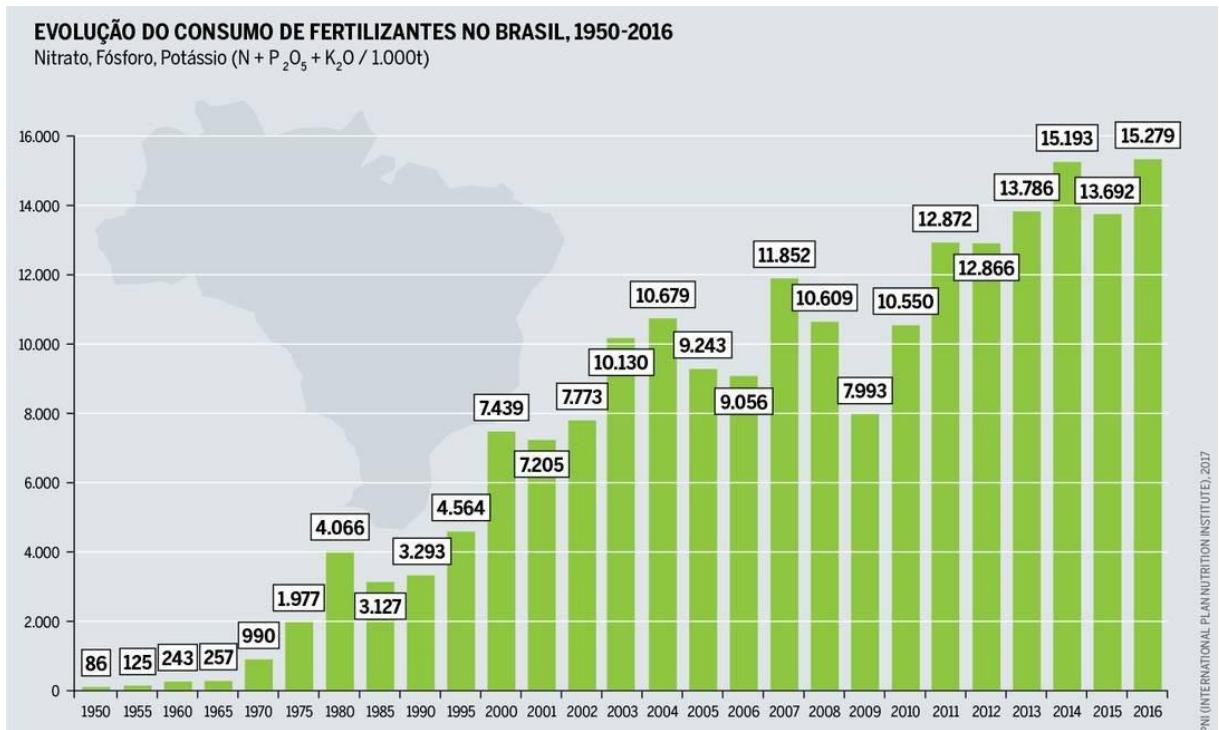


Fonte: Borges, (2018).

De acordo com Oliveira (2019), os maiores consumidores de fertilizantes do mundo são China, Índia, Estados Unidos e Brasil, que detêm cerca de 60% de todo o consumo de nitrogênio, além de serem fortes consumidores do fósforo e potássio. Acerca da produção, pode-se dizer que as fontes de nitrogênio são produzidas principalmente na China, seguida pela Índia e América do Norte, enquanto as fontes de potássio são produzidas no Canadá e Rússia e as de fósforo são provenientes da China e de Marrocos (FERTILIZANTES HERINGER, 2012; BORGES, 2018).

O Brasil, apesar de ser o quarto maior consumidor de fertilizantes do mundo, responsável por 7% do consumo global (OLIVEIRA, 2019), não tem sua produção muito significativa. Segundo Formigoni (2019), o país atingiu sua maior importação de adubos e fertilizantes no primeiro semestre de 2019, valor 67,4% maior em comparação ao mesmo período do ano anterior. No Gráfico 1 e Tabela 1 têm-se, respectivamente, o perfil de consumo dos fertilizantes NPK no Brasil, entre os anos de 1950 e 2016, e o perfil de importação de adubos e fertilizantes no país desde 2010 até 2019.

Gráfico 1 - Evolução do consumo de fertilizantes no Brasil de 1950 a 2016



Fonte: Borges, (2018).

Como se pode observar no Gráfico 1, tanto o consumo quanto as importações aumentaram vertiginosamente nos últimos anos no país e, segundo dados da Associação Nacional para Difusão de Adubos (Anda) (2018), 70% dos fertilizantes usados no Brasil são importados.

Tabela 1 - Aumento da importação de adubos e fertilizantes pelo Brasil de 2010 a 2019

Período	US\$ Bilhões	Var. ano	Var. acum.
1º sem. 2010	\$0,36	-	-
1º sem. 2011	\$1,09	199,9%	199,9%
1º sem. 2012	\$0,87	-20,6%	138,1%
1º sem. 2013	\$1,19	37,1%	226,4%
1º sem. 2014	\$1,08	-9,2%	196,3%
1º sem. 2015	\$0,85	-21,6%	132,3%
1º sem. 2016	\$0,89	5,0%	144,0%
1º sem. 2017	\$1,15	29,4%	215,7%
1º sem. 2018	\$0,74	-35,2%	104,5%
1º sem. 2019	\$1,25	67,4%	242,3%

Fonte: Formigoni (2019).

2.3 Nutrientes necessários à atividade agrícola

2.3.1 Nutrientes essenciais

Como as plantas são autotróficas, necessitam retirar do solo, ar e água os elementos químicos necessários para sua sobrevivência e para a fotossíntese (COSTA, 2014). São aproximadamente 16 elementos químicos imprescindíveis para a manutenção e vida da planta, sendo que 90% de toda a matéria seca da planta é constituída por C, H, O e os outros 10% por minerais, sendo eles B (Boro), Cu (Cobre), Fe (Ferro), Mo (Molibdênio), Mn (Manganês), Zn (Zinco), Co (Cobalto), Ni (Níquel), Cl (Cloro), N (Nitrogênio), P (Fósforo), K (potássio), Ca (Cálcio), Mg (magnésio), S (Enxofre).

Os elementos essenciais são divididos em macronutrientes e micronutrientes. Os primeiros são encontrados em quantidades muito maiores, sendo, entretanto, todos fundamentais para o funcionamento das plantas (COSTA, 2014; FAQUIN, 2005).

2.3.2 Micronutrientes

São sete elementos essenciais caracterizados como micronutrientes: Mo, Cu, Zn, Mn, Fe, B e Cl. Suas quantidades são representadas geralmente em partes por milhão (PPM) e são mostradas na Tabela 2 (FAQUIN, 2005).

Tabela 2 - Concentração em matéria seca e forma em que a planta absorve os micronutrientes

Elemento	Concentração em matéria seca (ppm)	Forma em que é absorvido pela planta
Mo	0,1	MoO_4^{2-}
Cu	6	Cu^+ , Cu^{2+}
Zn	20	Zn^{2+}
Mn	50	Mn^{2+}
Fe	100	Fe^{2+} , Fe^{3+}
B	20	H_3BO_3 , H_2BO_3^-
Cl	100	Cl^-

Fonte (adaptado de COSTA, 2014 e FAQUIN, 2005).

Cada micronutriente possui um papel diferente no ciclo biológico da planta,

como é possível visualizar no quadro 1.

Quadro 1 - Propriedade/Função de cada micronutriente para as plantas

Elemento	Propriedade/Função
Mo	Participa na produção de aminoácidos, sendo importante na fixação e transporte no Nitrogênio.
Cu	Indispensável na fotossíntese, funciona como ativador de inúmeras enzimas na planta, atuando nos processos de oxidação e redução.
Zn	Importante na produção de enzimas e material genético, em especial na criação do ácido Indolacético, que é importante no crescimento da planta.
Mn	Importante na formação dos cloroplastos, além de agir na fotossíntese, na redução de nitratos e respiração.
Fe	Importante no processo de fotossíntese, na produção de clorofila e na absorção de nitrogênio.
B	Importante na divisão celular da planta; por isso, é possível encontrá-lo em maior nível em brotamentos, flores e floema.
Cl	Participa da fotólise da água, uma parte da fotossíntese, e também no controle de meios hipotônicos e hipertônicos.

Fonte: Adaptado de CPT, 2019 e Portal Educação, 2019.

2.3.3 Macronutrientes

São no total 9 macronutrientes que são muito importantes para a planta, sendo classificados assim por possuírem concentrações na matéria seca superiores a 1000 mg/kg. São eles S, P, Mg, K, Ca, N, O, C, H (FAQUIN,2005) (Tabela 3).

Tabela 3 - Concentração na biomassa e forma nas quais a planta absorve os macronutrientes

Elemento	Concentração na matéria seca (%)	Forma em que é absorvido pela planta
S	0,1	SO ₄ ²⁻
P	0,2	H ₂ PO ₄ ⁻ , H ₂ PO ₄ ²⁻
Mg	0,2	Mg ²⁺
K	1	K ⁺
Ca	0,5	Ca ²⁺
N	1,5	NO ₃ ⁻ , NH ₄ ⁺
O	45	O ₂ , H ₂ O
C	45	CO ₂
H	6	H ₂ O

Fonte: (adaptado de COSTA, 2014 e FAQUIN, 2005).

Os macronutrientes são importantes para a planta para sua constituição e

fisiologia, o que é possível visualizar no quadro 2, que mostra as propriedades ou funções de cada elemento.

Quadro 2- Propriedade/Função de cada macronutriente para as plantas

Elemento	Propriedade/Função
S	Encontra-se associado ao nitrogênio nas proteínas, além de ser fundamental na composição do cloroplasto.
P	Converte a energia solar em energia química e entra na composição de albuminoides e amido.
Mg	Está na composição da clorofila,pectina e fitina.
K	Auxilia a planta a manter a água dentro do seu sistema, principalmente na seca.
Ca	Importante auxiliar para absorção de íons, atuando no transporte de nutrientes. Também faz parte da constituição de algumas enzimas.
N	Muito importante na produção de proteínas, sendo que sua falta acarreta má formação celular. Ele ainda faz parte de compostos importantes da planta como clorofila, enzimas, hormônios.
O	Usado na respiração para transformar açúcares em energia.
C	Base para a composição orgânica da planta.
H	Faz parte da composição de biomoléculas.

Fonte: Adaptado de CPT, 2019 e Portal Educação,2019.

