



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Patrícia Bodanese Prates

**Síntese de nanopartículas de óxido de magnésio
obtidas a partir de cloreto de magnésio
- subproduto da produção de silício grau solar por magnesioterma**

Florianópolis
2021

Patrícia Bodanese Prates

**Síntese de nanopartículas de óxido de magnésio
obtidas a partir de cloreto de magnésio
- subproduto da produção de silício grau solar por magnesioterapia**

Dissertação/Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do título de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Márcio Celso Fredel, Dr.-Ing.

Coorientadora: Prof.^a Luciana Maccarini Schabbach, Dr.^a

Florianópolis

2021

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Prates, Patricia Bodanese

Síntese de nanopartículas de óxido de magnésio obtidas a partir de cloreto de magnésio - subproduto da produção de silício grau solar por magnesioterapia / Patricia Bodanese Prates ; orientador, Márcio Celso Fredel, coorientadora, Luciana Maccarini Schabbach, 2021.

191 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Florianópolis, 2021.

Inclui referências.

1. Ciência e Engenharia de Materiais. 2. Reciclagem. 3. Síntese de nanomateriais. 4. Síntese de nanopartículas de óxido de magnésio. 5. Resíduo sólido industrial cloreto de magnésio. I. Fredel, Márcio Celso. II. Schabbach, Luciana Maccarini. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. IV. Título.

Patrícia Bodanese Prates

**Síntese de nanopartículas de óxido de magnésio
obtidas a partir de cloreto de magnésio
- subproduto da produção de silício grau solar por magnesioterma**

O presente trabalho em nível de doutorado foi avaliado e aprovado por banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof.^a Claudia Terezinha Kniess, Dr.^a

Universidade Federal de São Paulo

Prof.^a Cristiani Campos Plá Cid, Dr.^a

Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Humberto Gracher Riella, Dr. -Ing.

Universidade Federal de Santa Catarina

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.

Prof. João Batista Rodrigues Neto, Dr.
Coordenação do Programa de Pós-Graduação

Prof. Márcio Celso Fredel, Dr.-Ing.
Orientador

Florianópolis, 2021.

Este trabalho é dedicado
a todos os meus filhos, os de sangue e os de coração.

AGRADECIMENTOS

Foram tantas pessoas a colaborar no desenvolvimento desta tese, por meio de incentivos, orientações, idéias, análises, interpretações de resultados, conselhos ou puxões de orelha, que ela se tornou um mosaico de colaborações e, principalmente, de amizades. Vou sempre ser grata por cada uma delas e tentarei retribuir da melhor maneira que puder.

Em primeiro lugar, agradeço ao professor Humberto Gracher Riella por ter confiado este trabalho a mim. Agradeço ao Professor Márcio Celso Fredel, por ter me aceito como aluna e ter sempre me orientado, aconselhado e incentivado. À Professora Luciana Maccarini Schabbach, pela coorientação, por todas correções e pelo aperfeiçoamento dos trabalhos.

À Professora Ana Maria Maliska por sempre ter me incentivado e apoiado durante todos os anos de convivência. Aos Professores Cristiano Binder e Rodrigo Perito por terem permitido e apoiado a finalização deste trabalho.

Ao PPGMAT, nas pessoas dos Professores Coordenadores Guilherme Mariz Barra e João Batista Rodrigues Neto e, principalmente, ao Rogério Campos, pela disponibilidade em sempre resolver os menores e os maiores problemas.

À Professora Federica Bondioli, da Università de Parma, Itália, pela oportunidade do doutorado sanduíche e aos colegas italianos Rosa, Laura e Corrado pelo apoio durante o mesmo. Aos colegas brasileiros pelo companheirismo durante esse período: Vanessa, Letícia, Gabriel, Vinicius e, principalmente, à Elvira, por toda parceria durante o intercâmbio em Parma.

À Professora Ana Maria Segadães, da Universidade de Aveiro, Portugal, por ter gentilmente me recebido e orientado no intercâmbio. Ao Professor Marcio Morelli pelo apoio e ao querido Avito Rebelo pela amizade formada em um período tão curto mas que será para sempre.

À Professora Cristiani Campos Plá Cid, pela disposição em realizar grande parte das micrografias eletrônicas de transmissão, e principalmente pelas idéias, ensinamentos e discussões que tanto enriqueceram este trabalho. Foi uma honra ter recebido sua atenção. Este trabalho não teria tomado esse caminho tão recompensador sem a sua colaboração e orientação.

Ao Eng.º Francisco Alves Vicente, parceiro por mais de seis anos, por todo carinho, apoio, ajuda, e dedicação. Sem ele não teria sido possível a execução de todo este trabalho. Esta tese é nossa.

À querida amiga Dra. Francielly Roussenq Cesconeto, por ter sempre me ensinado, ajudado, aconselhado e incentivado. Por todas conversas e discussões científicas ou sobre coisas da vida, em meio alcoólico ou aquoso, às vezes neutro, às vezes muito ácido, em qualquer tempo, em qualquer atmosfera, que resultaram neste trabalho.

À Dra. Tatiana Bendo, amiga e parceira de tantos anos, por todo apoio, ajuda, conselhos, e participação em todas fases desta tese, principalmente com a microscopia eletrônica de transmissão e de varredura.

À Dra. Elisangela Guzi, por toda ajuda com o melhoramento do texto, traduções e pela sincera amizade. Espero que este seja o início de uma grande parceria.

Ao Eng.º Bruno Borges Ramos, pela amizade, e por todo apoio e incentivo tanto na pós-graduação quanto no LCM e no LABMAT em todos esses anos.

À querida amiga Claudia, pela longa amizade, pelo carinho e pelo incentivo a começar este trabalho. À Professora Dra Claudia Terezinha Kniess, pelas contribuições na banca de avaliação.

À Misleine de Castro Kreppel, a Miss, pela amizade de uma vida e pelo incentivo durante todos esses anos, mesmo que agora à distância.

À Nilce e à Carmelita, por organizarem minha vida em casa e no laboratório, respectivamente. Ao Junior, por bagunçar minha vida. Às crianças de casa (em especial, ao Junior) pelos cafés, chás, lanches, e principalmente por terem crescido independentes (exceto o Junior).

Ao Pedro Henrique (pH) e a Júlia, minha norinha preferida, pelas revisões de inglês e português. Ao Luís Felipe e ao Luís Gustavo pela ajuda com organização de dados e referências.

Aos meus pais, Ely e Iole, e meus sogros, Norma e Edgar, por, mesmo sem saber, terem dado a base o suporte para eu chegar até aqui.

Ao Ludoviko, meu gatinho Lulu, agora minha estrelinha, pelo amor e pela paciência pela minha falta de tempo para retribuir.

Aos demais amigos durante os saudosos anos de LCM, Brunos, Franciscos, gêmeas Laura e Luana, Louise, José, e Carmelita.

Aos colegas e amigos do LABMAC, Lusitaneo, Jonas, Jarina, e principalmente à Rozineide por todo apoio e amizade.

Aos amigos do LABMAT, em especial ao Thiago Lamin, Keli Damin, Leticia Anselmo, Marcela, Daniel Ávila, Gabriel Araújo.

Aos amigos e colegas do CERMAT, Letícia, Thamyres, Joana, Frederico, Julia, Rafael e Elvira.

Ao Professor Philippe Gleize, do NANOTEC, agradeço pelas análises de difração de raios X de grande parte deste trabalho. À Vanessa Amorim, além da grande ajuda com as análises, pela amizade e parceria.

Aos colegas e amigos do LCME, especialmente à Deise Rebelo Consoni, Eduardo Isoppo e Luciano de Oliveira pelas análises de microscopia.

Aos amigos do VITROCER, especialmente Lara, Sabrina e Luiza, e às já mencionadas Elisângela e Francielly.

Ao LINDEN, principalmente à Emanuelle, à Aline e ao Thiago, pelas várias análises.

À T-cota, pelas análises de Fluorescência de Raios X.

“A verdadeira viagem de descobrimento não consiste em procurar novas paisagens, mas em ter novos olhos”.

(Marcel Proust)

“O segredo, querida Alice, é rodear-se de pessoas que te façam sorrir o coração. É então, só então, que estarás no país das maravilhas.”

(Chapeleiro Maluco)

RESUMO

Neste trabalho, nanopartículas de óxido de magnésio (nano-MgO) e de hidróxido de magnésio (nano-Mg(OH)₂) foram sintetizadas pelo método Sol-Gel, a partir do precursor cloreto de magnésio hexahidratado (MgCl₂·6H₂O), subproduto da reação magnesiotérmica para obtenção do Si grau solar. Os nanomateriais obtidos com esse precursor (-sub) foram comparados com os obtidos com o precursor comercial cloreto de magnésio hexahidratado (-com) para fins de controle do processo. Foi avaliada a influência dos parâmetros de síntese (pH e temperatura da reação) sobre as características morfológicas e estruturais, o tamanho de partículas e o tamanho dos cristalitos obtidos. As nanopartículas sintetizadas foram caracterizadas por FTIR, DSC, DRX, FEG e MET. As nanopartículas obtidas a partir do subproduto (nano-Mg(OH)₂-sub e nano-MgO-sub) apresentaram tamanhos menores e mais uniformes, além de morfologia diversa das obtidas a partir do precursor comercial. As *nano-MgO-sub* apresentaram tamanho entre 25 e 50 nm, enquanto as *nano-MgO-com* exibiram tamanho entre 30 e 90 nm. O baixo pH (1,8) e a presença de cloretos Cl⁻ em excesso na solução do precursor-sub levaram à formação de partículas e cristalitos menores nas *nano-MgO-sub*. Além disso, com a calcinação a 500 °C, as *nano-MgO-sub* apresentaram formato cúbico, condizente com a estrutura cristalina da fase Periclásio determinada por SAED e DRX. No entanto, as *nano-MgO-com*, sob tempo e temperatura idênticos de calcinação (500 °C), apresentaram tendência em manter o formato hexagonal das *nano-Mg(OH)₂* +originais, característico da fase Brucita. Por outro lado, nano-MgO-com cúbicas monocristalinas foram obtidas com a calcinação a 1000 °C por 12 horas. Assim, tanto a acidificação do meio reacional na primeira etapa da síntese quanto o tratamento térmico a uma temperatura mais elevada na segunda etapa proporcionaram a obtenção de nanopartículas com morfologia cúbica bem definida. Dessa forma, o resíduo em estudo, em geral descartado, apresenta grande potencial de valorização como precursor para obtenção de nano-MgO, que pode ter várias aplicações relevantes como, por exemplo, em nanofertilizantes.

