

ESTUDO DE VIABILIDADE DA PRODUÇÃO DE HIDRÓXIDO DE MAGNÉSIO A PARTIR DA SALMOURA RESIDUAL DA INDÚSTRIA SALINEIRA

Ana Clara Freitas Oliveira¹, Gecílio Pereira da Silva², Luiz Ferreira da Silva Filho³

Resumo: O Rio Grande do Norte produz 95% da demanda de sal marinho, o que o torna o maior produtor nacional. A indústria salineira utiliza água do mar para a obtenção do cloreto de sódio (NaCl), neste processo forma-se a salmoura residual proveniente da cristalização do cloreto de sódio. Essa salmoura, também denominada água-mãe, um resíduo considerado poluente, normalmente é despejada de volta ao mar. A água-mãe é um concentrado de várias substâncias, abundante em íons potássio, magnésio, cloretos e sulfatos. Neste trabalho é realizar um estudo de viabilidade técnica da obtenção de hidróxido de magnésio ($Mg(OH)_2$) a partir da água-mãe por processo de precipitação. Este composto é considerado um insumo base em diversos outros processos químicos com grande valor comercial.

Palavras-chave: Sal; salmoura residual; viabilidade; hidróxido de magnésio.

1. INTRODUÇÃO

A água do mar é um dos recursos mais abundantes do planeta terra, contendo diversas matérias-primas utilizadas em atividades econômicas, tais como a indústria salineira. Na água do mar se encontram diversas espécies químicas como os íons de sódio, cálcio, magnésio, potássio, cloreto e sulfato, os quais constituem cerca de 99% das substâncias presentes, restando assim 0,01% de diversas outras substâncias[1].

O processo produtivo do sal marinho como visto na Figura 1 inicia-se com a captação de água do mar, seguida de evaporação e cristalização, até a condição de saturação/precipitação do cloreto de sódio em aproximadamente 25 °Bé de densidade. Após a precipitação da maior parte do cloreto de sódio, a solução restante, considerada um rejeito industrial, é transferida para grandes reservatórios para posteriormente ser retornada ao mar.

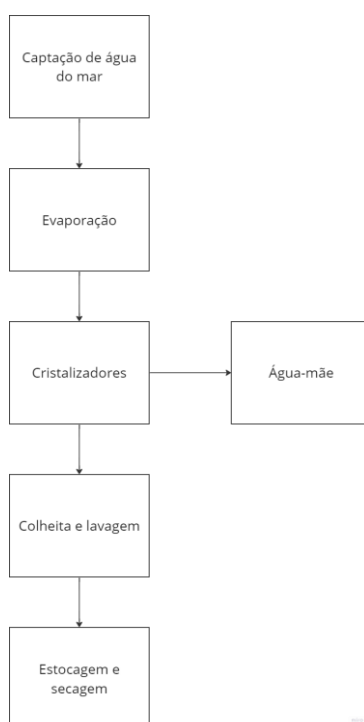


Figura 1. Fluxograma do processo produtivo de sal marinho. (Autoria Própria)

Essa operação de retirada da salmoura dos tanques de cristalização evita a co-precipitação de outros sais, tais como sulfato de magnésio ($MgSO_4$) e consequente contaminação do sal cristalizado. Por isso, o processo de

cristalização geralmente é finalizado em torno de 30 °Bé. e [2]. A Figura 2 mostra a relação entre concentrações dos íons presentes na água do mar a diferentes densidades.

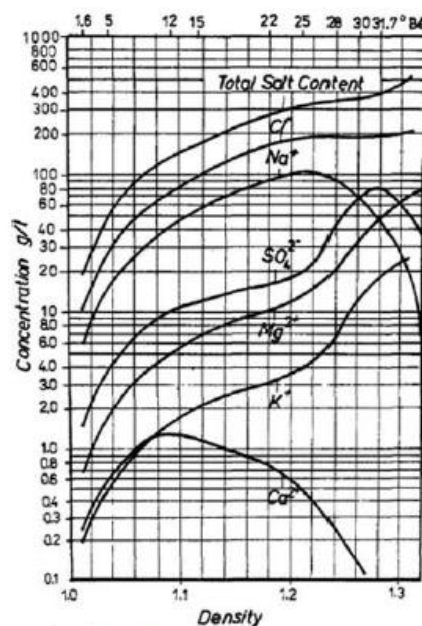


Figura 2. Comportamento dos íons presentes na água do mar na variação da densidade. Fonte [3]