2.4 O magnésio

O magnésio é um metal leve muito utilizado na indústria e corresponde a 2% da crosta terrestre, sendo o oitavo metal mais abundante do planeta. Na crosta terrestre, o magnésio é encontrado como um metal alcalino terroso e apresenta várias formas como carbonatos, silicatos, sulfatos, cloretos, entre outros (BIANCARDI et al., 2011).

Segundo Biancardi et al. (2011), o magnésio possui inúmeras aplicações na indústria, tais como:

- Sulfato de magnésio utilizado como fertilizante na agroindústria.
- Principal reagente para a produção do Flash de câmera e fogos de artifício, pois o magnésio possui uma alta inflamabilidade e, quando entra em combustão, produz uma luz branca muito forte.
- Muito utilizado na síntese de compostos químicos em reações de Grignard.
- Aditivo importante na produção de ferro fundido
- Reage com enxofre na produção de aço, assim aumentando o valor agregado do mesmo.
- Muito utilizado como ânodo de sacrifício na proteção de equipamentos e peças

feitas de aço e ferro.

O magnésio é um macronutriente essencial para que os vegetais possam se desenvolver saudáveis (AGROPRO, 2019). Ele pode ser adicionado às plantas de diversas formas, como pelo calcário dolomítico, sulfato de magnésio, cloreto de magnésio e termosfosphatos (MENEGHETTI, 2019). Por ser abundante na crosta terrestre e ser considerado um macronutriente secundário, ou seja, que a planta necessita em menores quantidades, não é tão utilizado em relação aos fertilizantes à base de nitrogênio, fósforo e potássio.

Os tipos de solos mais suscetíveis à carência de magnésio são os arenosos. Os solos ácidos também não apresentam boa disponibilidade de magnésio para as plantas, o que ocorre devido à liberação do íon H^+ e a consequente retenção dos íons Mg^{++} nos coloides da terra (MENEGHETTI, 2019).

Uma das principais funções exercidas pelo magnésio nas plantas é auxiliá-la durante a fotossíntese. De acordo com Silva et al. (2016), ele é um dos componentes da clorofila, molécula responsável por fornecer energia à planta, sendo que a sua deficiência pode influenciar negativamente no rendimento da fotossíntese, tornando as folhas amareladas (AGROLINK, 2016; AGROPRO, 2019). Graças a ele há a ativação enzimática e a planta é capaz de conseguir metabolizar o gás carbônico, gerando a energia necessária para sua sobrevivência.

Além disso, o magnésio serve de ativador de outras enzimas, principalmente as fosforilativas, e de catalizador para algumas reações metabólicas (AGROPRO, 2019, MENEGHETTI, 2019). Por ser um nutriente móvel no interior da planta, sua tendência é migrar para as folhas mais jovens e locais de crescimento e, quando há a deficiência de magnésio no solo, as folhas mais velhas tornam-se amareladas. Isso ocorre devido à ausência de magnésio e consequentemente de clorofila nessas folhas, que acabam não exercendo sua função de absorção de luz e realização da fotossíntese (MENEGHETTI, 2019).

Em plantas forrageiras, as quais os animais consomem através de pastagem, a falta de magnésio pode causar problemas graves àqueles que as ingerir (AGROPRO, 2019). Conhecida como tetania das gramíneas, a doença é caracterizada pela quantidade de magnésio no sangue do animal chegar a níveis muito baixos, não exercendo sua função de ativador enzimático (UFRGS, 2014).

2.5 Óxido de Magnésio

O óxido de magnésio é uma das formas mais utilizadas do elemento, sendo muito importante na fabricação de fornos como material refratário e matéria-prima para fabricação de adubos a base de magnésio (GARCIA et al., 2008).

De modo geral, a produção óxido de magnésio é feita a partir da Magnesita ($MgCO_3$) levada a um tratamento térmico em fornos, segundo a Equação 1 (GARCIA et al., 2008).



Existem alguns processos de obtenção de óxido de magnésio (Quadro 3), cada qual para uma finalidade diferente, gerando o óxido de magnésio com diferentes purezas, mas todos partindo do princípio do aquecimento da magnesita. O processo de produção de magnésia cáustica é o que produz a matéria-prima para a utilização do magnésio na agricultura em adubos, fertilizantes e outros produtos (GARCIA et al., 2008).

Quadro 3: Processos de obtenção do óxido de magnésio

Nome do produto	Processo de obtenção	Pureza (% de Mg no produto)	Utilização
Sínter magnesiano	O processo de calcinação da magnesita ocorre de 1800 a 2000 °C	Acima de 90%	Fabricação de refratários básicos para fornos e caldeiras
Magnésia eletrofundida	A reação é feita em fornos elétricos em temperaturas de 2800 a 3000 °C	De 95 a 99%	Fabricação de refratários de elevadas temperaturas.
Magnésia cáustica	Reação de calcinação da magnesita em fornos normais em temperaturas de 800 a 1000 °C.	De 85 a 90%	Utilizado na fabricação de cimento sorel, na agricultura como fertilizante e na agropecuária como nutriente.

Fonte: GARCIA et al. (2008).

2.6 Produção de sulfato de magnésio heptahidratado

Para a obtenção de sulfato de magnésio heptahidratado, é necessário reagir o magnésio com o ácido sulfúrico e adicionar água ao processo. Neste caso, a reação ocorre entre o óxido de magnésio, conhecido por ser um óxido básico e bastante reativo, e o ácido sulfúrico. O óxido comporta-se como uma base durante a reação, formando o sal (sulfato de magnésio heptahidratado) e água (MUNDO EDUCAÇÃO, 2019).

Por se tratar de um sal hidratado, deve-se adicionar água ao processo; caso contrário, o produto torna-se anidro, não sendo aplicável na agricultura. A quantidade de água deve ser cautelosamente levada em consideração, uma vez que, por ser uma reação exotérmica, dependendo da entalpia da reação e do aumento excessivo da temperatura do reator, a água pode evaporar e o produto final, que assume a forma de cristais, pode ser formado antes da hora, ainda dentro do reator (HECK, 2019).

A produção de sulfato de magnésio heptahidratado é regida pela reação química mostrada na Equação 2.



O sulfato de magnésio heptahidratado pode ser obtido nas formas líquida e sólida e sua aplicação pode ocorrer por meio da fertirrigação, já que mesmo o produto sendo sólido, apresenta solubilidade de 710 g/L em água (MERCK, 2020), que é considerada alta, além de apresentar pH em torno de 6,5, ou seja, levemente ácido (BORGES; COELHO, 2009). Para este uso, o pH do produto em solução 5% m/v deve estar dentro dos limites de 6 a 8, por definição dos clientes da empresa na qual está sendo desenvolvido.

Para a aplicação por fertirrigação, deve ser considerada a compatibilidade dos fertilizantes. No caso do magnésio, não pode ser aplicado em conjunto com fertilizantes fosfatados, por exemplo, e os sulfatos devem ser evitados em presença de cálcio, já que podem formar precipitados ou compostos insolúveis (BORGES; COELHO, 2009).

O Ministério da Agricultura estabelece que o produto na forma sólida, sulfato de magnésio, tenha no mínimo 9% de magnésio e 11% de enxofre, para que seja comercializado, além da sua solubilidade em água (MINISTÉRIO DA AGRICULTURA,

2019).

Segundo Ha e Chan (1999), os sais de magnésio, como os sulfatos, são considerados sais higroscópicos, ou seja, absorvem a água presente no meio em que estão contidos. Por conta disso, devem ser armazenados em locais secos e ventilados, além das embalagens estarem bem vedadas.

2.7 Planejamento de experimentos (DOE)

A ciência como um todo utiliza em larga escala o planejamento de experimentos e, atualmente, inúmeras empresas têm utilizado esta metodologia, pois ela auxilia desde a criação de novos produtos até resolução de problemas e controle de processos. Ou seja, é muito interessante um método que traga agilidade e precisão de dados em tempos curtos com clientes criteriosos e exigências governamentais (TAHARA, 2008).

Segundo Coleman & Montgomery (1993), um planejamento de experimentos pode ser dividido em sete etapas, desde a caracterização do problema até a conclusão do projeto (Quadro 4).

Quadro 4 – Etapas para um planejamento de experimentos

Etapas	Descrição
Caracterização do problema	É muito importante caracterizar corretamente o problema para que se encontre uma solução real. Algumas ferramentas de engenharia como Failure Mode and Effect Analysis (FMEA) podem servir de auxílio, pois esta etapa tende a ser muito subjetiva.
Escolha dos fatores e dos níveis	Os fatores são as variáveis de entrada do processo e níveis são as faixas de valores dos fatores.
Seleção das variáveis de resposta	Devem ser escolhidas variáveis que forneçam informações úteis; médias e desvios padrões são muito usados na indústria como variáveis de saída.
Determinação de um modelo de DOE	Existem muitos modelos. Deve ser escolhido aquele que melhor se encaixa no experimento, levando em conta a quantidade de ensaios que serão realizados, tempo gasto e orçamento disponível.
Condução do experimento	Nesta etapa realiza-se o experimento, sendo imprescindível o monitoramento do processo para ter certeza que os valores das variáveis de entrada estão corretos e se estão sendo obtidas corretamente as informações de variáveis de saída.
Análise dos dados	Métodos estatísticos devem ser usados para a análise dos dados para se obter resultados e conclusões reais do problema.
Conclusões e recomendações	Após a análise dos dados, o experimento deve chegar a uma conclusão e assim recomendar um curso de ação a ser tomada.

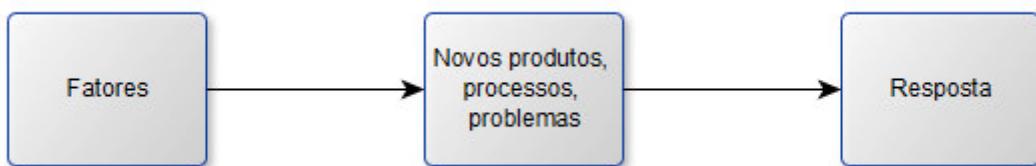
Fonte: (Tahara,2008).

2.7.1 DOE fatorial 2^k

O DOE fatorial 2^k, com k fatores e dois níveis, é usado quando os pontos importantes para o equacionamento do experimento ficam nos vértices dos níveis, gerando equações com boa correlação, ou seja, a equação é adequada para os parâmetros do problema. (COLEMAN, D. E. & MONTEGOMERY, D. C., 1993). Ao utilizar do DOE fatorial 2^k analisando os novos produtos e processos obtidos por meio

da variação dos fatores pré-determinados obtém-se como resposta o processo mais produtivo conforme sintetizado na Figura 3.