Palavras-chave: cloreto de magnésio; magnesiotermia; nanopartículas de óxido de magnésio; Periclásio; Brucita; mononanocristalitos; resíduo sólido industrial; Si grau solar.

ABSTRACT

In this work, magnesium oxide (nano-MgO) and magnesium hydroxide (nano-Mg(OH)₂) nanoparticles were synthesized through the Sol-Gel method, using magnesium chloride hexahydrate (MgCl₂·6H₂O) as precursor, a by-product of the magnesiothermic reaction used to obtain solar grade Si. The nanomaterials obtained using this precursor (-sub) were compared with nanomaterials produced using commercial MgCl₂·6H₂O (-com), for process control. The influence of the synthesis parameters (pH and reaction temperature) on the morphological and structural characteristics and on the particle and crystallite sizes was evaluated. The nanoparticles were characterized by FTIR, DSC, XRD, SEM-FEG and TEM. The nanoparticles produced from the by-product (*nano-Mg(OH)₂-sub* and *nano-MgO-sub*) presented a smaller and more uniform size distribution, and a different morphology from those obtained from the commercial precursor. The *nano-MgO-sub* particles presented a size distribution between 25 and 50 nm, while the *nano-MgO-com* presented a size distribution between 30 and 90 nm. The low pH (1,8) and the presence of excess Cl⁻ chlorides in the sub-precursor solution led to the formation of smaller particles and crystallites in the *nano-MgO-sub*. In addition, the *nano-MgO-byp* particles presented cubic shape after calcination at 500 °C, consistent with the Periclase crystalline structure determined by SAED and XRD. By contrast, the *nano-MgO-com*, calcinated at the same time and temperature (500 °C), presented a tendency of maintaining the hexagonal form of the original *nano-Mg(OH)₂-com*, characteristic of the Brucite phase. However, monocrystalline cubic *nano-MgO-com* nanoparticles were obtained with a 12 hour calcination at 1000°C. Therefore, both the acidification of the reaction media in the first step of the synthesis and the heat treatment at higher temperatures in the second step facilitate the obtaining of well-defined cubic nanometric monocrystals. Therefore, the studied waste, usually discarded, has a great appreciation value potential as a precursor used in the production of *nano-MgO*, that may be used in many relevant applications, such as nanofertilizers.

Keywords: magnesium chloride; magnesiothermia; magnesium oxide nanoparticles; Periclase; Brucite; mono-nanocrystals; industrial solid waste; solar grade Si.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fluxograma circular para a sistemática de valorização de resíduos CPQvA.	34
Figura 2 - Átomo (a), célula unitária (b), cristalito (c), partícula (d), partícula monocristalina (e), partícula policristalina (f).....	39
Figura 3 - Etapas do método Sol-Gel de produção de nanomateriais.	44
Figura 4 - Fluxograma das principais etapas e parâmetros de síntese das nanopartículas de MgO.....	50
Figura 5 - a) Mistura do <i>P-sub</i> com água, mostrando insolubilidade; b) solução de <i>P-sub</i> obtida com adição de HCl 6 mol/L (25 ml/L da solução); c) solução após filtragem.....	52
Figura 6 - Etapas da síntese do nano-MgO.....	53
Figura 7 - Aglomeração de cristais macroscópicos de Mg(OH) ₂ formados na síntese com o precursor MgCl ₂ .6H ₂ O-com após lavagem e secagem quando não foi usado o banho de ultrassom na etapa de lavagem (testes preliminares).....	54
Figura 8 - Aparato utilizado para síntese dos nanomateriais.....	55
Figura 9 - Imagens do <i>P-com</i> e <i>P-sub</i>	63
Figura 10 - Difratogramas de raios X dos precursores <i>P-com</i> e <i>P-sub</i>	65
Figura 11 - Espectros FTIR do <i>P-com</i> e do <i>P-sub</i>	66
Figura 12 - Análises térmicas dos precursores <i>P-com</i> e <i>P-sub</i> (a) DSC e (b) TGA.....	68
Figura 13 - Análise dos precursores calcinados a várias temperaturas(a) DRX do <i>P-com</i> , (b) FTIR do <i>P-com</i> , (c) DRX do <i>P-sub</i> e (d) FTIR do <i>P-sub</i> . (* Bischofite - MgCl ₂ .6H ₂ O, syn, S Cristobalite high/SiO ₂ , + Magnesium Chloride Hydroxide Hydrate - Mg ₃ (OH) ₅ Cl ₃ .4H ₂ O e/ou Mg ₂ (OH) ₃ Cl ₃ .2H ₂ O, x Periclase – MgO).....	70
Figura 14 - Equipamento usado para a titulação simulando a primeira etapa da síntese dos nanomateriais.....	73
Figura 15 - Curva de potencial Zeta em função do pH, medida durante titulação potenciométrica simulando as variações que ocorrem durante a síntese dos nanomateriais a partir dos precursores a) <i>P-com</i> (curva em rosa) e do b) <i>P-sub</i> (curva em verde).....	74
Figura 16 - Termogramas DSC e TGA do <i>nano-Mg(OH)₂</i> -com sintetizado a 25°C.	76
Figura 17 - Espectros EDS do <i>MgO-sub</i> e MgO-com. O espectro <i>P-sub</i> é também apresentado para comparação.....	77
Figura 18 - Espectros FTIR do a) <i>Mg(OH)₂-com</i> e do <i>MgO-com</i> , b) <i>Mg(OH)₂-sub</i> e do <i>MgO-sub</i>	78

Figura 19 - DRX das amostras de a) $Mg(OH)_2-com$, b) $MgO-com$, c) $Mg(OH)_2-sub$ e d) $MgO-sub$ produzidas a 25, 50, 75 e 90°C.	80
Figura 20 - Fases identificadas através dos difratogramas de raios X das amostras produzidas com os dois precursores a) Brucita, $Mg(OH)_2$ e do b) Periclásio, MgO	81
Figura 21 - Micrografias eletrônicas de varredura por emissão de campo das (a) $nano-MgO-com$ e das (b) $nano-MgO-sub$ sintetizadas a 25°C e calcinadas a 500°C por 30 min.	85
Figura 22 - Micrografias eletrônicas de varredura por emissão de campo das (a) $nano-MgO-com$ e das (b) $nano-MgO-sub$ sintetizadas a 50°C e calcinadas a 500°C por 30 min.....	85
Figura 23 - Micrografias eletrônicas de varredura por emissão de campo das (a) $nano-MgO-com$ e das (b) $nano-MgO-sub$ sintetizadas a 75°C e calcinadas a 500°C por 30 min.....	86
Figura 24 - Micrografias eletrônicas de varredura por emissão de campo das(a) $nano-MgO-com$ e das (b) $nano-MgO-sub$ sintetizadas a 90°C e calcinadas a 500°C por 30 min..	86
Figura 25 - Micrografias eletrônicas de transmissão do $nano-MgO-com$ sintetizado a 25°C (a), 50°C (b), 75°C (c) e 90°C (d), e os respectivos padrões de difração de elétrons (SAED).89	
Figura 26 - Micrografias eletrônicas de transmissão do $nano-MgO-sub$ sintetizado a 25°C (a), 50°C (b), 75°C (c) e 90°C (d), e os respectivos padrões de difração de elétrons (SAED).90	
Figura 27 - Distribuição do tamanho de partículas obtidas através das imagens MET do pó $nano-MgO-com$ e do pó $nano-MgO-sub$ sintetizados a 25°C (a - b), 50°C (c - d), 75°C (e - f) e 90°C (g - h), respectivamente.	92
Figura 28 - Difratogramas de raios X das amostras do a) $nano-Mg(OH)_2-com$ e do b) $nano-MgO-com$ produzidas a 25, 50 e a 75°C a partir do $P-com$ a 0,2 mol/L obtidas após calcinação a 500°C.	99
Figura 29 - Difratogramas de raios X das amostras do a) $nano-Mg(OH)_2-com$ e do b) $nano-MgO-com$ produzidas a 25, 50 e a 75°C a partir do $P-com$ a 0,5 mol/L obtidas após calcinação a 500°C.	99
Figura 30 - Difratogramas de raios X das amostras do a) $nano-Mg(OH)_2-com$ e do b) $nano-MgO-com$ produzidas a 25, 50 e a 75°C a partir do $P-com$ a 0,8 mol/L obtidas após calcinação a 500°C.	99
Figura 31 - Influência dos parâmetros de síntese (temperatura e concentração) nos parâmetros de rede da Brucita, $nano-Mg(OH)_2$, produzida. a) parâmetro a, b) parâmetro c.	103
Figura 32 - Influência dos parâmetros de síntese (temperatura e concentração) no parâmetro de rede a do Periclásio, $nano-MgO$, obtido após calcinação a 500°C.....	104
Figura 33 - Influência dos parâmetros de síntese (temperatura e concentração) nos parâmetros de rede da Brucita, $nano-Mg(OH)_2$, produzida.	105