Como um subproduto da produção do cloreto de sódio, grandes volumes de água-mãe são formados, constituindo-se em um problema ambiental para o setor, cuja responsabilidade pelo tratamento e/ou descarte é atribuído aos produtores [4]. Nos últimos anos, vem aumentando significativamente a preocupação social e governamental com o meio ambiente e com os recursos naturais disponíveis. Com isso, controles mais rígidos quanto ao descarte de resíduos e monitoramento de áreas afetadas vem sendo implementados. Assim, um dos possíveis caminhos para a indústria salineira em relação à redução de impactos ambientais é extrair da água mãe insumos com valor agregado para evitar o descarte direto, com elevada salinidade, e adicionalmente gerando um produto, trazendo retorno financeiro e promovendo o reaproveitamento desse resíduo.

As salinas do Rio Grande do Norte, respondem a 95% do sal produzido no Brasil [5]. A região é a mais favorável devido ao alto índice de insolação, baixa umidade relativa do ar, ventos constantes, chuvas concentradas em certos períodos do ano e o solo argiloso impermeável [6]. Contudo, para cada tonelada de sal produzido, são gerados cerca de um metro cúbico de água-mãe [7]. Entre as espécies mais abundantes na água-mãe destacam-se os íons de magnésio, o qual possui grande valor comercial, mas que não são aproveitados devidamente, mediante o descarte do resíduo no meio ambiente.

Neste estudo, vislumbra-se a possibilidade de agregar um valor comercial à água-mãe considerada até o presente um resíduo sem valor, a partir da possibilidade de geração um insumo com demanda de mercado e ao tempo, baixar o índice de descarte no ambiente. Assim, o estudo da obtenção do hidróxido de magnésio $[Mg(OH)_2]$ por precipitação direta com hidróxido de sódio (NaOH), foi avaliada inicialmente como um dos possíveis processos com viabilidade técnica e econômica. Vale salientar que, mesmo havendo viabilidade da produção do hidróxido de magnésio a partir da água-mãe, ainda haverá na salmoura residual diversos íons presentes, passíveis de novos processos de extração a serem estudados.

O hidróxido de magnésio está presente em diversos processos industriais: na produção de fármacos, cosméticos, no tratamento de efluentes, no processamento de urânio, na dessulfurização de gases, na remoção de metais pesados e muitas outras utilidades [8]. Diante do exposto, o estudo visa realizar uma precipitação direta de hidróxido de magnésio por adição de hidróxido de sódio (NaOH) à água-mãe *in natura*, em proporções estequiométricas com o objetivo de obter-se um produto aceitável comercialmente.

2. DESENVOLVIMENTO

2.1. Metodologia

Neste trabalho a produção de hidróxido de magnésio $[Mg(OH)_2]$ foi realizada por precipitação com hidróxido de sódio (NaOH) de acordo com a seguinte sequência:

- Filtração á vácuo da amostra de água-mãe;
- Determinação da densidade (34,07 °Bé);
- Análises para determinação dos teores dos íons de cálcio e magnésio presentes na amostra, realizadas através da titulometria com EDTA [9];

- Adição de solução de NaOH (grau Rayon®) 16 Mol/L em proporção estequiométrica ao teor de íons magnésio em solução;
- Decantação/lavagem tripla do precipitado;
- Secagem em estufa;
- Pesagem do precipitado;
- Análise da determinação do grau de pureza, através da titulometria com NaOH [10];

2.1. Materiais utilizados

A matéria prima utilizada foi coletada na Salina Maranata, localizada na região de Porto do Mangue no Rio Grande do Norte. Na tabela 1 são apresentados os equipamentos utilizados na preparação da amostra e que auxiliaram na realização das demais atividades de laboratório. Na tabela 2 são mostradas as soluções produzidas para a quantificação dos íons de cálcio e magnésio, produção do hidróxido de magnésio e determinar a pureza do produto obtido.