Figura 3 - DOE factorial 2k



Fonte: Adaptado de (Portal Action, 2019).

Os experimentos fatorais 2^k são uma classe muito importante de DOE, pois o número de ensaios necessários é menor em relação a outros métodos; além disso, mesmo que o 2^k não seja o método mais indicado para alguns problemas, o método já é capaz de indicar experimento mais adequado, com poucos ensaios (COLEMAN, D. E. & MONTEGOMERY, D. C., 1993).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Foi realizada uma pesquisa experimental em laboratório para obter condições de melhoria da qualidade do sulfato de magnésio obtido. Assim, fez-se necessária a realização de algumas reações preliminares para saber o comportamento dos reagentes e produtos durante e após a reação ter ocorrido. Para isso, inicialmente foram verificadas as purezas dos reagentes MgO (óxido de magnésio) e H₂SO₄ comercial (ácido sulfúrico de purezas nominais 98% m/m e 69% m/m) por meio das metodologias de volumetria por complexação e volumetria por neutralização, respectivamente.

3.1 Reagentes

Foram utilizados ácido sulfúrico concentrado (concentração nominal: 98% m/m e 69% m/m) e óxido de magnésio de alta pureza adquiridos da empresa Suall Indústria e Comércio, (Lavrínhas, SP, Brasil). As concentrações do ácido foram determinadas a partir dos valores desejados pela empresa na qual foi realizado o desenvolvimento da metodologia de obtenção do sulfato de magnésio. Para as reações empregou-se água destilada. Todos os demais reagentes foram adquiridos de fornecedores nacionais e foram de grau analítico.

3.2 Sistema para obtenção do Sulfato de Magnésio Heptahidratado

Para executar as reações, foi montado o esquema mostrado na Figura 4, o qual simula um reator em batelada. Ele é composto por um bêquer em que a reação acontece, ao qual foi acoplado um termômetro para o acompanhamento da temperatura durante o processo. Para a agitação da mistura foi utilizado um agitador magnético e a adição do ácido foi feita por meio de uma bureta presa em um suporte logo acima do bêquer. Ao lado foi colocada uma bomba de vácuo ligada a um Kitassato e funil de Bunchner para que, ao final do processo, o produto pudesse ser filtrado antes que se iniciasse a sua cristalização, eliminando as impurezas pouco solúveis em ácido, como, por exemplo, a sílica.

Figura 4 - Imagem do sistema utilizado para a produção de sulfato de magnésio heptahidratado



Fonte: Acervo do autor.

Para iniciar os experimentos, o óxido de magnésio foi misturado na quantidade total de água para a reação, previamente pesada, conforme a seção 3.4, num béquer de 600 mL, com o auxílio de um agitador magnético e uma barra para agitação, por alguns minutos, até que a mistura ficasse homogênea. Ao béquer foi acoplado o termômetro para a medição e acompanhamento da temperatura. Em seguida, pesou-se a massa de ácido sulfúrico com diferentes teores de umidade a ser utilizada na reação, sendo esta umidade de acordo com o planejamento experimental (seção 3.4). O ácido foi colocado numa bureta com capacidade para 25 mL, previamente rinsada, e esta foi posicionada acima do béquer com a mistura do óxido de magnésio e água (Figura 4).

Antes de iniciar a reação, foi preparado um Kitassato com funil de Bunchner e filtro de papel para filtração rápida, ligados a uma bomba à vácuo, para que o produto fosse filtrado imediatamente após o término da reação, evitando a sua cristalização antes da filtração ocorrer e eliminando somente a sílica que é uma impureza e deve ser retirada do produto. No filtro foram retidos os insolúveis do processo (impurezas e alguns cristais do produto que cristalizaram antes da hora), que foram secos em estufa e pesados para verificar se a massa das impurezas do processo estavam próximas

da massa teórica de impurezas obtida após a dosagem dos reagentes ou se houve cristalização de produto.

Iniciou-se então a adição do ácido sulfúrico sobre a mistura de óxido de magnésio a uma vazão de aproximadamente 0,2 mL/s. Depois que todo o ácido foi adicionado, deixou-se a reação prosseguir por cerca de 1 min, e, em seguida, filtrou-se o produto reacional. Ao fim do processo foi anotada a temperatura máxima da reação, o produto foi colocado em um bêquer tampado com vidro de relógio e deixado descansar por 24 horas para que se cristalizasse. Após o período de 24 horas, o produto foi filtrado novamente a vácuo em um funil de Bunchner com papel de filtro de filtração rápida. O produto sólido cristalizado ficou retido no filtro e somente o sulfato de magnésio solúvel continuou na solução (água-mãe para reuso). O filtro com o sulfato de magnésio heptahidratado sólido foi seco em estufa por 12 horas a 30 °C, uma temperatura próxima à ambiente, para que o produto não sofresse alteração e se simulasse o mesmo processo operacional que será utilizado pela empresa em escala industrial. Após um tempo para o excesso de água evaporar, o produto foi pesado para calcular o rendimento da reação, sendo também analisada a concentração de magnésio presente e o pH da solução a 5% (m/v). O filtrado foi guardado em pequenos potes de polietileno, sendo seu volume previamente medido com o auxílio de uma proveta de vidro com capacidade para 250 mL. Analisou-se o pH e a quantidade de magnésio presente.

3.3 Reações preliminares para obtenção do Sulfato de Magnésio Heptahidratado

Depois de realizadas as dosagens dos reagentes, realizou-se os cálculos das massas a serem utilizadas para a formação de 1 mol do produto sulfato de magnésio heptahidratado, que é regida pela Equação 2.



Para isso foram utilizadas quantidades estequiométricas, já que o produto a ser obtido deveria ser aproximadamente neutro, com pH em solução a 5% (m/v) entre 6 a 8 e, ao adicionar excesso de ácido, o pH do produto diminui e não é adequado à especificação. Realizou-se então uma reação com as quantidades de todos os reagentes sendo estequiométricas, além de mais três reações em que foram mantidas

as quantidades de óxido de magnésio e do ácido sulfúrico, variando apenas a quantidade de água adicionada ao processo. Para todas as reações foi utilizado o ácido na sua forma mais concentrada e sua vazão não excedeu 0,2 mL/s, para evitar que a reação se tornasse muito violenta, podendo causar derramamento, que gera desperdícios e pode causar acidentes graves.

Essas reações preliminares foram usadas para nortear o planejamento de experimentos para a obtenção do produto, variando a quantidade de água adicionada a cada reação. Neste primeiro momento não foram analisados os teores de magnésio nem pH dos produtos obtidos, mas apenas o comportamento da reação para evitar a cristalização prematura do produto ou sua não cristalização, que depende da quantidade de água adicionada ao processo, além de verificar a velocidade máxima de adição de ácido sem correr riscos de acidentes.

3.4 Planejamento de experimentos para avaliação da concentração de ácido sulfúrico e quantidade de água a serem empregados nas reações de obtenção do Sulfato de Magnésio Heptahidratado

Inicialmente, pesou-se a quantidade de óxido de magnésio e de água, esta conforme o planejamento de experimentos fatorial completo 2^2 , com ensaios em duplicata em cada condição e triplicata no ponto central, desenvolvido com o auxílio do software Minitab®, seguindo a ordem aleatória para evitar erros sistemáticos como do operador, ou influências externas como a temperatura no local no momento da execução dos experimentos. Na tabela 4 é apresentada a ordem seguida nos experimentos, com as devidas quantidades dos reagentes. Os níveis da variável “massa de água” empregados no planejamento foram determinados com base em experimentos preliminares (seção 3.3), em que o nível -1 corresponde a 250 g de água, +1 a 350 g e o ponto central 0 a 300g, enquanto os da variável “umidade do ácido sulfúrico” correspondem às umidades do ácido sulfúrico requeridas pela empresa (concentração teórica de 98% e 69%), ou seja, para a concentração nominal de 98% tem-se 0% de umidade enquanto para a concentração nominal de 69% tem-se 28,6% de umidade, como será mostrado nas seções 4.1.2 e 4.1.3, respectivamente. Utilizou-se então como sendo os níveis -1 e +1, respectivamente, as umidades dos ácidos de concentração 98% e 69%, com o ponto central 0

correspondendo à umidade média (cerca de 15%) entre as duas (concentração de 85%).

Tabela 4 - Planilha do planejamento fatorial 2² com replicatas nos ensaios previstos. Valores codificados das variáveis entre parênteses.

Experimento (ordem padrão)	Ordem de execução dos experimentos	Umidade do ácido sulfúrico (%)	Massa de água (g)
1	5	0 (-1)	250 (-1)
2	6	28,6 (+1)	250 (-1)
3	10	0 (-1)	350 (+1)
4	11	28,6 (+1)	350 (+1)
5	3	0 (-1)	250 (-1)
6	9	28,6 (+1)	250 (-1)
7	7	0 (-1)	350 (+1)
8	8	28,6 (+1)	350 (+1)
9	2	15 (0)	300 (0)
10	1	15 (0)	300 (0)
11	4	15 (0)	300 (0)

Fonte: Próprio autor.

A massa de óxido de magnésio de 52,34 g foi mantida constante para todos os testes, correspondendo à estequiometria da reação para a formação de 1 mol de sulfato de magnésio heptahidratado, ou seja, formação de aproximadamente 246 gramas de produto. Como o produto a ser obtido deve seguir a especificação de que seu pH em solução a 5 % (m/v) deve estar entre 6 e 8, não foi possível considerar a hipótese de adicionar ácido em excesso; por isso, foi mantida a quantidade estequiométrica, variando apenas a umidade presente.

3.5 Redução da quantidade de água na obtenção do Sulfato de Magnésio Heptahidratado

Nas melhores condições do planejamento de experimentos para a umidade do ácido sulfúrico, foram realizadas mais duas reações, conforme descrito em 3.2, sendo

que na primeira adicionaram-se 225 g de água e na segunda 200 g de água, mantidas as quantidades dos outros reagentes, buscando minimizar a quantidade de água para maximizar a cristalização do produto.

Em seguida, foi introduzido o reciclo da água-mãe visando a aumentar ainda mais o rendimento do processo, uma vez que esta estava saturada com o produto. Para isso, todas as águas-mães obtidas previamente foram misturadas e homogeneizadas e iniciou-se utilizando 250 mL da água-mãe, como teste preliminar. O óxido de magnésio foi misturado somente na água-mãe e prosseguiu-se a reação normalmente.