Figura 34 - Influência dos parâmetros de síntese (temperatura e concentração) no tamanho de cristalito do Periclásio, <i>nano-MgO</i> , produzido com a calcinação a 500°C.	106
Figura 35 - Influência dos parâmetros da primeira etapa de síntese (temperatura e concentração do precursor) no tamanho de cristalito do <i>nano-Mg(OH)₂-com</i>	108
Figura 36 - Influência dos parâmetros da primeira etapa de síntese (temperatura e concentração do precursor) no tamanho de cristalito do <i>nano-MgO-com</i>	109
Figura 37 - Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) do <i>nano-Mg(OH)₂-com</i> sintetizado a a) 25, b) 50 e a c) 75°C a partir do <i>P-com</i> a 0,2 mol/L e respectivos padrões de difração de elétrons (SAED).	111
Figura 38 - Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) do <i>nano-Mg(OH)₂-com</i> sintetizado a a) 25, b) 50 e a c) 75°C a partir do <i>P-com</i> a 0,5 mol/L e respectivos padrões de difração de elétrons (SAED).	112
Figura 39 - Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) do <i>nano-Mg(OH)₂-com</i> sintetizado a a) 25, b) 50 e a c) 75°C a partir do <i>P-com</i> a 0,8 mol/L e respectivos padrões de difração de elétrons (SAED).	113
Figura 40 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (FEG) do <i>nano-MgO-com</i> sintetizado a 25°C a partir do <i>P-com</i> a 0,8 mol/L.	114
Figura 41 - Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) do <i>nano-MgO-com</i> sintetizado a a) 25, b) 50 e a c) 75°C a partir do <i>P-com</i> a 0,2 mol/L e respectivos padrões de difração de elétrons (SAED).	116
Figura 42 - Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) do <i>nano-MgO-com</i> sintetizado a a) 25, b) 50 e a c) 75°C a partir do <i>P-com</i> a 0,5 mol/L e respectivos padrões de difração de elétrons (SAED).	117
Figura 43 - Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) do <i>nano-MgO-com</i> sintetizado a a) 25, b) 50 e a c) 75°C a partir do <i>P-com</i> a 0,8 mol/L e respectivos padrões de difração de elétrons (SAED).	118
Figura 44 - Distribuição do tamanho de partículas obtidas através das micrografias eletrônicas de transmissão do <i>nano-Mg(OH)₂-com</i> sintetizado a 25, 50 e a 75°C a partir do <i>P-com</i> a 0,2, 0,5 e 0,8 mol/L.	121
Figura 45 - Distribuição do tamanho de partículas obtidas através das micrografias eletrônicas de transmissão do <i>nano-MgO-com</i> sintetizado a a) 25, b) 50 e a c) 75°C a partir do <i>P-com</i> a 0,2, 0,5 e 0,8 mol/L, calcinado a 500°C por 30 minutos.	122
Figura 46 - Difratoogramas de raios X das amostras do <i>nano-Mg(OH)₂-com</i> produzidas a 50°C a partir do <i>P-com</i> a 0,5 mol/L. a) L com resquícios de NaCl residual da síntese e b) Lr com	

maior quantidade de NaCl residual, das amostras <i>nano-MgO-com</i> após calcinação a 500°C por 30 min: c) P com menor %NaCl; d) Pr com maior %NaCl. Imagem MET das amostras e) P; f) Pr.	124
Figura 47 - Imagens de MET e respectivos padrões de difração de elétrons usando o método SAED (a) da amostra U antes da calcinação e (b-e) das amostras Z calcinadas a 500°C por b) 30 min, c) 60 min, d) 90 min e e) 12 h.	127
Figura 48 - Imagens de MET e respectivos padrões de difração de elétrons usando o método SAED das amostras Z calcinadas a 1000°C por a) 30 min, b) 60 min, c) 90 min e d) 12 h. .	128
Figura 49 - Mecanismo proposto para a transição de forma durante a calcinação: a) Mg(OH) ₂ , b) MgO formado a 500 °C e c) MgO formado a 1000 °C.....	130
Figura 50 - Critérios para tomadas de medidas de partículas.....	130
Figura 51 - DTP a) da amostra original U; (b-e) das amostras calcinadas a 500°C (DTP1 _{500°C} e DTP2 _{500°C}) e (f-i) calcinadas a 1000°C (DTP2 _{1000°C}).	132
Figura 52 - Representação esquemática da transição das células unitárias durante a calcinação. São mostrados apenas os átomos de Mg ((a) em rosa, quando na estrutura hexagonal do hidróxido, e (b) em azul quando na estrutura cúbica do óxido).	134
Figura 53 - Difratogramas de raios X correspondentes às amostras Z produzidas por 30, 60, 90 min e 12h a 500°C e por 12h a 1000°C. No detalhe, o pico principal (200) do Periclásio.	135
Figura 54 - Imagens MET de alta resolução (HRTEM-MET 200 kV) da amostra Z _{12h1000°C} (sintetizada a 75 °C com <i>P-com</i> 0,8 mol/L e tratada termicamente a 1000°C por 12 horas).(a) Campo claro; (b) campo escuro; (c, d) identificação dos planos cristalinos a partir das imagens de transformada rápida de Fourier (FFT) obtidas a partir das imagens HRTEM (e, f).....	139
Figura 55 - Parâmetros de rede α_{DRX} e TC do <i>nano-MgO-com</i> sintetizado a diferentes condições (tempo e temperatura) de calcinação, em função do tratamento térmico, e α_{ICSD} para referência. Linha verde: calcinação a 500 °C por 0,5, 1,0, 1,5 e 12 horas; linha laranja: calcinação a 1000 °C por 12 horas.	141
Figura 56 - Resumo esquemático das rotas de síntese possíveis para a produção de nanopartículas monocristalinas de <i>nano-MgO-com</i> com formato cúbico bem definido.....	142
Figura 57 - Imagens de MET, padrões de difração SAED e DTPs das <i>nano-MgO-com-500°C</i> (a-c), <i>nano-MgO-sub-500°C</i> (d-f), <i>nano-MgO-com-1000°C</i> (g-i), e <i>nano-MgO-sub-1000°C</i> (j-l).	144
Figura 58 - DRX (pico 200) da fase Periclásio das (a), <i>nano-MgO-com-500°C</i> e das <i>nano-MgO-com-1000°C</i> , (b) <i>nano-MgO-sub-500°C</i> e das <i>nano-MgO-sub-1000°C</i>	145

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Esquema do processo que origina o resíduo e o foco de estudo dessa tese.	26
Quadro 2 - Questionamentos que compõem a sistemática CPQvA, de acordo com cada critério e seus respectivos pesos para cada questão relacionada para um resíduo sólido industrial (RSI).	35
Quadro 3 - Nomenclatura utilizada para tamanhos de partícula (TP) e de cristalito (TC), e parâmetros de célula unitária (a, b, c; d) de materiais em escala nanométrica.	38
Quadro 4 - Resumo esquemático das técnicas de produção de nanomateriais. Em destaque a rota sintética seguida neste trabalho.	46
Quadro 5 - Técnicas utilizadas para caracterização dos precursores e nanomateriais.	56
Quadro 6 - Questionamentos da sistemática CPQvA para o <i>P-sub</i> , definidos de acordo com cada critério e seus respectivos pesos.	61
Quadro 7 - Parâmetros da 1ª etapa de síntese: concentração molar do precursor e Temperatura de síntese.	72
Quadro 8 - Parâmetros da segunda etapa de síntese: Mg(OH) ₂ sintetizado com diferentes precursores e temperatura de calcinação de 500°C.	76
Quadro 9 - Parâmetros de síntese avaliados.	96
Quadro 10 - Parâmetros de síntese avaliados na segunda etapa da síntese.	125