Tabela 1. Equipamentos utilizados em laboratório. (Autoria própria)

Equipamentos	Modelo
Bomba de vácuo	SL – 60 SOLAB
pHmetro	Tec-3MP TECNAL
Estufa	TE-391/I TECNAL
Aagitador magnético	LabVision

Tabela 2. Relação de soluções preparadas. (Autoria própria)

Solução	Molaridade
Tampão	pH 10
EDTA (C ₁₀ H ₁₆ N ₂ O ₈)	0,1 Mol/L
Hidróxido de sódio grau Rayon® (NaOH)	16 Mol/L
Hidróxido de sódio P.A. (NaOH)	0,1 Mol/L
Ácido Clorídrico (HCl)	0,1 Mol/L
Vermelho de metila (C ₁₅ H ₁₅ N ₃ O ₂)	1%
Carbonato de sódio (Na ₂ CO ₃)	0,25 Mol/L

2.2. Preparação da água mãe para análise

Inicialmente as amostras de água-mãe foram submetidas à decantação e em seguida filtradas à vácuo. A densidade da amostra foi determinada por picnometria e uma alíquota de 25 gramas da amostra foi diluída com água destilada em um balão volumétrico de 250 mL.

2.3. Densidade da salmoura residual

Como mencionado anteriormente, a densidade da amostra foi determinada de forma indireta, por picnometria. Adicionalmente, os valores obtidos em gramas por litro foram convertidos para graus Baumé (°Bé), matematicamente, apresentando assim uma leitura de 37,01 °Bé da amostra.



Figura 3. Medição do volume do picnômetro não graduado com água para determinação da densidade da água-mãe. (Autoria própria)

2.4. Análise de quantificação de cálcio na água-mãe

Para a determinação dos íons de Ca^{2+} foi realizado o seguinte procedimento analítico: 25 mL da solução de água mãe previamente diluída foram transferidos para em um erlenmeyer, em seguida 5 ml de uma solução de NaOH 16 Mol/L foram adicionados juntamente com o indicador calcon-carboxílico. Procedeu-se então a titulação com uma solução de EDTA 0,1 Mol/L, até a mudança de coloração rosa para azul permanente, como mostrado na Figura 4. Para minimizar possíveis erros experimentais o procedimento foi realiza em triplicata. O cálculo da porcentagem de Ca^{2+} , foi determinado utilizando-se a equação 1.



Figura 4. Determinação do percentual de íons de cálcio em amostra de água-mãe. (Autoria própria)

$$\% \text{Ca}^{2+} = \frac{V_{\text{EDTA}} \cdot M_{\text{EDTA}} \cdot f_{\text{EDTA}} \cdot m_{\text{eqCa}}}{m_{\text{amostra}} \cdot \frac{V_a}{V}} \cdot 100 \quad (\text{equação 1})$$

- $\% \text{Ca}^{2+}$ = Percentual de cálcio na amostra analisada;

- V_{EDTA} = Volume gasto da solução de EDTA, em mL;
- M_{EDTA} = Molaridade da solução de EDTA (0,1 Mol/L);
- f_{EDTA} = Fator de correção da solução de EDTA (1,008);
- m_{eqCa} = Miliequivalente de grama do cálcio (0,048008 g);
- $m_{amostra}$ = Massa da amostra (25 g);
- V_a = Volume da alíquota retirada da solução da amostra (10 mL);
- V = Volume da solução preparada (10 mL)

2.5. Análise de quantificação de magnésio na água-mãe

Para a determinação dos íons de Mg^{2+} foi realizado o seguinte procedimento analítico: a 25 mL da solução de água mãe previamente diluída foram adicionados 10 mL de solução tampão pH 10 e indicador negro de eriocromo T, em um erlenmeyer. Em seguida procedeu-se a titulação com uma solução de EDTA 0,1 Mol/L até o ponto de viragem, indicado pela mudança de coloração de rosa para azul permanente, como mostrado na Figura 5. Para minimizar possíveis erros experimentais o procedimento foi realizado em triplicata. O cálculo da porcentagem de Mg^{2+} , foi determinado utilizando-se temos a equação 2.



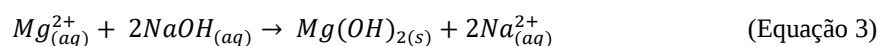
Figura 5. Coloração obtida na viragem do procedimento de determinação do percentual de íons de magnésio na amostra de água-mãe. (Autoria própria)

$$\%Mg^{2+} = \frac{(V_2 - V_1) * M_{EDTA} * f_{EDTA} * m_{eqMg}}{m_{amostra} * \frac{V_a}{V}} * 100 \quad (\text{equação 2})$$

- $\% Mg^{2+}$ = Percentual de magnésio na amostra analisada;
- V_2 = Volume da solução de EDTA gasto na titulação de Ca^{2+} , em mL;
- V_1 = Volume da solução de EDTA gasto na titulação de Ca^{2+} e Mg^{2+} , em mL;
- M_{EDTA} = Molaridade da solução de EDTA (0,1 Mol/L);
- f_{EDTA} = fator de correção da solução de EDTA;
- m_{eqMg} = Miliequivalente de grama de magnésio (0,02432 g);
- $m_{amostra}$ = Massa da amostra analisada (25 g);
- V_a = Volume da alíquota retirada da solução preparada (10 mL);
- V = Volume da solução preparada (250 mL);