Realizaram-se mais cinco reações, sendo que em duas delas foi adicionada água destilada ao processo em conjunto com a água-mãe, uma com 250 mL da água-mãe e 75 mL de água destilada e outra com 250 mL da água-mãe e 100 mL de água destilada. Para as outras três reações, foi utilizada apenas água-mãe, sendo a primeira com 300 mL, a segunda com 350 mL e a última com 400 mL, mantendo-se as demais condições.

3.6 Metodologias Analíticas

3.6.1 Dosagem da pureza do Óxido de Magnésio

Para o preparo da amostra, pesou-se aproximadamente 0,05 g do óxido de magnésio em um béquer de 50 mL, tarado em uma balança analítica com precisão igual a 0,0001 g; em seguida, adicionou-se aproximadamente 10 mL de água destilada e 10 gotas de ácido clorídrico concentrado. Agitou-se com o auxílio de um bastão de vidro até a completa dissolução do óxido de magnésio. Depois, transferiu-se quantitativamente o óxido de magnésio dissolvido para um balão volumétrico de 100,0 mL, avolumou-se com água destilada e homogeneizou-se.

Em uma bureta de vidro com capacidade para 50,00 mL, rinsou-se com solução padrão de EDTA \sim 0,01 mol/L, previamente aferida. A seguir, completou-se a mesma com a solução padrão de EDTA \sim 0,01 mol/L e aferiu-se o menisco. Em um Erlenmeyer de vidro com capacidade para 250 mL, adicionou-se 25,0 mL da amostra, medidos com o auxílio de uma pipeta volumétrica de vidro, devidamente rinsada com a solução a ser medida. Completou-se a solução com aproximadamente 25 mL de

água destilada, medidos com o auxílio de uma proveta graduada de vidro com capacidade para 25 mL. Adicionou-se, ainda, 10 mL de solução tampão NH₄Cl / NH₄OH, medidos com o auxílio de uma proveta graduada de vidro de 10 mL, e 7 gotas do indicador Negro de Eriocromo – T, com o auxílio de um conta gotas de plástico, homogeneizando-se a solução resultante.

Em seguida, efetuou-se a titulação, sob vigorosa agitação, até que a coloração da solução passou de vermelho-vinho, tendo o roxo como cor intermediária, para uma tonalidade azulada, indicando o ponto final da titulação. Ao notar-se que a coloração se tornou roxa, diminuiu-se a velocidade da adição do EDTA, pois esta coloração indica que está próxima do ponto de viragem (azul). Anotou-se o volume da solução padrão de EDTA consumido na bureta para a realização dos cálculos. Repetiu-se este mesmo experimento por mais duas vezes, sendo que nas duas últimas titulações foram adicionados 90% do volume inicial e continuou-se o restante gota a gota.

3.6.2 Dosagem da pureza do Ácido sulfúrico comercial 98% e 69%

Para o preparo da amostra, pesou-se aproximadamente 0,75 g do ácido sulfúrico 69% e 0,5 g do ácido sulfúrico 98%, em bêqueres de 50 mL, tarados em uma balança analítica com precisão igual a 0,0001 g; passou-se então cada um quantitativamente para um balão volumétrico com capacidade para 100,0 mL, avolumou-se com água destilada e homogeneizou-se.

Em uma bureta de vidro com capacidade para 25,00 mL, rinsou-se com a solução padrão de NaOH ~ 0,1 mol/L, previamente aferida. A seguir, completou-se a mesma com a solução padrão de NaOH ~ 0,1 mol/L e aferiu-se o menisco. Em um Erlenmeyer de vidro com capacidade para 250 mL, adicionou-se 20,0 mL de uma das amostras, medidos com o auxílio de uma pipeta volumétrica de vidro, devidamente rinsada com a solução a ser medida. Completou-se a solução com aproximadamente 20 mL de água destilada, medidos com o auxílio de uma proveta graduada de vidro com capacidade para 25 mL, e adicionou-se de 3 a 5 gotas do indicador fenolftaleína 1% (m/v) homogeneizando-se a solução resultante.

Em seguida, efetuou-se a titulação, sob vigorosa agitação, até que a coloração da solução passou de incolor para levemente rosa. Anotou-se o volume da solução padrão de NaOH consumido na bureta para a realização dos cálculos. Repetiu-se este

mesmo experimento por mais duas vezes, sendo que nas duas últimas titulações foram adicionados 90% do volume inicial e continuou-se o restante gota a gota. Depois de realizado o procedimento com uma das amostras, repetiu-se com a outra.

3.6.3 Preparo do reagente Ácido sulfúrico 85% a partir do Ácido sulfúrico mais concentrado

Além das concentrações de 98% e 69% dos ácidos comerciais, também foi utilizada a concentração intermediária (85%) como um dos níveis para o planejamento de experimento. Para a obtenção do ácido sulfúrico nessa concentração, foi realizada uma diluição do ácido sulfúrico 98%, em que para cada reação a ser executada, pesou-se 98 g de ácido sulfúrico em um béquer de 250 mL, tarado em uma balança analítica com precisão igual a 0,0001 g. Em seguida, adicionou-se 17,29 g de água, pesados em um béquer de 50 mL, também tarado em uma balança analítica com precisão igual a 0,0001 g, com muita cautela por ser uma reação fortemente exotérmica, evitando assim o risco de acidentes. Após a mistura ser bem homogeneizada com o auxílio de um bastão de vidro e esfriada em temperatura ambiente, pôde-se utilizá-la para a execução das reações.

3.6.4 Dosagem de magnésio presente no Sulfato de Magnésio Heptahidratado

Pesou-se aproximadamente 0,30 g do sulfato de magnésio heptahidratado em um béquer de 50 mL, tarado em uma balança analítica com precisão igual a 0,0001 g. Em seguida, o sulfato de magnésio foi dissolvido em água destilada com o auxílio de um bastão de vidro e transferido quantitativamente para um balão volumétrico de 100,0 mL; avolumou-se então com água destilada e homogeneizou-se.

Em uma bureta de vidro com capacidade para 50,00 mL, rinsou-se com a solução padrão de EDTA \sim 0,01 mol/L, previamente aferida. A seguir, completou-a com a solução padrão de EDTA \sim 0,01 mol/L e aferiu-se o menisco. Em um Erlenmeyer de vidro com capacidade para 250 mL, adicionou-se 20,0 mL da amostra, medidos com o auxílio de uma pipeta volumétrica de vidro, devidamente rinsada com a solução a ser medida. Completou-se a solução com aproximadamente 25 mL de água destilada, medidos com o auxílio de uma proveta graduada de vidro com

capacidade para 25 mL. Adicionou-se, ainda, 10 mL de solução tampão NH₄Cl / NH₄OH, medidos com o auxílio de uma proveta graduada de vidro de 10 mL e 7 gotas do indicador Negro de Eriocromo – T, com o auxílio de um conta gotas de plástico, homogeneizando-se a solução resultante.

Em seguida, efetuou-se a titulação, sob vigorosa agitação, até que a coloração da solução passou de vermelho-vinho, tendo o roxo como cor intermediária, para uma tonalidade azulada, indicando o ponto final da titulação. Ao notar-se que a coloração se tornou roxa, diminuiu-se a velocidade da adição do EDTA, pois esta coloração indica que está próxima do ponto de viragem (azul). Anotou-se o volume da solução padrão de EDTA consumido na bureta para a realização dos cálculos. Repetiu-se este mesmo experimento por mais duas vezes, sendo que nas duas últimas titulações foram adicionados 90% do volume inicial e continuou-se o restante gota a gota.

Como especificação do produto, tem-se que os resultados dessa dosagem devem estar entre 9% e 10% (m/m) de magnésio.

3.6.5 Dosagem de magnésio presente na água-mãe do processo.

Para a determinação do magnésio presente na água-mãe, foi tomada uma alíquota de 0,5 mL desta, medidos com uma micropipeta. A alíquota foi transferida diretamente para um balão volumétrico de 100,0 mL, tarado em uma balança analítica com precisão igual a 0,0001 g. Em seguida, avolumou-se com água destilada e homogeneizou-se.

Então realizou-se a análise de quantificação de magnésio conforme o item 3.6.4.

3.6.6 Medição do pH do produto em uma solução 5% (m/v)

Para a medição do pH do produto, foi pesado 1 g do sulfato de magnésio heptahidratado e dissolvido em 20 mL água. Em seguida leu-se o pH por meio de um pHmetro.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Dosagem da pureza dos reagentes

4.1.1 Dosagem da pureza do Óxido de Magnésio

Acreditava-se que o óxido de magnésio a ser dosado estava com uma pureza de 90%. Seguem os cálculos realizados para saber a massa de óxido de magnésio a ser pesada para o preparo da amostra que deveria consumir cerca de 25 mL de EDTA (Equação 3) e, em seguida, os cálculos da sua real pureza.

$$m = M \times V \times f \times \text{Mol} \times 5 / P_{\text{Teórica}} \quad (3)$$

Em que:

M... concentração da solução padrão a ser utilizada em mol/L;

V... volume teórico a ser gasto para cada titulação;

f... fator de correção da solução padrão, teoricamente igual a 1;

Mol... massa molar do óxido de magnésio;

$P_{\text{Teórica}}$... pureza teórica do óxido de magnésio;

Multiplicando a molaridade (M) da solução padrão de EDTA 0,01 mol/L pelo seu volume teórico de 25 mL a ser gasto numa titulação com um fator teórico igual a 1, multiplicado pela massa molar do óxido de magnésio de 40,3 g/mol e por um número de alíquotas igual a 4 (quatro alíquotas de 25 mL), e dividindo-se pela pureza teórica de 90%, tem-se a massa a ser pesada do óxido de magnésio igual a 0,0447 g.

Efetuou-se a dosagem e a massa pesada em laboratório foi 0,0515 g, com volume médio de EDTA gasto na bureta de 23,20 mL.

Para o cálculo da pureza do óxido de magnésio, utilizou-se a Equação 4.

$$\%_{\text{m/m}} = \frac{100 \times (M \times V \times f) \times \text{pd} \times A \times \text{Mol}}{m_{\text{pesada}}} \quad (4)$$

Substituindo os valores de M, V, f, A, Mol e m_{pesada} , respectivamente, por M=0,01 mol/L, V=0,02320 L, f=1,061658, A=4, Mol=40,3 e $m_{\text{pesada}}=0,0515$ g, obtém-se a pureza de 77,09% (m/m).