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Valores atribuídos aos níveis de dificuldade para estabelecer respostas (R) aos questionamentos da sistemática CPQvA (q1 – q10).	62
Tabela 2 - Faixa de valores e escala qualitativa de dificuldades utilizada na definição do índice de criticidade (Ic) de valorização de resíduo sólido industrial.	62
Tabela 3 - Análise química (% em massa) por FRX do subproduto industrial <i>P-sub</i>	64
Tabela 4 - Grupos funcionais obtidos a partir das análises FTIR nos precursores <i>P-com</i> e <i>P-sub</i>	66
Tabela 5 - Temperaturas de pico e perdas de massa observadas nas regiões delimitadas nos termogramas da Figura 12.	68
Tabela 6 - Tamanhos de cristalito calculados e parâmetros de rede refinados pelo Método de Rietveld das fases Brucita (Mg(OH) ₂) e Periclásio (MgO) das amostras sintetizadas a partir do <i>P-com</i> e <i>P-sub</i> a 25°C, 50°C, 75° e 90 °C. Também estão apresentados as respectivas referências ICSD de cada fase e o GOF (goodness of fit) para cada refinamento.	83
Tabela 7 - Distâncias interplanares medidas para o <i>nano-MgO</i> sintetizado a 25 e 75°C, a partir dos padrões de difração de elétrons mostrados nas Figuras 25 e 26, em correspondência com a carta MgO (JCPDS 01-087-0651).	91
Tabela 8 - Parâmetros experimentais na 1ª e na 2ª etapas de síntese: variação da temperatura (25, 50 e 75°C), e da concentração de precursor <i>P-com</i> (0,2, 0,5 e 0,8 mol/L).	97
Tabela 9 - Parâmetros de célula (<i>a</i> , <i>c</i>) e tamanhos de cristalito (TC) das amostras de <i>nano-Mg(OH)_{2-com}</i> e de <i>nano-MgO-com</i> produzidas a 25, 50 e a 75°C a partir do <i>P-com</i> a 0,2, 0,5, 0,8 mol/L, calculados para os difratogramas das Figuras 28, 29 e 30, e respectivos gof (goodness of fit = qualidade do refinamento). As amostras <i>nano-MgO-com</i> foram calcinadas a 500°C.	101
Tabela 10 - Distâncias interplanares medidas para o <i>nano-MgO-com</i> sintetizado a 25, 50 e 75°C, relativas aos padrões de difração de elétrons mostrados nas Figuras 41, 42 e 43, em correspondência com a carta MgO (JCPDS 01-087-0651).	119
Tabela 11 - Valores de D50, D75 e pico do histograma (DTPmáx) em nm das amostras <i>nano-Mg(OH)_{2-com}</i> e <i>nano-MgO-com</i> , obtidos nas DTPs nas Figuras 44 e 45.	123
Tabela 12 - Parâmetros experimentais variados na 2ª etapa com duas temperaturas e quatro tempos de calcinação.	126

Tabela 13 - TCs calculados a partir dos difratogramas DRX (apresentados na Figura 53) e TPs medidos nas imagens MET (apresentadas nas Figuras 47 e 48) dos <i>nano-MgO</i> obtidos nas diferentes condições de tempo e temperatura de calcinação avaliados.	136
Tabela 14 - Distâncias interplanares dos <i>nano-MgO-com</i> obtidos nas diferentes condições de tempo e temperatura de calcinação (obtidas a partir dos padrões SAED apresentados nas Figura 47 e Figura 48), e parâmetro de rede a calculado a partir dos ds pela Equação 6 (a_{SAED}) e pelo Método de Rietveld (a_{DRX}) a partir dos respectivos difratogramas de RX mostrados na Figura 53, além do medido através de SAED/HRTEM (a_{FFT}), apresentado na Figura 54. Também estão apresentados ds e as das fases de referência do MgO (JCPDS 01-087-0651; ICSD 64928).	137
Tabela 15 - Parâmetros de rede a calculados pelo Método de Rietveld (a_{DRX}) a partir dos difratogramas de DRX dos <i>nano-MgO-com</i> obtidos nas diferentes condições de tempo e temperatura de calcinação (Figura 58).	146
Tabela 16 - Questionamentos, respostas e índice de criticidade para o critério C.	150
Tabela 17 - Questionamento, resposta e índice de criticidade para o critério P.	152
Tabela 18 - Questionamento, resposta e índice de criticidade para o critério Qv.	157
Tabela 19 - Questionamento, resposta e índice de criticidade para o critério A.	158
Tabela 20 - Respostas para os questionamentos que compõem a sistemática CPQvA de acordo com cada critério e seus respectivos pesos, somatório e índice de criticidade para o critério e total.	160
Tabela 21 - Valores comerciais dos materiais em estudo como precursores ou como produtos.	161
Tabela 22 - Custos de produção de 100 g de <i>nano-MgO</i> a partir do <i>P-sub</i> e do <i>P-com</i>	162

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A	Critério Aplicabilidade
<i>a, b, c</i>	Parâmetros de rede de uma célula unitária
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
BET	Área superficial específica Brunauer-Emmett-Teller
BJH	Volume e tamanho de poros Barrett-Joyner-Halenda
C	Critério Classificação
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CVD	Deposição de vapor químico
CPQvA	Classificação, Potencialidade, Quantidade/viabilidade e Aplicabilidade
<i>D</i>	Distância interplanar de uma estrutura cristalina
<i>d_{hkl}</i>	Distância interplanar correspondente aos planos <i>hkl</i>
DTP	Distribuição de Tamanhos de Partícula
DRX	Difração de raios X
DSC	Calorimetria diferencial de varredura (Differential scanning calorimetry)
EBSD	Difração de elétrons retro-espalhados
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
FWHM	<i>Full Width at Half Maximum</i> – largura à meia altura
FRX	Fluorescência de raios X
FTIR	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier
FEG	Microscopia eletrônica de varredura com canhão de elétrons por emissão de campo
GMP-RAM	Método para avaliação de risco de Planta Geneticamente Modificada (GMP)
<i>hkl</i>	Índices de Muller dos planos cristalográficos
HRTEM	MET de alta resolução (MET 200 KV)
HSP	High Score Plus – programa para computador para análises de DRX
<i>I_c</i>	índice de criticidade
ICDD	International Center for Diffraction Data
ICSD	Inorganic Crystal Structure Database
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
λ	Comprimento de onda
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
MR	Método de Rietveld
<i>Nano-Mg(OH)₂</i>	hidróxido de magnésio nanoparticulado
<i>Nano-MgO</i>	óxido de magnésio nanoparticulado
<i>nanoMg(OH)₂-xM</i>	hidróxido de magnésio produzido com <i>P-com</i> x mol/L
<i>nanoMgO-xM</i>	óxido de magnésio produzido com <i>P-com</i> x mol/L
NBR	Norma técnica brasileira
Θ	Ângulo de difração
P	Critério Potencialidade
<i>P-com</i>	Precursor comercial (p.a.) (cloreto de magnésio hexa-hidratado para análise)

PMMA	Polimetilmetacrilato
PNRS	Política Nacional de Resíduos Sólidos
<i>P-sub</i>	Precursor-sub (cloreto de magnésio hexa-hidratado subproduto da magnesioterapia)
Qn	Questionamentos sistêmicos
Qv	Critério Quantidade/Viabilidade
R_{hkl}	Separação entre os spots de SAED correspondente aos planos <i>hkl</i>
RDC	Resolução da Diretoria Colegiada
Rn	Respostas as questionamentos sistêmicos
RS	resíduos sólidos
RSI	resíduo sólido industrial
RSS	Resíduos de Serviços de Saúde
SAED	Difração de elétrons de área selecionada
FFT	Difração de elétrons obtida em MET 200 KV
TC	Tamanho de cristalito
TGA	Análise Termogravimétrica
TP	Tamanho de partícula
U.S.-FDA	U.S. Food and Drug Administration
ZP	Potencial Zeta

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	23
1.1	Objetivos	27
1.1.1	Objetivo geral	27
1.1.2	Objetivos específicos	27
1.2	Contribuições desta tese	28
1.3	Estrutura da tese	29
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	30
2.1	Sustentabilidade e Gestão Ambiental	30
2.2	Resíduo sólido industrial (subproduto)	32
2.3	Sistemática de valorização do RSI (CPQvA)	33
2.3.1	RSI - Cloreto de magnésio hexahidratado ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$)	36
2.4	Produto - Óxido de Magnésio (MgO)	36
2.5	Nanomateriais	37
2.5.1	<i>Nano-MgO</i> e suas aplicações	41
2.5.2	Mercado de <i>nano-MgO</i>	42
2.6	Métodos de síntese de nanomateriais	43
2.6.1	Método Sol-Gel	43
2.6.2	Métodos de síntese de <i>nano-MgO</i>	47
2.6.2.1	Obtenção de nano-MgO a partir do método Sol-Gel	48
3	MATERIAIS E MÉTODOS	49
3.1	Precursores	51
3.2	Reagentes	52
3.3	Síntese Sol-Gel	52
3.3.1	<i>Parâmetros</i> de síntese	55
3.4	Técnicas de caracterização	56
3.4.1	Caracterização química e física	57
3.4.1.1	Potencial zeta (ZP) da suspensão formada durante a síntese	57
3.4.1.2	Fluorescência de raios X (FRX)	57
3.4.1.3	Espectroscopia de infravermelho (FTIR)	57
3.4.2	Caracterização térmica	57
3.4.2.1	Calorimetria diferencial de varredura (DSC) e Termogravimetria (TGA)	57
3.4.3	Caracterização estrutural e microestrutural	58
3.4.3.1	Difração de raios X (DRX)	58
3.4.3.2	Microscopia eletrônica de varredura (FEG)	59
3.4.3.3	Microscopia eletrônica de transmissão (MET100) com Difração de elétrons de área selecionada (SAED) e Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (MET200) com Difração de elétrons por Fast Fourier Transform (FFT)	59
3.4.4	Classificação e análise da viabilidade de aplicação do resíduo	60
3.4.4.1	Sistemática de valorização CPQvA	60
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	63
4.1	Parte 1: Caracterização e Avaliação do resíduo sólido industrial	63
4.1.1	Caracterização dos Precursores <i>P-sub</i> e <i>P-com</i>	63
4.1.1.1	Análise FRX do precursor P-sub	64
4.1.1.2	Análises DRX dos precursores P-com e P-sub	64
4.1.1.3	Análises FTIR dos precursores P-com e P-sub	65
4.1.1.4	Análises DSC e TGA dos precursores P-com e P-sub	67
4.2	Parte 2: Síntese de <i>nano-MgO</i> a partir dos precursores <i>P-com</i> e <i>P-sub</i>	72
4.2.1	Variação de pH e potencial Zeta durante a síntese	73
4.2.2	Rendimento da síntese	75