2.6. Precipitação do hidróxido de magnésio

A obtenção do hidróxido de magnésio por precipitação direta, favorecida por sua baixa solubilidade, e, representado na Equação 3, foi realizada por adicionando-se a 100 mL de água mãe 37,9 mL de hidróxido de sódio 16 Mol/L (grau Rayon®), quantidade suficiente para atingir aproximadamente pH = 11, garantindo assim a precipitação dos íons de magnésio [11], conforme mostra a Figura 6.



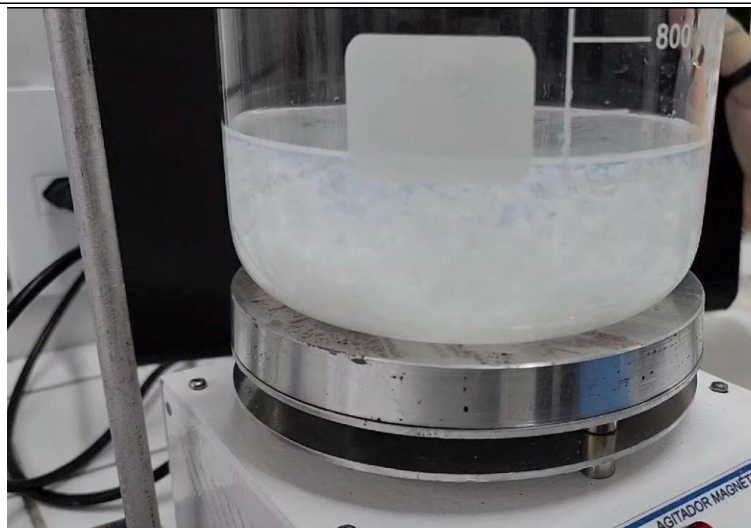


Figura 6. Formação de precipitado durante adição de hidróxido de sódio. (Autoria própria)

Após a decantação do precipitado, contendo hidróxido de magnésio, procedeu-se filtração e tripla lavagem com água destilada, para remover os íons solúveis. A posteriori, o mesmo passou por processo de secagem, onde ficou 48 horas em estufa a 110°C até atingir o aspecto apresentado na Figura 7.



Figura 7. Precipitado após secagem em estufa. (Autoria própria)

2.6. Análise de pureza do hidróxido de magnésio produzido

Para determinação do teor de hidróxido de magnésio do precipitado seco, três gramas (3 g) da amostra foi diluída em uma solução padronizada de ácido clorídrico (HCl) 0,1 Mol/L à qual foram adicionadas 5 gotas de indicador vermelho de metila 1%. Efetuou-se a titulação com solução padrão de hidróxido de sódio 0,1 Mol/L, até a viragem da coloração rosa para amarela persistente, conforme mostrado na Figura 8. A obtenção do teor de magnésio foi determinado utilizando-se as equações 4 e 5.



Figura 8. Titulação de pureza do hidróxido de magnésio. (Autoria própria)

$$m_{Mg(OH)_2} = MM_{Mg(OH)_2} * \frac{1}{2} (M_{HCl} * f_{HCl} * V_{HCl} - M_{NaOH} * f_{NaOH} * V_{NaOH}) \quad (\text{equação 4})$$

$$\%Mg(OH)_2 = \frac{m_{Mg(OH)_2}}{m_{amostra}} * 100 \quad (\text{equação 5})$$

- $m_{Mg(OH)_2}$ = Massa do hidróxido de magnésio na amostra;
- $MM_{Mg(OH)_2}$ = Massa molar do hidróxido de magnésio (58,3 g/mol);
- M_{HCl} = Molaridade da solução padrão de ácido clorídrico 0,1 Mol/L;
- f_{HCl} = Fator de correção da solução de ácido clorídrico;
- V_{HCl} = Volume da solução de ácido clorídrico gasto para diluir o hidróxido de magnésio 0,03 L;
- M_{NaOH} = Molaridade da solução padrão de hidróxido de sódio 0,1 Mol/L;
- f_{NaOH} = Fator de correção da solução de hidróxido de sódio;
- V_{NaOH} = Volume da solução de hidróxido de sódio gasto na titulação, em L;
- $\%Mg(OH)_2$ = Percentual da quantidade de hidróxido de magnésio presente na amostra;
- $m_{amostra}$ = Massa da amostra

2.7. Resultados e discussão

A amostra de água-mãe apresentou inicialmente 34,07 °Bé e percentual em massa de cálcio e magnésio, de 0,02 % e 7,13 %, respectivamente os quais são valores típicos encontrados apresentados pelas águas-mães produzidas na região. Resultados estes coerentes com o padrão esperado de acordo com a literatura [3].