Portanto, o óxido de magnésio não estava com a pureza de 90%, e sim de 77%, o que pode interferir consideravelmente na estequiometria reacional para a obtenção do sulfato de magnésio heptahidratado e precisa ser levado em consideração no processo. A massa de óxido de magnésio necessária para cada reação deverá ser mais alta, pois a pureza estava 23% mais baixa, correspondendo então a 52,34 g.

4.1.2 Dosagem da umidade do ácido sulfúrico comercial concentrado 98%

Para determinar a dosagem do ácido sulfúrico comercial (pureza de 98%, conforme rótulo) é necessária a preparação de uma solução que consuma 20,00 mL da solução padrão de NaOH 0,1 mol/L. Abaixo segue o cálculo da massa de ácido sulfúrico 98% a ser pesada para o preparo de tal solução (Equação 5).

$$m = M \times V \times f \times (\text{Mol} / 2) \times 5 / P_{\text{Teórica}} \quad (5)$$

Em que:

M... concentração da solução padrão a ser utilizada em mol/L;

V... volume teórico a ser gasto para cada titulação;

f... fator de correção da solução padrão, teoricamente igual a 1;

Mol... massa molar do ácido sulfúrico;

$P_{\text{Teórica}}$... pureza teórica do ácido sulfúrico;

Multiplicando a molaridade (M) da solução padrão de NaOH 0,1 mol/L pelo seu volume teórico de 20 mL a ser gasto numa titulação com um fator teórico igual a 1, multiplicado pela metade da massa molar do ácido sulfúrico 98 g/ mol e por um número de alíquotas igual a 5 (cinco alíquotas de 20 mL), dividindo-se pela pureza teórica de 98%, tem-se a massa a ser pesada do ácido sulfúrico igual a 0,5 g.

A massa pesada em laboratório foi 0,5658 g e o volume médio de NaOH gasto na bureta foi 21,15 mL.

Para o cálculo da pureza do ácido sulfúrico 98%, utilizou-se a Equação 4.

Substituindo os valores de M, V, f, A, Mol e m_{pesada} , respectivamente, por M=0,1 mol/L, V=0,02115 mL, f=1,096524, A=5, Mol=49 e $m_{\text{pesada}}=0,5658$ g, obtém-se a pureza de 100% (m/m), ou seja, correspondendo à umidade de 0% no planejamento experimental (seção 3.4).

4.1.3 Cálculo da umidade do ácido sulfúrico comercial de pureza nominal 69%

Para determinar a dosagem do ácido sulfúrico comercial de pureza nominal 69%, assim como explicado na seção anterior, foi necessária a preparação de uma solução que consumisse 20,00 mL da solução padrão de NaOH 0,1 mol/L. Abaixo segue o cálculo da massa de ácido sulfúrico de concentração teórica de 69% a ser pesada para o preparo de tal solução. Utilizando a Equação 5, com os mesmos cálculos explicados na seção 4.1.2, tem-se a massa a ser pesada de ácido sulfúrico de 0,7101 g.

A massa pesada em laboratório foi de 0,7723 g e o volume médio de EDTA gasto na bureta foi 20,87 mL.

Para o cálculo da pureza do ácido sulfúrico comercial de concentração nominal 69% utilizou-se a Equação 4. Com os mesmos cálculos explicados na seção 4.1.2, substituindo V por 0,02087 e a massa pesada por 0,7723, obtém-se a pureza do ácido sulfúrico comercial de 71,4% (m/m); logo, tem-se a umidade de 28,6%.

Portanto, os ácidos fornecidos estavam com uma pureza mais elevada que a indicada, enquanto o óxido de magnésio estava com uma menor pureza, o que indicou a necessidade de utilizar uma quantidade maior de óxido de magnésio.

4.2 Cálculo da diluição do ácido sulfúrico comercial com 0% de umidade para um ácido com 15% de umidade

Para que a reação entre o ácido sulfúrico e o óxido de magnésio ocorra estequiométricamente, deve-se reagir 52,34 g do MgO disponível com 98 g do ácido sulfúrico puro. Sendo assim para determinar a massa de ácido sulfúrico a 85% a ser utilizada, deve-se utilizar o seguinte cálculo:

98g ----- 85%

X ----- 100%

X = 115,29 g

Resolvendo a regra de três, tem-se que a massa total do ácido sulfúrico a 85% a ser pesada (X) é de 115,29 g, ou seja, a diferença entre a massa de ácido a 85% e

a massa de ácido concentrado corresponde à quantidade de água que deve ser adicionada para que o ácido concentrado seja diluído a 85%, ou seja para que tenha os 15% de umidade estabelecidos no planejamento de experimentos. Esta massa de água foi de 17,29 g.

Na realidade, o ponto central do planejamento estatístico corresponderia ao uso de ácido sulfúrico com umidade de 14,3%. No entanto, o cálculo acima descrito já havia sido realizado antes da revisão dos dados e a umidade efetivamente empregada no reagente foi de 15%. Isto, no entanto, não acarreta erro importante, pois este valor de umidade corresponde a um valor codificado no planejamento de +0,05.

4.3 Reações preliminares para determinação dos níveis da variável massa de água a serem empregados no planejamento de experimentos

Para poder ter uma orientação sobre os níveis da massa de água para o planejamento de experimentos para a obtenção do sulfato de magnésio heptahidratado, foram feitas algumas reações preliminares para avaliação do processo operacional e reacional, conforme seção 3.3.

Na primeira reação foram utilizados 52,34 g de óxido de magnésio, 108 g de água e 98 g de ácido sulfúrico (que estava com umidade de 0%), o que corresponde às quantidades estequiométricas de todos os reagentes para a formação de 1 mol do produto ou 246,3 g de sulfato de magnésio heptahidratado. Porém, a reação não foi efetiva devido à evaporação de toda a água durante o processo pelo aumento excessivo da temperatura da reação.

Para a segunda reação, foi dobrada a quantidade de água, ou seja, foram utilizados 216 g e mantidas as quantidades dos outros reagentes, com o intuito de que ainda restasse água no processo para poder separar o produto final das impurezas presentes nos reagentes. Porém, a quantidade de água ainda não foi suficiente para deixar o produto solúvel em temperaturas abaixo de 100 °C, e, conforme a temperatura foi diminuindo, o sulfato de magnésio começou a cristalizar antes de passar pelo filtro, não havendo, portanto, efetividade no processo.

Na terceira reação a quantidade de água foi aumentada para 350 g, enquanto as quantidades dos outros reagentes foram mantidas. A sílica e outras impurezas foram separadas do produto, porém, como havia um grande excesso de água no

processo, apenas um pouco evaporou e o produto, que tem o coeficiente de solubilidade de 33,7 g/100 mL de água a 20 °C (COSTA, 2012), ficou praticamente todo solúvel e a pouca cristalização observada levou cerca de 24h para acontecer.

Na quarta e última reação foram adicionados 300 g de água e mantidas as quantidades dos outros reagentes. Foram retiradas as impurezas antes do produto começar cristalizar e em seguida o filtrado foi deixado descansar para que houvesse a cristalização do produto, que ocorreu de forma significativa. Este foi o melhor resultado obtido entre as quatro reações executadas, e a partir dela foi elaborado o planejamento de experimentos, sendo variada a quantidade de água a ser colocada em cada reação e tomando como um dos pontos centrais a quantidade de água de 300 g.

4.4 Avaliação, empregando planejamento de experimentos, da umidade do ácido sulfúrico e da quantidade de água a serem empregadas na reação de produção de sulfato de magnésio heptahidratado em escala de laboratório

Realizados os experimentos do planejamento, obteve-se a Tabela 5, com os resultados obtidos. Na tabela estão contidos os dados de cada experimento como a temperatura ao final do processo, pH, massa de produto sólido obtido e o volume do sobrenadante ou água-mãe do processo.

Com os dados da Tabela 5 pode-se perceber que as reações em que foram obtidas as maiores quantidades de produto sólido são as que se situavam em uma das extremidades do planejamento, em que as variáveis “umidade do ácido sulfúrico” e “massa de água” corresponderam a -1 (valor codificado). Conforme mostrado na Tabela 5, a massa de produto sólido variou entre 1,11 g (condições +1 e +1) e 143,88 g (condições -1 e -1). Quando a quantidade de água no processo foi aumentada, a massa de produto sólido obtido diminuiu devido ao seu coeficiente de solubilidade, o que pode ser confirmado ao se observar a quantidade de resíduos, que não variou muito.

Tabela 5 - Resultados do Planejamento de Experimentos

Condições		Resultados				
Umidade do ácido sulfúrico (%)	Massa de água (g)	Massa resíduos (g)	Temperatura final (°C)	Volume sobrenadante (mL)	pH depois de 24h (pHmetro)	Massa produto sólido (g)
0 (-1)	250 (-1)	14,24	100	150	9,47	122,32
28,6 (+1)	250 (-1)	12,52	100	271	9,38	46,64
0 (-1)	350 (+1)	12,49	100	342	9,32	1,39
28,6 (+1)	350 (+1)	11,88	98	413	9,51	1,11
0 (-1)	250 (-1)	13,69	105	138	9,36	143,88
28,6 (+1)	250 (-1)	12,38	99	271	9,39	43,41
0 (-1)	350 (+1)	12,13	98	351	9,17	1,55
28,6 (+1)	350 (+1)	11,36	98	411	9,15	1,18
15 (0)	300 (0)	11,87	100	315	8,34	18,39
15 (0)	300 (0)	11,92	100	310	8,88	24,26
15(0)	300 (0)	12,52	100	325	9,25	2,27

Fonte: Próprio autor.

Foi composto um modelo empírico de primeira ordem com relação às variáveis umidade do ácido sulfúrico e massa de água. A análise de variância para o modelo é apresentada na Tabela 6 e o modelo ajustado na Equação 6.

A Análise de Variância mostra que todos os coeficientes foram significativos ($p<0,05$) gerando um modelo com o coeficiente de determinação (R^2) de 98,06% indicando que ele pode explicar 98,06% de variabilidade de resposta (massa de produto formado) dentro da faixa de valores estudada, indicando ser este adequado para descrever o comportamento da resposta massa de produto em função das variáveis umidade do ácido sulfúrico e massa de água.