4.2.3	Caracterização térmica - xerogel	75
4.2.3.1	Análises DSC e TGA do Mg(OH) ₂ -com sintetizado	75
4.2.4	Caracterização química – pós após a calcinação	77
4.2.4.1	Análise EDS MgO-com e MgO-sub sintetizados	77
4.2.4.2	Análises FTIR do xerogel Mg(OH) ₂ e do MgO.....	78
4.2.5	Caracterização estrutural e morfológica do xerogel e dos pós sintetizados	79
4.2.5.1	Análises DRX do Mg(OH) ₂ e do MgO	79
4.2.5.2	Análises FEG do MgO-com e do MgO-sub	84
4.2.5.3	Análises MET e SAED do nano-MgO-com e do nano-MgO-sub	87
4.3	Parte 3: Obtenção do <i>nano-Mg(OH)₂</i> - Estudo da influência da concentração do precursor e da temperatura na 1ª etapa da síntese	96
4.3.1	Caracterização estrutural e morfológica das amostras obtidas alterando os parâmetros da 1ª etapa da síntese	97
4.3.1.1	Análises DRX do nano-Mg(OH) ₂ -com e do nano-MgO-com.....	98
4.3.1.2	Análises MET e SAED do nano-Mg(OH) ₂ -com produzido variando os parâmetros da 1ª etapa da síntese	110
4.3.1.3	Análises FEG, MET e SAED dos nano-MgO-com obtido variando os parâmetros da 1ª etapa da síntese	114
4.4	Parte 4: Obtenção do <i>nano-MgO</i> - Estudo da influência do tempo e da temperatura na 2ª etapa da síntese	125
4.4.1	Caracterização morfológica e estrutural	126
4.4.1.1	Análises MET das nano-MgO-com obtidas variando os parâmetros da 2ª etapa da síntese	126
4.4.1.2	Análises SAED, FFT e DRX das nano-MgO obtidas nas diferentes condições da 2ª etapa de síntese	133
4.4.2	Calcinação das <i>nano-Mg(OH)₂-com</i> e <i>nano-Mg(OH)₂-sub</i> usando os melhores parâmetros previamente identificados para a 2ª etapa de síntese	143
4.5	Parte 5: Proposta de aplicação como nanofertilizante - Sistemática de valorização do RSI (CPQvA).....	147
4.5.1	Análise CPQvA – Subproduto	147
4.5.1.1	Critério C – Classificação	147
4.5.1.2	Critério P – Potencialidade	150
4.5.1.3	Critério Qv – Quantidade/viabilidade.....	152
4.5.1.4	Critério A – Aplicabilidade	157
4.5.2	Análise da Viabilidade econômica da obtenção de nano-MgO a partir do <i>P-sub</i> com o reagente NaOH	161
5	CONCLUSÕES	163
6	SUGESTÕES FUTUROS TRABALHOS	168
	REFERÊNCIAS	169
	ANEXO A – Carta JCPDS da fase cristalina Bischofita.....	187
	ANEXO B – Carta JCPDS da fase cristalina Brucita.....	189
	ANEXO C – Carta JCPDS da fase cristalina Periclásio.....	190
	APÊNDICE A – Reações químicas estequiométricas.....	191

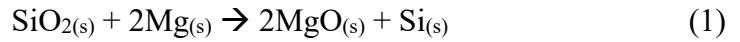
1 INTRODUÇÃO

O silício (do latim, sílex: pedra dura), descoberto por Jöns Jacob Berzelius, em 1823, é um dos mais abundantes elementos químicos da crosta terrestre, encontrado principalmente na forma de sílica e de silicatos. Entretanto, é no estado metálico que tem vários usos na indústria moderna, principalmente em ligas metálicas ferro-silício (cerca de 95% da produção mundial). Uma pequena parte da sua produção é destinada a produtos de alta tecnologia, como componentes microeletrônicos e dispositivos fotoelétricos, sendo necessário silício metálico de alta pureza, ou seja, com alto valor de mercado (ALMEIDA, 2016). O efeito fotoelétrico ou fotovoltaico foi demonstrado pela primeira vez pelo físico Alexandre Edmond Becquerel, em 1839. Em resumo, a absorção de luz gera uma diferença de potencial entre as regiões extremas de um semicondutor. Somente em 1883 Charles Fritts construiu as primeiras células fotovoltaicas, usando selênio recoberto por uma fina camada de ouro. Esse dispositivo apresentou eficiência de apenas 1%. As células atuais têm eficiência de pelo menos 15%. (VILLALVA, 2010). Estas têm sido desenvolvidas nas últimas décadas devido à crescente demanda de fontes alternativas de energia limpa. Baseiam-se na conversão da energia solar absorvida pelos painéis em energia elétrica, que pode ser armazenada e distribuída. Cerca de 90% dos painéis usados atualmente são de cristais de Si ultrapuro (99,9999%, grau solar), encontrado no mercado mundial por U\$ 28-500/kg (ALIBABA, 2017; BERNREUTER, 2021).

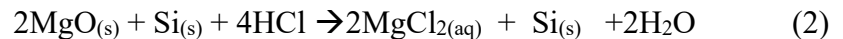
A radiação solar na superfície terrestre chega a 1.000 W/m^2 . A energia solar se bem aproveitada poderia suprir e superar toda a demanda mundial. Porém, apesar da durabilidade e praticidade dos painéis solares, o custo de produção e instalação, bem como a eficiência das células, ainda são obstáculos para tornar esta opção energética mais competitiva. No entanto, segundo o Balanço Energético Nacional (BEN 2021), a geração de energia solar no Brasil em 2020 atingiu 10,7 TWh, um aumento de 61,5% em relação ao ano anterior. Assim, a participação das fontes renováveis correspondeu a 84,8% da matriz elétrica em 2020. Dessa forma, a energia solar contribuiu para que a matriz de energia elétrica do Brasil apresentasse um maior grau de participação de fontes renováveis que o de outros países (MINISTERIO DE MINAS E ENERGIA, 2021).

Em 2019, foram produzidas cerca de 7000 mil toneladas de silício, sendo os maiores produtores a China, a Rússia, a Noruega e os EUA. Em quinto lugar, a produção do Brasil foi de 210 mil toneladas, apenas 3% do mercado mundial (U.S. GEOLOGICAL SURVEY, 2020).

A rota tradicional de obtenção do Si metálico grau metalúrgico (pureza de 98 a 99,5%) é a redução carbotérmica, que apresenta um elevado custo energético além de emitir grande quantidade de gases poluentes. Uma rota alternativa é a *redução magnesiotérmica*, baseada na Equação 1, que precisa de uma pequena energia de ativação e não produz resíduos tóxicos.



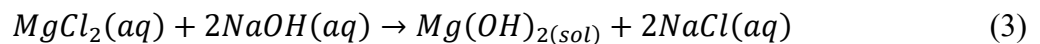
O Si metálico é obtido nessa rota misturado com o MgO e eventuais subprodutos da reação, dependendo da composição do SiO_2 utilizado, como Mg_2SiO_4 , CaO, (ALMEIDA, 2016). A separação do Si é feita por lixívia com ácido clorídrico (HCl) que dissolve o MgO, obtendo-se o cloreto de magnésio (MgCl_2) em solução aquosa, e o Si metálico, conforme a Equação 2 (SADIQUE, 2010). O Si pode então ser lavado e seco, atingindo elevado grau de pureza (99,9999%, grau solar), porém essa rota de síntese apresenta baixo rendimento (apenas 20% de Si).



O custo financeiro da redução magnesiotérmica do Si concentra-se no uso do Mg metálico de alta pureza (99.995%), cotado em lingotes US\$ 1.960,00-US\$ 2.060,00/tonelada métrica (ALIBABA, 2021), pois o SiO_2 é encontrado em abundância na natureza, sendo o Brasil um dos seus maiores produtores. Para compensar a baixa rentabilidade e viabilizar economicamente o processo, os produtos obtidos devem ter alto valor agregado: além do Si produzido ser de alto grau de pureza, o subproduto MgCl_2 poderia ser recuperado e transformado em outro produto de alto valor agregado. Por evaporação do solvente da solução resultante da lixívia (água), obtém-se um resíduo sólido em pó, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, que pode ser reaproveitado de várias maneiras, considerando-se que a reciclagem de um subproduto ou resíduo industrial tem grande importância do ponto de vista ambiental e econômico. De modo geral, transformar um determinado material em nanoestruturado ou nanoparticulado faz com que o seu valor comercial seja aumentado exponencialmente. Transformar o $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em um nanomaterial seria uma opção interessante para a valorização desse subproduto da obtenção do silício e para viabilizar economicamente o processo, além de minimizar o seu impacto ambiental.