Na etapa de precipitação do $Mg(OH)_2$, após a adição de NaOH 16 Mol/L à amostra de água-mãe, formou-se 30,53 g de precipitado após a secagem. Esse resultado não ocorreu da forma esperada, pois do ponto de vista estequiométrico, esperava-se conseguir aproximadamente 35 g de precipitado, o que correspondeu a um rendimento de 85,7 %. Esse resultado possivelmente está associado a perdas de material nos processos de lavagem.

O precipitado apresentou um grau de pureza de aproximadamente 50 % de $Mg(OH)_2$. O qual foi considerado relativamente baixo, indicando a presença de impurezas e/ou co-precipitação de outros compostos tais como sulfatos.

3. CONCLUSÕES

O estudo demonstrou que é possível a obtenção de hidróxido de magnésio de médio grau de pureza a partir da água-mãe, utilizando uma técnica relativamente simples. Ainda que o grau de pureza do produto, da ordem de 50% não seja considerado elevado, para aplicações como neutralização de efluentes e solos ácidos, este composto pode ser aplicado com êxito. Entretanto, possivelmente pode-se elevar o grau de pureza do composto precipitado mediante outros processos, tais como sucessivas lavagens.

Considerando que o $Mg(OH)_2$ foi extraído de um rejeito industrial, diminuindo suas potencialidades de impactos ambientais deletérios e que possui valor econômico agregado, o estudo foi considerado relevante e promissor. Assim, sugerem-se novos estudos, visando elevar o grau de pureza do precipitado obtido ou mesmo remover outras substâncias da água-mãe.

4. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] GOMES, Abílio Soares; CLAVICO, Etiene. **Propriedades Físico-Químicas da Água**. Niterói: UFF, 2005
- [2] MENDES, Alexandra et al. **Relatório do Projeto FEUP Produção de sal**. [S.l]: [S.n], 2022. **Disponível em:** <<https://alvarovelho.net/attachments/article/47/producaosal.PDF>>. **Acesso em:** 15 de março de 2024.
- [3] ABDEL-AAL, H. K. **Magnesium: From Resources to Production**. [S.l.] CRC Press, 2018.
- [4] **Brasil**. Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos. Brasília: DF: Diário Oficial da União, 2010.
- [5] SINDICATO DA INDÚSTRIA DA EXTRAÇÃO DO SAL NO ESTADO DO RIO GRANDE DO NORTE (SIESAL-RN). **Sal marinho e o meio ambiente**. 2019. Disponível em: <<https://www.fiern.org.br/siesal-rn-publica-nota-sobre-atividade-salineira-rio-grande-norte-e-acoes-movidas-pelo-mpf/>>. Acesso em: 11 de março de 2024.
- [6] **Revista Brasileira de Planejamento e Desenvolvimento**. Disponível em: <<https://periodicos.utfpr.edu.br/rbpd>>.
- [7] MELO, P. R. C.; CARVALHO, R. S.; PINTO, D. C. Halita. In: LUZ, A. B. (Org.). **Rochas e minerais industriais no Brasil: usos e especificações**. 2.ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 2008. p. 551-584.
- [8] KRAMER, Deborah. **Magnesium, Its Alloy and Compounds**. [S.l]: [S.n.], 2001. Disponível em: <<https://pubs.usgs.gov/of/2001/of01-341/of01-341.pdf>>. Acesso em: 17 de março de 2024.
- [9] BAIRD, R. B.; EATON, A. D.; RICE, E. W. **Standard methods for examination of water and wastewater**. 23. ed., Washington, DC: APHA/AWWA/WEF, 2017.
- [10] HARRIS, D. C. **Análise Química Quantitativa**. 5. ed., [S.l]: LTC, 2001.
- [11] O'BRIEN, T. F.; BOMMARAJU, T. V.; FUMIO HINE. **Handbook of Chlor-Alkali Technology : Volume I : Fundamentals**. Boston (Ma): Springer, 2005.