Tabela 6 - Análise da variância para modelo de primeira ordem ajustado para a resposta massa de produto sólido em função da umidade do ácido sulfúrico (A) e massa de água (B)

Fonte	Graus de Liberdade	Soma quadrática sequencial	Soma quadrática ajustada	Média quadrática	Valor F	p-valor
Efeitos principais	2	19308,9	19308,9	9654,5	116,51	0,000
A	1	3907,5	3907,5	3907,5	47,16	0,000
B	1	15401,5	15401,5	15401,5	185,87	0,000
Interações bidirecionais	1	3849,7	3849,7	3849,7	46,46	0,000
A*B	1	3849,7	3849,7	3849,7	46,46	0,000
Curvatura	1	1991,1	1991,1	1991,1	24,03	0,003
Erro residual	6	497,2	497,2	82,9		
Erro puro	6	497,2	497,2	82,9		
Total	10	25646,9				
$R^2 = 98,06\%$		$R^2(\text{pred})=94,02\%$		$R^2(\text{adj})=96,77\%$		

Fonte: Próprio autor.

A partir desses resultados foi possível compor o modelo que expressa a massa de sulfato de magnésio em função das variáveis estudadas (Equação 6).

$$\%_{\text{MgSO}_4} = 45,19 - 22,1^*A - 43,88^*B + 21,94^*A^*B \quad (6)$$

Em que:

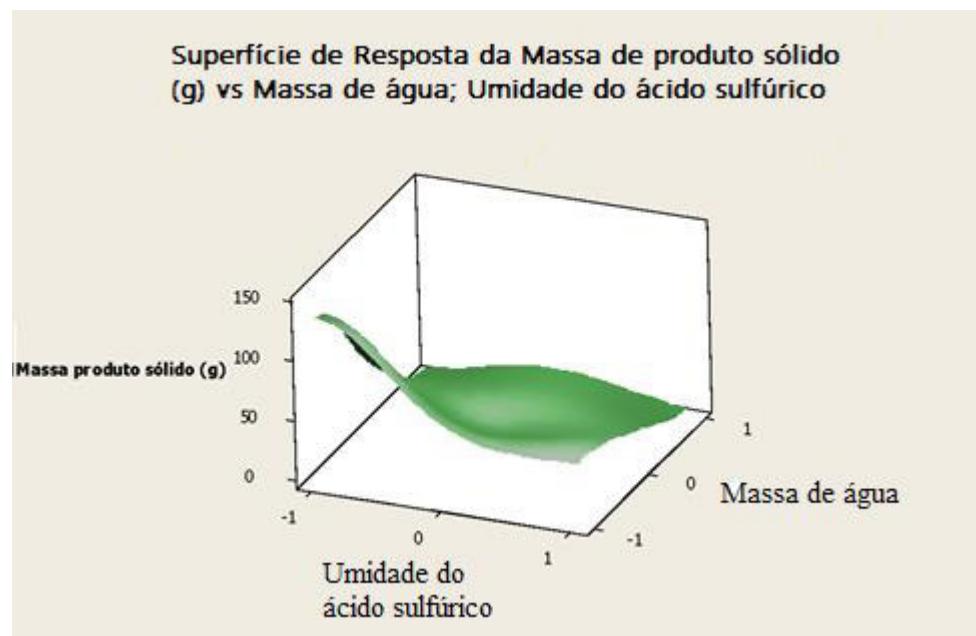
A... valor codificado da variável umidade do ácido sulfúrico.

B... valor codificado da variável massa de água.

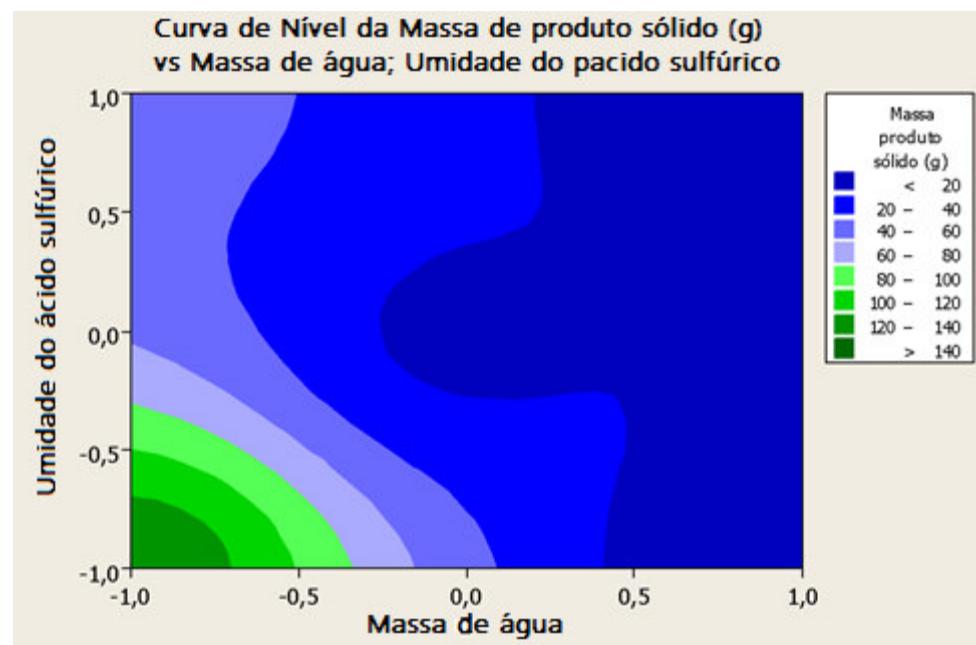
Segundo a Equação 6, para maximizar a quantidade de produto formado, tanto para a quantidade de água e de ácido, os níveis devem ser de -1 (valor codificado).

Os gráficos 2a e 2b, de superfície e contorno, respectivamente, que foram obtidos através do software Minitab® mostram visualmente que se obtém mais massa de produto quando ambas as variáveis estão no nível -1, ou seja, quando a umidade do ácido sulfúrico é de 0% (m/m) e utiliza-se 250 g de água.

Gráfico 2 - Superfície de Resposta (a) e Curva de Nível (b) mostrando a influência da Massa de água e da Umidade do ácido sulfúrico no processo obtidos através do software Minitab®



(a)



(b)

Fonte: Próprio autor.

4.4.1 Dosagem do teor de magnésio no sulfato de magnésio heptahidratado obtido

Para determinar o teor de magnésio presente no produto obtido, é necessária a preparação de uma solução que consuma 20,00 mL da solução padrão de EDTA 0,01 mol/L. Utilizando novamente a Equação 3, calcula-se a massa de sulfato de magnésio heptahidratado a ser pesada para o preparo de tal solução.

Multiplicando a concentração da solução padrão 0,01 mol/L (M) pelo volume teórico a ser gasto V (20 mL), multiplicado pelo fator de correção da solução padrão $f=1,067054$ e pela massa molar do magnésio (Mol), e dividindo-se pela sua pureza teórica de 90%, tem-se que a massa a ser pesada era de 0,2881 g do sulfato de magnésio heptahidratado.

Depois de realizada a titulação com o EDTA 0,01 mol/L, foi realizado o cálculo da porcentagem de magnésio presente em cada amostra utilizando a Equação 4. Os resultados são apresentados na Tabela 7.

Como mencionado, o teor de magnésio presente no produto deve ser entre 9% e 10% (m/m) e, como pode ser observado na Tabela 7, a maioria dos produtos obtidos estão dentro da especificação, com exceção de duas das reações em que foram utilizados ácido sulfúrico com umidade de 15% e 300g de água (ponto central). Estas reações tiveram o teor de magnésio de 10,58% e 11,2% respectivamente. Para algumas das reações não havia massa suficiente de produto para fazer a análise. As reações com o maior rendimento, em que se utilizaram os níveis inferiores das variáveis em estudo, atingiram a especificação desejada, com uma média de 9,67% de magnésio, indicando serem condições possíveis para a produção industrial.

Tabela 7 - Teor de magnésio do produto obtido nos experimentos do planejamento estatístico

Condições		Resultados			
Umidade do ácido sulfúrico (%)	Massa de água (g)	Volume de EDTA gasto (L)	Massa de amostra pesada	Teor de Mg produto (%m/m)	
0 (-1)	250 (-1)	0,02195	0,2969	9,58	
28,6 (+1)	250 (-1)	0,02240	0,2982	9,74	
0 (-1)	350 (+1)	--	--		pouca massa
28,6 (+1)	350 (+1)	--	--		pouca massa
0 (-1)	250 (-1)	0,02187	0,2901	9,77	
28,6 (+1)	250 (-1)	0,02287	0,2975	9,96	
0 (-1)	350 (+1)	--	--		pouca massa
28,6 (+1)	350 (+1)	--	--		pouca massa
15 (0)	300 (0)	0,02187	0,2891	9,8	
15 (0)	300 (0)	0,02395	0,2935	10,58	
15(0)	300 (0)	0,02530	0,2929	11,2	

Fonte: Próprio autor.

4.4.2 Dosagem do teor de magnésio na água-mãe do processo

A água-mãe do processo também foi analisada em relação à quantidade de magnésio nela presente. Para isso, foi utilizado 0,5 mL da água-mãe de cada reação, e a partir do volume gasto de EDTA foi calculado o teor de magnésio de cada uma pela Equação 7.

$$\%_{\text{m/m}} = \frac{100 * (M * V * f) \text{pd} * A * \text{Mol}}{V \text{amostra}} \quad (7)$$

Em que:

M... a concentração da solução padrão a ser utilizada em mol/L;

V... volume de EDTA gasto em cada titulação em litros

f ... ao fator de correção da solução padrão, igual a 1,067054;

Mol... a massa molar do magnésio;

V_{amostra}...o volume da água-mãe da alíquota (0,5mL)

A... número de alíquotas igual a 5 (20 mL para um balão volumétrico de 100 mL)

Na Tabela 8 estão apresentados os resultados obtidos. Conforme mostrado, todas as água-mãe estavam com teor de magnésio em torno de 6% (m/v), valor que, se convertido em sulfato de magnésio e somado à massa do produto sólido obtido, corresponde aproximadamente à quantidade teórica a ser formada de 246 g.

Para a realização das reações de redução da quantidade de água com a reutilização da água-mãe, misturaram-se todas as águas-mãe obtidas no planejamento de experimentos e o teor de magnésio nela presente correspondeu à média ponderada do teor de magnésio, o que equivale a 6,6% (m/v).

Tabela 8 - Teor de magnésio na água-mãe obtida nos experimentos do planejamento estatístico

Umidade do ácido sulfúrico (%)	Condições		Resultados	
	Massa de água (g)	Volume de EDTA gasto (L)	Teor Mg na água-mãe (%m/v)	
0 (-1)	250 (-1)	0,026	6,74	
28,6 (+1)	250 (-1)	0,02687	6,97	
0 (-1)	350 (+1)	0,0261	6,77	
28,6 (+1)	350 (+1)	0,02213	5,74	
0 (-1)	250 (-1)	0,0255	6,61	
28,6 (+1)	250 (-1)	0,02712	7,03	
0 (-1)	350 (+1)	0,0261	6,77	
28,6 (+1)	350 (+1)	0,023	5,96	
15 (0)	300 (0)	0,0262	6,79	
15 (0)	300 (0)	0,0264	6,84	
15(0)	300 (0)	0,0266	6,89	

Fonte: Próprio autor.