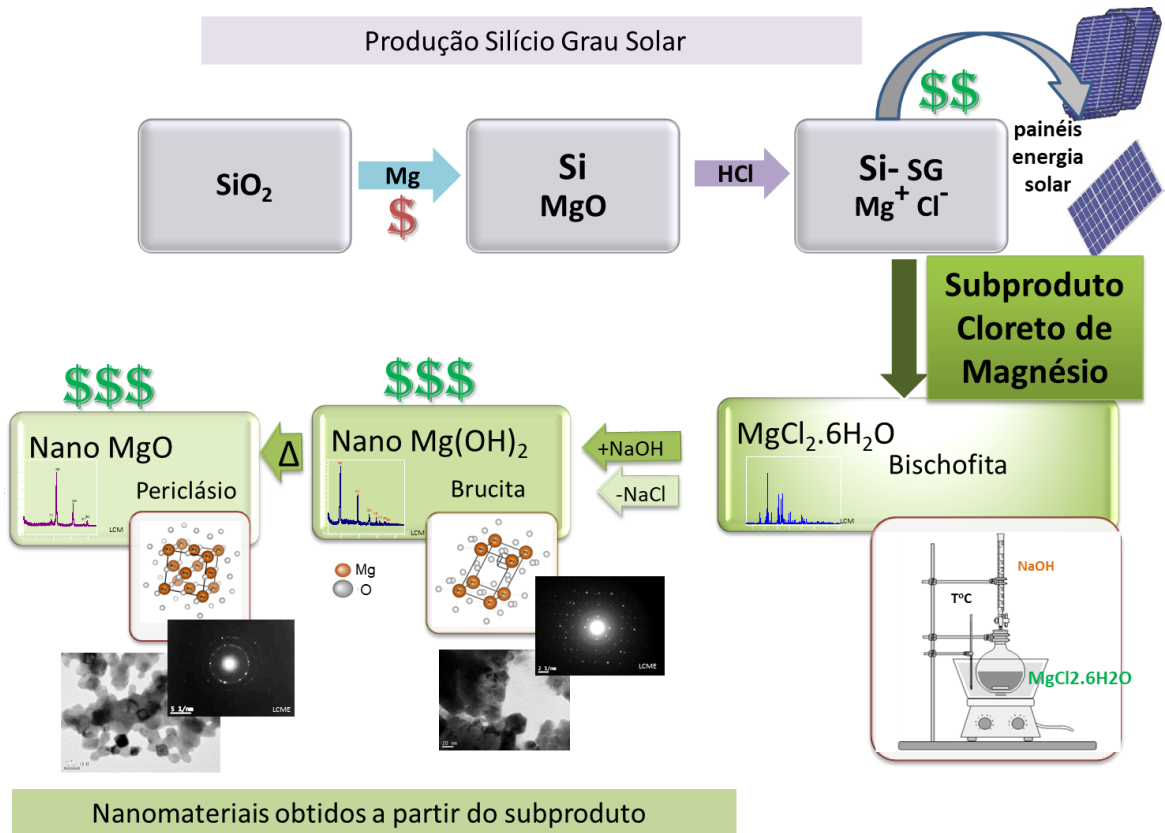
Nanomateriais estão sendo usados nos mais variados campos, desde agricultura e medicina à engenharia da computação. O estudo de suas propriedades potencializadas ou modificadas em relação aos correspondentes tradicionais, efeitos benéficos diretos e os possíveis danos colaterais tanto no corpo humano quanto no meio-ambiente tem se multiplicado desde o final do século passado. Os métodos de síntese dos materiais nanoparticulados também têm sido amplamente avaliados, buscando a maior produtividade, a melhor qualidade dos produtos e o menor custo de produção. Esses materiais têm sido comercializados a várias escalas de valores, de acordo com a sua natureza, o tamanho de partícula e o grau de pureza. Assim, usualmente, quanto menor o tamanho de partícula, maior o valor do produto.

O $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ reage facilmente com bases fortes, produzindo o hidróxido $Mg(OH)_2$, que precipita em meio aquoso. Esse composto pode ser isolado e, se calcinado, transforma-se no óxido correspondente, o MgO . As Equações 3 e 4 exemplificam as reações usando hidróxido de sódio ($NaOH$) como reagente. Poucos estudos têm sido publicados com o uso do precursor $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (WANG et al., 2007), e menos ainda com o reagente $NaOH$ (MAZURANIC et al., 1982; WAHAB et al., 2007).



Nesta tese será dado foco na síntese do *nano-MgO* e *nano-Mg(OH)₂* a partir do $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, subproduto da rota magnesiotérmica seguida por lixívia ácida, para obtenção do Si metálico grau solar. Será avaliado se este subproduto pode ser utilizado na síntese via rota Sol-Gel dos nanomateriais citados, e os resultados serão comparados com um produto comercial de grau p.a. (para análise). O Quadro 1 ilustra a origem do resíduo industrial utilizado, bem como o objetivo da obtenção de nanomateriais a partir do uso dele como matéria-prima.

Quadro 1 - Esquema do processo que origina o resíduo e o foco de estudo dessa tese.



(AUTORA, 2021)

Dessa forma, completa-se um ciclo ambientalmente eficiente, no qual a produção de células fotovoltaicas para uso de energia limpa produz um resíduo que pode ser totalmente reaproveitado na produção de nanomateriais com alto valor agregado e com grande potencialidade de uso em vários setores relevantes, inclusive na agricultura, como nanofertilizantes. O outro resíduo gerado, o NaCl, pode também ser recuperado e utilizado. No caso dos nanofertilizantes à base de MgO, tem-se também o efeito positivo na sustentabilidade agrícola, pois, além da sua composição química não prejudicial ao meio ambiente, eles são mais eficientes, permitindo a utilização de menores quantidades, gerando economia e facilidade de manejo ao agricultor.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

Sintetizar nanopartículas de hidróxido de magnésio (Mg(OH)_2) e óxido de magnésio (MgO) pelo método Sol-Gel, a partir do cloreto de magnésio hexa-hidratado ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), subproduto da produção de silício grau solar por magnesioterapia.

1.1.2 Objetivos específicos

- a) Caracterizar o resíduo sólido industrial, subproduto da reação magnesiotérmica de produção do silício grau solar a partir de quartzo.
- b) Sintetizar *nano-MgO* e *nano-Mg(OH)₂* através da rota Sol-Gel a partir de precursor comercial $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ p.a.;
- c) Sintetizar *nano-MgO* e *nano-Mg(OH)₂*, através das mesmas condições de síntese, a partir do precursor $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, subproduto da magnesioterapia;
- d) Avaliar as melhores condições de síntese desses nanomateriais;
- e) Avaliar a influência do precursor no tamanho e no formato das nanopartículas produzidas;
- f) Na área de reciclagem de resíduos industriais, sugerir um método de síntese rápido, eficaz, econômico e com geração de menor impacto ambiental, utilizando o resíduo em estudo como precursor.
- g) Avaliar a influência das condições da primeira etapa de síntese (temperatura e concentração do precursor) no tamanho e no formato das *nano-Mg(OH)₂* e das *nano-MgO* produzidas na primeira e na segunda etapas, respectivamente;
- h) Avaliar a influência do tempo e da temperatura de calcinação no tamanho e no formato das partículas *nano-MgO* produzidas na segunda etapa da síntese;
- i) Avaliar o mecanismo de transformação de fases em função do tratamento térmico empregado na etapa de calcinação.

- j) Avaliar a viabilidade econômica da produção de nanomateriais a partir do resíduo sólido industrial em questão.
- k) No âmbito da produção de silício grau solar, contribuir para viabilizar economicamente o processo magnesiotérmico, indicando uma aplicação e agregando valor ao subproduto da reação.
- l) Preliminarmente, avaliar o potencial de valorização do resíduo sólido industrial como precursor para a produção de nano-MgO a ser usado como nanofertilizante.

1.2 CONTRIBUIÇÕES DESTA TESE

A contribuição inédita e principal desta tese de doutorado é a produção de nanomaterias ($\text{Mg}(\text{OH})_2$ e MgO) a partir de um resíduo sólido industrial formado pela reação magnesiotérmica de produção do silício grau solar. Nanomateriais já foram produzidos a partir do composto cloreto de magnésio, mas não a partir de um resíduo especificamente proveniente da produção de silício grau solar para células fotovoltaicas.

Dessa forma, este trabalho apresenta uma importante contribuição nos âmbitos científico, econômico e ambiental, pois viabiliza a produção de silício metálico para a produção de painéis fotovoltaicos, de forma a incentivar a produção desses painéis solares no Brasil e diminuir o custo da instalação de usinas solares, uma forma de energia limpa e renovável em crescimento. Além disso, esse trabalho apresenta uma maneira rápida, eficaz e de baixo custo de reciclagem de um resíduo sólido industrial, transformando-o num novo material de alto valor agregado, sem a geração de resíduos de tratamentos complexos e nocivos ao meio ambiente.

Uma das aplicações do novo material produzido neste trabalho, o nano-MgO, é o uso como nanofertilizante que, por sua vez, traz novas vantagens econômicas e ambientais devido à maior eficiência e ao menor volume de material necessário e, portanto, economia nos seus custos de logística e de aplicação.

1.3 ESTRUTURA DA TESE

Esta tese de doutorado está organizada da seguinte forma:

Capítulo 1: capítulo introdutório (corrente), apresentando também os objetivos.

Capítulo 2: apresenta uma revisão bibliográfica sobre os principais tópicos estudados, sejam eles gerais ou específicos:

Tópicos gerais: resíduos sólidos industriais e materiais nanoparticulados, envolvendo técnicas de produção e de caracterização química, térmica e morfológica;

Tópicos específicos: cloreto de magnésio (resíduo industrial objeto deste trabalho); hidróxido e óxido de magnésio (nanomateriais produzidos a partir do resíduo em estudo) e suas aplicações.

Capítulo 3: apresenta os materiais e os métodos empregados nesse trabalho.

Capítulo 4: apresenta os resultados e discussões subdivididos em:

Parte 1, que apresenta a caracterização e a avaliação do resíduo que é o objeto de estudo desta tese, comparando-o com o produto comercial equivalente;

Parte 2, mostrando os resultados da produção dos nanomateriais pelo método Sol-Gel usando como precursores o resíduo estudado e o produto comercial equivalente. Os produtos obtidos a partir de ambos foram comparados em relação à sua morfologia e à sua estrutura cristalina.

Parte 3, na qual foram avaliados com mais detalhe os parâmetros de síntese dos nanomateriais: três temperaturas e três concentrações do precursor comercial, considerando como resposta a distribuição do tamanho das partículas e o tamanho de cristalito. Foi usado apenas o precursor comercial, e os nanomateriais foram secos em temperatura e tempo controlado.

Parte 4, que apresenta um estudo da transformação das fases cristalinas durante a calcinação, avaliando morfologia e cinética.

Parte 5: apresenta uma proposta de aplicação dos nanomateriais sintetizados.

Capítulo 5: resume as conclusões referentes aos resultados obtidos.

Capítulo 6: relaciona algumas sugestões para trabalhos futuros.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 SUSTENTABILIDADE E GESTÃO AMBIENTAL

Nas últimas décadas, os recursos naturais têm sido consumidos de maneira intensa, gerando na maioria dos casos grande volume de resíduos dos mais variados tipos. Ao mesmo tempo, tem aumentado a conscientização da necessidade de preservação do meio ambiente para as gerações futuras, sem abrir mão dos benefícios que o progresso nos tem trazido. Deve ser considerada também a extração dos bens naturais de maneira correta e controlada, minimizando os riscos ao meio ambiente, aos animais e ao homem. Casos recentes de desastres ambientais devido à má contenção dos resíduos de mineração no Brasil ficaram conhecidos no mundo todo, vitimando natureza, animais e pessoas (ESTADO DE MINAS, 2019; CÂMPERA, 2019). Nesse sentido, a reciclagem ou reutilização de produtos nocivos ao meio ambiente quando descartados, e a utilização de subprodutos ou resíduos industriais, (nocivos ou não) como matérias-primas em outros processos, são linhas de pesquisa que são suma importância. Inúmeros estudos têm sido conduzidos sobre esse tema, no Brasil e no mundo. Apesar da maioria ainda não ter sido posta em prática, já existe a conscientização e um caminho delineado para um futuro sustentável.

Ao conjunto de atividades econômicas, políticas, culturais e sociais que visam utilizar de maneira racional os recursos naturais, visando o desenvolvimento sustentável chama-se Gestão Ambiental. Esta deve atender as normativas vigentes como também as legislações municipais e estaduais.

No Brasil, temos a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS) instituída na última década (2010) que estabelece as diretrizes para potencializar a reciclagem e a valorização de resíduos, bem como a gestão adequada dos rejeitos de acordo com sua origem, suas características físicas e químicas, e com os potenciais riscos à saúde pública e ao meio ambiente, definindo o manuseio e a destinação final adequada.

Quando os resíduos provenientes de diversas atividades ou processos são líquidos, esses são chamados **efluentes**, e são regulamentados pela Resolução N° 430, de 13 de maio de 2011 do Conselho Nacional do Meio Ambiente, vinculado ao Ministério Do Meio Ambiente (CONAMA - N.430/ 2011).

Segundo a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT, NBR 10.004 RDC n°222/2004), **resíduos sólidos (RS)** podem ser quaisquer resíduos nos estados sólido e semi-sólido, que resultam de atividades de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial,

agrícola, de serviços e de varrição. A ABNT classifica os resíduos quanto à periculosidade, isto é, pelos riscos potenciais ao meio ambiente e à saúde, como também em função da sua natureza e origem:

Classe I - Resíduos Perigosos: São os resíduos que apresentam ao menos uma das seguintes propriedades: inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade ou patogenicidade. Podem ser de fontes não específicas ou de fontes específicas (Anexos A e B, respectivamente).

Classe II A - Não Perigosos e Não Inertes: São resíduos que apresentam ao menos uma das seguintes propriedades: combustibilidade, biodegradabilidade ou solubilidade em água de seus componentes a concentrações superiores aos padrões de potabilidade da água.

Classe II B - Não Perigosos e Inertes: Resíduos que submetidos a um contato estático ou dinâmico com água, não tenham nenhum de seus componentes solubilizados a concentrações superiores aos padrões de potabilidade de água.

Atualmente é a Política Nacional de Resíduos Sólidos, PNRS, conhecida como lei 12.305/2010, que regulamenta a gestão dos resíduos sólidos.

Há várias maneiras de classificar um resíduo, uma muito importante que pode ajudar na sua gestão é a classificação relacionada com a sua origem. Esta classificação é subdividida em duas classes:

Resíduos Sólidos Urbanos (RSU):

- resíduos domiciliares;
- resíduos de limpeza urbana;
- resíduos de estabelecimentos comerciais e prestadores de serviços;
- resíduos dos serviços públicos de saneamento básico;

Resíduos Sólidos Industriais: (RSI);

- resíduos de serviços de saúde;
- resíduos da construção civil;
- resíduos agrossilvopastoris;
- resíduos de serviços de transportes;
- resíduos de mineração.

A resolução RDC N°. 222, de 28 de março de 2018 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária, ANVISA, regulamenta as boas práticas de Gerenciamento dos Resíduos de Serviços de Saúde, RSS. A ANVISA classifica os resíduos em cinco classes: A (infectantes); B (químicos); C (radioativos); D (comum) e E (perfurocortantes) (ANVISA, RDC n°222/2018).

A PNRS (2010) estabelece, dentre outras, as seguintes definições aqui reproduzidas:

“Resíduos sólidos: material, substância, objeto ou bem descartado resultante de atividades humanas em sociedade, a cuja destinação final se procede, se propõe proceder ou se está obrigado a proceder, nos estados sólido ou semissólido, bem como gases contidos em recipientes e líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou em corpos d’água, ou exijam para isso soluções técnica ou economicamente inviáveis em face da melhor tecnologia disponível;

Reutilização: processo de aproveitamento dos resíduos sólidos sem sua transformação biológica, física ou físico-química, observadas as condições e os padrões estabelecidos pelos órgãos competentes;

Reciclagem: processo de transformação dos resíduos sólidos que envolve a alteração de suas propriedades físicas, físico-químicas ou biológicas, com vistas à transformação em insumos ou novos produtos, observadas as condições e os padrões estabelecidos pelos órgãos competentes;

Rejeitos: resíduos sólidos que, depois de esgotadas todas as possibilidades de tratamento e recuperação por processos tecnológicos disponíveis e economicamente viáveis, não apresentem outra possibilidade que não a disposição final ambientalmente adequada.”

Um resíduo urbano ou industrial passa a ser considerado como rejeito quando não há nenhum potencial de reutilização na mesma cadeia produtiva, ou introdução em outro processo com ou sem tratamento químico ou físico. Em outras palavras, os resíduos podem ser incinerados, reciclados ou passar por outras formas de tratamento antes da disposição final, ou seja, somente o que não pode ser reaproveitado deve ser destinado para os aterros sanitários.

No Brasil há normas que determinam quais locais são adequados para destinação ambientalmente apropriada para cada tipo de resíduo, estabelecendo critérios para projeto, construção, implantação e operação.

- ABNT NBR 10157/1987 – Aterros de **resíduos perigosos**
- ABNT NBR 13896/1997 – Aterros de **resíduos não perigosos** classe IIA e IIB.

2.2 RESÍDUO SÓLIDO INDUSTRIAL (SUBPRODUTO)

Antes de definir o destino de um resíduo sólido industrial (RSI), é necessário um estudo minucioso, envolvendo análise química, morfológica, toxicidade, reatividade, possíveis aplicações e viabilidade econômica.

Com base nas propriedades químicas e físicas do resíduo em questão devem ser desenvolvidas estratégias de gestão e gerenciamento do mesmo, sob a premissa do desenvolvimento sustentável, envolvendo as etapas ambientalmente adequadas de coleta, transporte, transbordo, reutilização, reciclagem, tratamento dos resíduos sólidos e disposição final ambientalmente adequada dos rejeitos.

No âmbito acadêmico, na maioria das vezes com apoio das indústrias geradoras, inúmeras pesquisas tem sido desenvolvidas focando em gerenciamento, contenção, inertização e/ou reaproveitamento de RSI. Resíduos como cinzas de casca de arroz, conchas de frutos do mar, cinzas leves e pesadas de carvão mineral provenientes de usinas termelétricas, cascas cerâmicas usadas em indústrias de fundição, mosto de uva da fabricação do vinho, podem ser utilizados como substitutos da matéria-prima na indústria cimentícia, de revestimentos cerâmicos, de vidro e de vitrocerâmicos, entre outros (DELLA et al., 2001; 2002; 2003; 2005 e 2006; DE OLIVEIRA et al., 2018; SANTA, 2013; 2016; 2017; 2019).

Nesse sentido, foi desenvolvido por pesquisadores desse departamento um guia sistêmico para avaliação e valorização dos RSIs, baseado nos critérios de Classificação, Potencialidade, Quantidade/viabilidade e Aplicabilidade (CPQvA), respaldado nas diretrizes aconselhadas pelos órgãos governamentais citados anteriormente, e detalhado a seguir (OLIVEIRA, 2017).