4.4.3 Análise do pH de uma solução a 5% m/v do sulfato de magnésio heptahidratado.

Na Tabela 9 mostram-se os resultados dos valores de pH das soluções a 5 % (m/v) obtidas a partir do produto das reações do planejamento estatístico. A especificação do pH para este produto, nestas condições, é que o valor esteja entre 6 e 8. Conforme mostrado na Tabela 9, a maioria das reações resultou em pH dentro das especificações. Para algumas das reações não havia massa suficiente de produto para fazer a análise. Nas reações em que foram obtidos os maiores rendimentos, ou seja, com as variáveis em estudo em seu nível inferior, uma delas não atingiu a especificação desejada, já que seu pH foi igual a 8,3, porém sua duplicata estava na especificação, com pH igual a 7,49. Essa diferença entre os valores de pH das duas reações deve-se aos erros de dosagem que podem ocorrer durante a execução dos

experimentos, pois, como o ácido utilizado é muito concentrado, uma gota a mais ou a menos pode fazer muita diferença nos resultados em escala laboratorial. Portanto, considerando o pH médio de 7,89 obtido nessas duas reações, pode-se dizer que elas estão dentro das especificações. O mesmo vale para a reação no ponto central em que não atendeu a especificação de pH apresentando pH igual a 5,64, provavelmente o excesso de uma gota interferiu no pH do produto.

Tabela 9 - Resultados de pH à 5% (m/v)

Umidade do ácido sulfúrico (%)	Condições		pH sol 5% (m/v)	Resultados
	Massa de água (g)			
0 (-1)	250 (-1)		8,3	
28,6 (+1)	250 (-1)		7,42	
0 (-1)	350 (+1)	pouca massa		
28,6 (+1)	350 (+1)	pouca massa		
0 (-1)	250 (-1)		7,49	
28,6 (+1)	250 (-1)		7,79	
0 (-1)	350 (+1)	pouca massa		
28,6 (+1)	350 (+1)	pouca massa		
15 (0)	300 (0)		5,64	
15 (0)	300 (0)		6,45	
15(0)	300 (0)	pouca massa		

Fonte: Próprio autor.

4.5 Redução da quantidade de água no processo

Após a análise dos resultados do planejamento de experimentos, o qual indicou a tendência de uso de menor massa de água, foram feitas reações diminuindo a quantidade deste reagente. Para isso, foram executadas reações com 225 g e 200 g de água, com umidade do ácido sulfúrico de 0%, sendo obtidos os resultados

apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 - Resultados obtidos nos experimentos de redução de quantidade de água no processo

Condições		Resultados			
Quantidade de água (mL)	Massa resíduos (g)	Temperatura final (°C)	Volume sobrenadante (mL)	pH depois de 24h	Massa produto sólido (g)
225 mL de H ₂ O	14,42	105	103	7,82	147,21
200 mL de H ₂ O	79,27	105	88	3,74	18,27

Fonte: Próprio autor.

Segundo os dados da Tabela 11, quando a quantidade de água foi diminuída para 225 mL, observou-se rendimento satisfatório do processo, gerando até 147 g do produto sólido, valor maior que o obtido nas reações do planejamento de experimentos. A massa de insolúveis do processo, de 14 g, está próxima da quantidade de impurezas obtida na dosagem do óxido de magnésio, de 23% (seção 4.1.1). Isso evidencia que somente as impurezas ficaram retidas no filtro, diferente de quando foram utilizados 200 mL de água, quando foram gerados apenas 18 g de produto sólido, e a massa de insolúveis foi de 80 g, ou seja, a maior parte do produto cristalizou-se antes de passar no filtro. Outro fator a ser considerado foi que o pH da água-mãe da reação com 225 mL de água ficou levemente básico, dentro da especificação desejada, enquanto o da reação com 200 mL de água ficou ácido demais. Portanto, entre as duas reações para a otimização do processo, a primeira, com 225 mL de água foi a que apresentou o melhor desempenho e a segunda, com 200 mL, foi descartada tanto por pouco rendimento quanto por não se encaixar na especificação necessária do produto.

Depois de avaliada a quantidade de água no processo, procedeu-se a experimentos com reaproveitamento da água-mãe (seção 3.5). Na Tabela 11 estão os resultados de todas as reações em que foram utilizadas amostras da água-mãe. É possível observar que a temperatura final e o pH ao final da reação não variaram

conforme a quantidade de água-mãe foi variada, mas que os insolúveis e a massa de produto sólido obtido variaram. Quando foram adicionados 250 mL de água-mãe e 75 mL de água destilada, a quantidade de produto sólido obtida foi maior em comparação a todos os outros experimentos, chegando a cerca de 180 g. A massa de insolúveis, no entanto, foi consideravelmente alta, cerca de 30 g, significando que não foi somente a sílica que ficou retida no filtro, mas também parte do produto que se cristalizou. Então, aumentou-se a quantidade de água adicionada para 100 mL e mantiveram-se os 250 mL da água-mãe. Desta vez a quantidade de produto sólido obtido aumentou, atingindo 283g, correspondendo a mais de 1 mol do produto, já que a água-mãe estava saturada e os insolúveis diminuíram para 17 g, valor bem mais próximo dos 12 g de insolúveis que deveriam ser retidos, quando comparado aos insolúveis da reação anterior.

Tabela 11 - Resultados dos experimentos realizados com reaproveitamento da água-mãe

Condições		Resultados				
Quantidade		Massa resíduos (g)	Temperatura final (°C)	Volume sobrenadante (mL)	pH depois de 24h	Massa produto sólido (g)
água-mãe (mL) +	água destilada (mL)					
250+75	29,46	29,46	105	108	7,34	179,52
250+100	17,04	17,04	105	156	9,88	283,05
300+0	não filtrou	0	105	--	--	--
350+0	41,57	41,57	105	152	9,32	98,42
400+0	22,28	22,28	105	236	8,67	263,78

Fonte: Próprio autor.

Com estes testes verificou-se que se deveria utilizar maior quantidade de água-mãe no processo em questão.

Em seguida, realizaram-se reações somente com a água-mãe, iniciando com

300 mL; porém, com esta quantidade não foi possível obter um resultado adequado devido à evaporação da água durante o processo, não sendo possível realizar a filtração.

Então, aumentou-se para 350 mL de água-mãe, mas a filtração não ocorreu completamente, gerando apenas 98 g do produto sólido, e o restante cristalizou-se e ficou retido no filtro, cerca de 42 g.

Por último foram adicionados 400 mL da água-mãe, o que gerou cerca de 264 g do produto sólido, uma quantidade significativamente maior que a quantidade teórica a ser formada de 246 g, o que ocorreu devido à saturação da água-mãe que foi usada no processo. No filtro ficaram retidos 22 g de insolúveis, um valor relativamente alto se comparado ao valor teórico de 12 g que se esperava ser encontrado. O que pode ter ocorrido é que ao final da filtração algumas partículas cristalizaram-se no filtro, mas mesmo assim este foi o segundo melhor resultado em relação ao rendimento do processo.

4.5.1 Dosagem do teor de magnésio no sulfato de magnésio heptahidratado obtido após a redução de água no processo.

Após a realização de todos os cálculos necessários (procedimento similar ao descrito na seção 4.4.1), foram obtidas as Tabelas 12 e 13 com os resultados do teor de magnésio presente no produto obtido. Na Tabela 12 observa-se que a reação com 225 mL, a qual anteriormente apresentou o melhor resultado, gerou produto dentro na especificação do teor de magnésio, com 9,64% (m/m), o que confirma ser a condição mais indicada para a produção de sulfato de magnésio heptahidratado sem o reciclo da água-mãe. Já para a reação com 200 mL de água, confirmou-se que não correspondia às condições mais indicadas para o processo, pois o produto obtido não estava dentro da especificação.

Tabela 12 - Teor de magnésio no produto obtido sem água-mãe

Condições		Resultados	
Quantidade de água (mL)	Volume de EDTA gasto (L)	Massa de amostra pesada	Teor de Mg produto(%m/m)
225	0,0216	0,2904	9,64
200	0,023	0,2902	10,27

Fonte: Próprio autor.

Já para as reações com reaproveitamento da água-mãe (Tabela 13), todos os produtos apresentaram teor de magnésio dentro da especificação exigida, ou seja, as condições de reação em que foram obtidos os maiores rendimentos podem ser consideradas, sob este aspecto, as melhores candidatas para a produção industrial.

Tabela 13 - Teor de magnésio no produto obtido com reuso da com água-mãe

Condições		Resultados	
Quantidade de água-mãe (mL)	Volume de EDTA gasto (L)	Massa de amostra pesada	Teor de Mg produto (%m/m)
250+75	0,0212	0,2938	9,35
250+100	0,02105	0,287	9,51
300+0	--	--	--
350+0	0,0222	0,296	9,72
400+0	0,02265	0,2954	9,94

Fonte: Próprio autor.

4.5.2 Dosagem do teor de magnésio na água-mãe obtida nas reações de redução da quantidade de água no processo

Assim como os resultados mostrados anteriormente (seção 4.4.2), o teor de magnésio presente na água-mãe do processo nas reações com 200 mL e 225 mL de água e nas reações com a reutilização da água-mãe, mantiveram-se próximos de 6 % (m/v) (Tabelas 14 e 15).

Tabela 14 - Teor de magnésio na água-mãe nas reações realizadas para redução da quantidade de água (sem reaproveitamento de água-mãe)

Condições		Resultados	
Quantidade de água (mL)	Volume de EDTA gasto (L)	Teor Mg na água mãe obtida na reação (%m/v)	
225	0,0243	6,30	
200	0,02425	6,29	

Fonte: Próprio autor.

Tabela 15 - Teor de magnésio na água-mãe obtida nas reações de redução da quantidade de água no processo realizadas com reaproveitamento da água-mãe gerada nos experimentos do planejamento estatístico

Condições		Resultados	
Quantidade	de água	Volume de	Teor Mg
mãe usada	na reação	EDTA gasto	água-mãe
(mL) +	(mL)	(L)	obtida
água	destilada		(%m/v)
	(mL)		
250+75	0,0264	6,85	
250+100	0,0261	6,77	
300+0	--	--	
350+0	0,023	5,96	
400+0	0,0267	6,92	

Fonte: Próprio autor.

4.5.3 Análise do pH de uma solução a 5% (m/v) do sulfato de magnésio heptahidratado obtido nas reações de redução da quantidade de água no processo

Nas tabelas 16 e 17 pode-se observar que nem todos os valores de pH obtidos estavam dentro da especificação necessária. Com isso, as condições da reação em que se utilizaram 225 mL ou 200 mL de água não resultaram em produto dentro das especificações e não foram então consideradas adequadas, sob este aspecto, para futuro uso industrial.

Tabela 16 - pH da solução 5% m/v do produto obtido nas reações realizadas para redução da quantidade de água (sem reaproveitamento de água-mãe)

Condições		Resultados
Quantidade de	água (mL)	pH sol 5% (m/v)
225		5,6
200		5,1

Fonte: Próprio autor.

Já nas reações com reaproveitamento da água-mãe (Tabela 17), pode-se notar que, na reação em que foram utilizados 250 mL da água-mãe e 100 mL de água destilada, obteve-se produto dentro das especificações de pH (pH=7,43). Desta forma, considerando também a discussão acima, estas condições mostraram-se como as mais adequadas para futuros testes em escala industrial. A reação com 350mL de água-mãe também resultou em produto dentro das especificações de pH, com pH=6,54, mas, como discutido anteriormente, não é viável economicamente, já que seu rendimento para formação do produto foi baixo. O restante das reações não resultou em produto dentro das especificações de pH e, por isso, as condições avaliadas devem ser desconsideradas para a aplicação industrial.

Tabela 17 - pH da solução 5% (m/v) do produto obtido nas reações de redução da quantidade de água no processo realizadas com reaproveitamento da água-mãe gerada nos experimentos do planejamento estatístico

Condições	Resultados
Quantidade de água mãe usada	
na reação (mL) +	
água destilada (mL)	pH sol 5% (m/v)
250+75	5,8
250+100	7,43
300+0	--
350+0	6,54
400+0	5,9

Fonte: Próprio autor.

Foi então realizada uma batelada de teste em escala industrial seguindo o que foi estudado em laboratório na qual teve um bom rendimento de processo e atendeu as especificações de pH e teor de magnésio requeridas pelos clientes.

5 CONCLUSÃO

Conclui-se que depois de realizar todas as análises em relação à qualidade do produto, além da melhoria do processo pela redução da quantidade de água a ser utilizada e reaproveitamento da água mãe, as condições selecionadas foram: reação com 250 mL de água-mãe e 100 mL de água destilada, com umidade do ácido sulfúrico de 0%, ou seja, com o ácido na sua forma mais concentrada. Nestas condições, obtiveram-se 283 g do produto sólido, com pH em solução a 5 % (m/v) igual a 7,43, o que corresponde a um rendimento reacional de 115% devido a introdução do reciclo no processo. Sendo assim, foi então realizada uma batelada de teste em escala industrial em que correspondeu ao que foi estudado, atingindo então todos os objetivos pré-estabelecidos.

REFERÊNCIAS

- AGROLINK. **Magnésio**. 2016. Disponível em: <https://www.agrolink.com.br/fertilizantes/magnesio_361448.html>. Acesso em: 06 mar. 2021.
- AGROLINK. **Nutrientes**. 2016. Disponível em: <https://www.agrolink.com.br/fertilizantes/nutrientes_361443.html#>. Acesso em: 06 mar. 2021.
- AGROPRO. **Funções do magnésio na planta**. Disponível em: <<http://blog.agropro.com.br/funcoes-do-magnesio-na-planta/>>. Acesso em: 25 set. 2019.
- ASSOCIAÇÃO NACIONAL PARA DIFUSÃO DE ADUBOS (ANDA). **Estatísticas**. Disponível em: <<http://anda.org.br>>. Acesso em: 22 set. 2019.
- BIANCARDI, C. B.; ROCHA, D. U.; NOGUCHI, H.K. F.. **Metalurgia do Magnésio**. São Paulo, 2011.
- BORGES, A. L.; COELHO, E. F.. **Fertirrigação em fruteiras tropicais**. 2. ed. Cruz das Almas: Embrapa, 2009.
- BORGES, H.. **As dez empresas que controlam o mercado mundial de fertilizantes: Atlas do Agronegócio mostra as companhias que mais faturaram com o produto; consumo está associado ao aumento de risco de câncer**. O Globo. Rio de Janeiro, 05 set. 2018. Disponível em: <<https://oglobo.globo.com/sociedade/as-dez-empresas-que-controlam-mercado-mundial-de-fertilizantes-23040071>>. Acesso em: 04 mar. 2021.
- CHARDIN, P. T. **O Fenômeno Humano**. São Paulo: Cultrix, 235 p., 2005.
- CHAPLIN, C. Vida e pensamentos. Editora Martin Claret. 1997. P.118.
- COLEMAN, D. E.; MONTEGOMERY, D. C. **A systematic approach to planning for a designed industrial experiment**. Technometrics, v.35, n.1, 1993.
- COSTA, A. R. **Nutrição mineral de plantas vasculares**. 2014.
- COSTA, I. S. **Nucleação e crescimento cristalino: Experimentos didáticos da cristalização**. Universidade de São Paulo, 2012. p.135
- COSTA, L. M.; SILVA, M. F. O. **A indústria química e o setor de fertilizantes** In: BNDES 60 anos: perspectivas setoriais. Rio de Janeiro: Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social, 2012. p. 12-60.
- CPT. **Nutrição de plantas - principais nutrientes e funções**. Disponível em: <<https://www.cpt.com.br/cursos-agricultura-hidroponia/artigos/nutricao-de-plantas->>

principais-nutrientes-e-funcoes>. Acesso em: 05 mar. 2021.

DINÂMICA AMBIENTAL. Conheça as consequências da monocultura para o solo. 2017. Disponível em: <<https://www.dinamicambiental.com.br/blog/meio-ambiente/conheca-consequencias-monocultura-solo/>>. Acesso em: 06 mar. 2021.

FAQUIN, V. Nutrição mineral de plantas. 2005.

FERTILIZANTES HERINGER. Países produtores. 2012. Disponível em: <http://www.heringer.com.br/heringer/web/arquivos/Company_Overview_1T12.pdf>. Acesso em: 05 mar. 2021.

FORMIGONI, I. Importação de adubos e fertilizantes pelo Brasil é a mais alta da história. 2019. Disponível em: <<http://www.farmnews.com.br/mercado/importacao-de-adubos-e-fertilizantes/>>. Acesso em: 06 mar. 2021.

GARCIA L. R. A., BRANDÃO P. R. G., LIMA R. M. F. Rochas e minerais industriais. 2. ed. Rio de Janeiro: CETEM, 2008.

GNOATTO, Gabriela. Mesopotâmia. 2015. Disponível em: <https://gabygnoatto.wordpress.com/2015/09/03/mesopotamia/>. Acesso em: 21 fev. 2021.

HA, Z.; CHAN, C. K.. The Water Activities of MgCl₂, Mg(NO₃)₂, MgSO₄, and Their Mixtures. **Aerosol Science And Technology**, [s.l.], v. 31, n. 2-3, p.154-169, ago. 1999. Informa UK Limited.

HECK, N. C., Metalurgia Extrativa dos Metais Não-Ferrosos. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2007.

MENEGHETTI, L. M. RELAÇÃO CÁLCIO E MAGNÉSIO EM ALFAFA CULTIVADA EM CASA DE VEGETAÇÃO. 20 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Agrícola e Ambiental, Universidade Federal de Mato Grosso, Rondonópolis, 2019.

MERCK. Sulfato de magnésio heptahidratado. Disponível em: https://www.merckmillipore.com/BR/pt/product/Magnesium-sulfate-heptahydrate,MDA_CHEM-105886. Acesso em: 06 mar. 2021.

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA. ANEXO I ESPECIFICAÇÕES DOS FERTILIZANTES MINERAIS SIMPLES. 2019. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/assuntos/insumos-agropecuarios/insumos-agricolas/fertilizantes/legislacao/anexo-i-in-39-2018-adiciona-obs-para-nitrato-de-calcio-28-02-19.pdf>>. Acesso em: 06 mar. 2021.

OLIVEIRA, M. P.; MALAGOLLI, G. A.; CELLA, D. MERCADO DE FERTILIZANTES. Revista Interface Tecnológica, v. 16, n. 1, p. 489-498, 30 jun. 2019.

PENA, R. F. A. **Evolução da agricultura e suas técnicas**. Disponível em: <https://brasilescola.uol.com.br/geografia/evolucao-agricultura-suas-tecnicas.htm>. Acesso em 06 mar. 2021.

PORTAL ACTION, **Experimentos Fatoriais Completos**: Experimentos Fatoriais 2^k. Disponível em: <<http://www.portalaction.com.br/planejamento-de-experimento/31-experimentos-fatoriais-2k>>. Acesso em: 06 mar. 2021.

PORTAL EDUCAÇÃO, **Nutrição mineral em plantas - Macronutrientes e Micronutrientes**. Disponível em: <portaleducacao.com.br/conteudo/artigos/biologia/nutricao-mineral-em-plantas-macronutrientes-e-micronutrientes/49519>. Acesso em: 05 mar. 2021.

REETZ H. S.. **Fertilizantes e o seu uso eficiente**. p. 21. São Paulo: ANDA, 2017.

SOUSA, R. **Período Neolítico**. Disponível em: <<https://brasilescola.uol.com.br/historiag/neolitico.htm>>. Acesso em: 05 mar. 2021.

SILVA, A. D. et al. FONTES E DOSES DE MAGNÉSIO NA CULTURA DO MILHO. **Global Science and Technology**, Rio Verde, v. 9, n. 3, p.20-30, set. 2016. Quadrimestral.

TAHARA, S. **Planejamento de Experimentos (DOE)**. 2008. Disponível em: <<http://www.portaldeconhecimentos.org.br/index.php/por/Conteudo/Planejamento-de-Experimentos-DOE>>. Acesso em: 06 mar. 2021.

UFRGS. **Magnésio: deficiência em bovinos**. 2014. Disponível em: <<https://www.ufrgs.br/lacvet/site/wp-content/uploads/2014/11/magnesio.pdf>>. Acesso em: 05 mar. 2021.

UNITED NATIONS. **World Population Prospects 2019: Highlights**. 2019. Disponível em: <https://population.un.org/wpp/Publications/Files/WPP2019_10KeyFindings.pdf>. Acesso em: 04 mar. 2021.