2.3 SISTEMÁTICA DE VALORIZAÇÃO DO RSI (CPQVA)

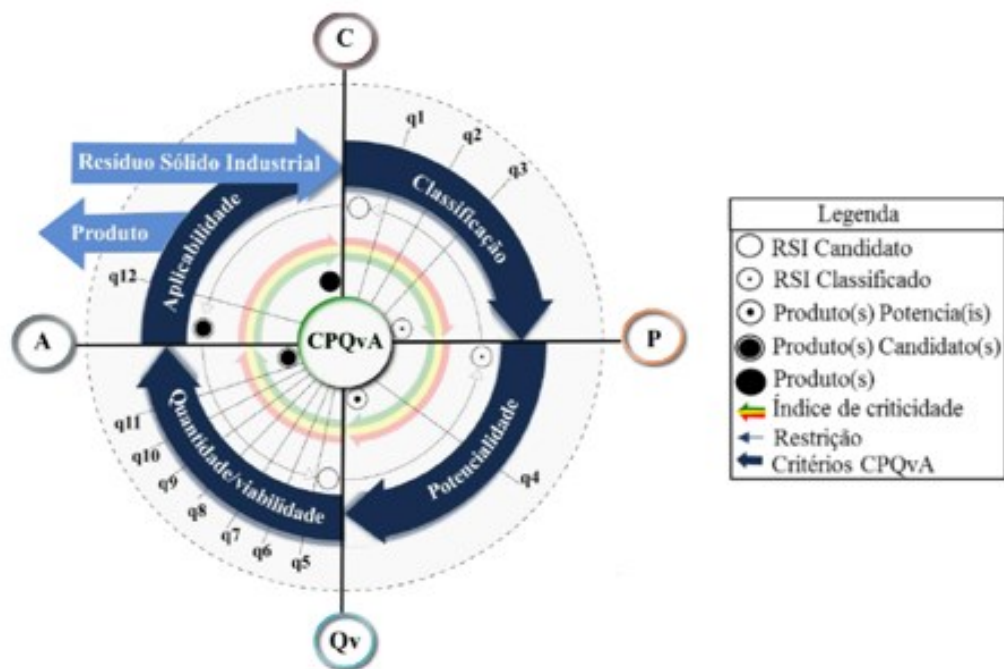
O modelo atual de consumo dos recursos naturais vem se tornando insustentável, uma vez que globalmente foram gerados entre 7 a 10 bilhões de toneladas de resíduos sólidos em 2010, compreendendo resíduos das residências, comércio, indústria e construção. Assim, estratégias de gestão mais sustentável e integrada de recursos e resíduos, foram propostas ao longo dos anos visando uma economia circular, aliando o reaproveitamento e a reciclagem dos resíduos sólidos, para que estes possam ser valorizados como matéria-prima e incorporados novamente ao processamento (Wilson & Velis, 2015).

Dentro desse contexto, alguns critérios para valorização foram definidos dentro de uma sistemática de valorização de resíduos sólidos. Essa sistemática, definida por Raupp-Pereira (2006), está fundamentada nos critérios de Classificação, Potencialidade, Quantidade/viabilidade e Aplicabilidade (CPQvA), e consiste em um guia sistêmico para tomada de decisão, a fim de conectar a potencialidade de um resíduo sólido industrial (RSI)

com a viabilidade tecnológica e ambiental de aplicação do mesmo como matéria-prima alternativa para fabricação de um novo produto (RAUPP-PEREIRA, 2006).

Segundo Oliveira (2017), para se alcançar a valorização de resíduos, deve-se avaliar sequencialmente cada um dos critérios apresentados, conforme fluxograma circular do CPQvA, na Figura 1 (seta azul escuro no sentido horário indica sequência/fluxo). A sequência exemplifica a interação entre cada um dos critérios, como processos distintos, onde a saída de um critério configura a entrada para o critério subsequente (OLIVEIRA, 2017).

Figura 1 - Fluxograma circular para a sistemática de valorização de resíduos CPQvA.



(Adaptado de OLIVEIRA, 2017)

Além disso, os critérios sistemáticos CPQvA são avaliados com relação ao índice de criticidade (I_c), isto é, quanto ao nível de dificuldade encontrado para valorizar um resíduo, e/ou deste se estabelecer como matéria-prima alternativa ou produto viável. O I_c pode ser determinado pela razão entre o somatório do produto de uma série de questionamentos (q_n) e respostas (R_n), pelo somatório dos questionamentos, de acordo com a Equação (5) :

$$I_c = \frac{\sum(q_n \times R_n)}{\sum q} \quad (5)$$

É fundamental esclarecer que os questionamentos devem provocar a reflexão do decisor quanto à ação a ser tomada (julgamento qualitativo). Assim, as respostas podem divergir conforme a preferência do decisor, e, quanto ao nível de dificuldade em estabelecer a valorização. Portanto, o Ic (Índice de criticidade) pode assumir, para um mesmo resíduo, resultados distintos de acordo com as respostas do decisor.

Quadro 2 - Questionamentos que compõem a sistemática CPQvA, de acordo com cada critério e seus respectivos pesos para cada questão relacionada para um resíduo sólido industrial (RSI).

Critério	Questionamentos (q)		Peso
C	q1	Há legislação que restrinja a valorização do RSI?	10
	q2	Qual a dificuldade em estabelecer uma amostra representativa do RSI?	10
	q3	Qual a classe ambiental – legislativa do RSI?	10
	(Σ qC) Somatório das questões do critério Classificação		30
P	q4	A composição do RSI classificado restringe a potencialidade das aplicações?	10
	(Σ qP) Somatório questões do critério Potencialidade		10
Qv	q5	A variabilidade composicional compromete possíveis produto(s) potencial (is)?	10
	q6	Há algum elemento que configure limite de tolerância no produto(s) potencia(is)?	10
	q7	Há legislação que regulamenta o produto(s) ou restrinja o uso do RSI?	10
	q8	A quantidade de produção do RSI atende a necessidade do produto(s) candidato(s)?	10
	q9	Há mercado consumidor para a valorização do RSI conforme o produto(s) candidato(s)?	10
	(Σ qQv) Somatório das questões do critério Quantidade/viabilidade		50
A	q10	O desempenho do produto(s) atende as exigências de mercado?	10
	(Σ qA) Somatório das questões do critério: Aplicabilidade		10
CPQvA	(Σ CPQvA) Somatório das questões do critério CPQvA		100

(Adaptado de OLIVEIRA, 2017)

2.3.1 RSI - Cloreto de magnésio hexahidratado ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)

A produção do Si grau solar gera uma solução de cloreto de magnésio, definida inicialmente, portanto, como um efluente. No entanto, esse efluente recebe tratamento na sua origem, por evaporação do solvente, produzindo um sólido em pó, um RSI. Desta forma, o RSI objeto desse estudo, cuja caracterização está apresentada no Capítulo 4, seção 4.1, é o cloreto de magnésio hexahidratado, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, um pó cristalino branco e higroscópico (ENDMEMO, 2020).

Na sua forma comercial ou para análise (p.a.) o $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ é conhecido e consumido pela população em geral como suplemento alimentar, o que sugere baixa toxicidade se administrado em doses adequadas (DEAN, 2017). De fato, trabalhos acadêmicos científicos sobre a ingestão desse composto corroboram alguns dos seus benefícios, como redução da pressão arterial, diminuição de riscos de doenças cardiovasculares associadas com diabetes do tipo 2. Porém, a superdosagem pode trazer uma série de problemas como queda brusca da pressão arterial e alterações na função renal. (GUERRERO-ROMERO, RODRÍGUEZ-MORÁN, 2009; VERMA, GARG, 2017). O registro na ANVISA refere-se somente ao uso como laxante suave, e é contraindicado em pacientes com insuficiência renal severa. (ANVISA, 2006). O U.S. Food and Drug Administration classifica esse composto como droga para consumo humano (U.S.-FDA-21CFR184.1426, 2019)

Apesar de poder ser ingerido sem muitos efeitos colaterais negativos, segundo a norma ABNT NBR 10.004/2004, o $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, é classificado como resíduo não-perigoso classe II A-não-inerte, devido à fácil solubilização em água e etanol.

2.4 PRODUTO - ÓXIDO DE MAGNÉSIO (MGO)

O Mg é o sexto elemento mais abundante na crosta terrestre. É um metal alcalino terroso encontrado na composição de muitos minerais, sendo os mais importantes: a dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), a magnesita (MgCO_3), e a biotita ($\text{K}(\text{Mg,Fe})_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{F,OH})_2$).

Na agricultura, é um importante macronutriente secundário. É um constituinte importante da molécula de clorofila, e um ativador de várias reações enzimáticas. Assim, tem grande importância na fotossíntese e também influi no metabolismo dos hidratos de carbono, pois sua falta inibe a fixação do CO_2 . Contribui também para o metabolismo do nitrogênio e

contribui para a absorção de fósforo. Ao contrário do que acontece com o Ca, os solos brasileiros não apresentam a quantidade de Mg necessária para as plantas, sendo necessária sua adição na forma de fertilizantes. Sua deficiência, que altera vários processos bioquímicos, aparece inicialmente num amarelamento nas nervuras das folhas mais velhas (DRAYCOTT et al., 1972; 1975; 1998; BOLTON, 1973; MATIELLO, 1991; 2004; 2005; EFFEGEN et al., 2008, MOREIRA et al., 2013; OPFERGELT et al., 2014; PEIXOTO, 2014). Os fertilizantes à base de magnésio são frequentemente calcários dolomíticos, $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, usados para a correção do pH do solo, mas também podem ser utilizados o sulfato de magnésio, MgSO_4 , o silicato de magnésio, MgSiO_3 , o óxido de magnésio, MgO e a magnesita, MgCO_3 , entre outros (REZENDE, 2001). Tanto os procedimentos tradicionais quanto os atuais aplicam o óxido de magnésio, MgO , e demais fertilizantes diretamente no solo. Essas técnicas não são eficientes, pois os óxidos, na presença de água, acabam se aglomerando e formando macroestruturas de Mg que, por seu tamanho, acabam prejudicando os processos de absorção pelas estruturas celulares das plantas.

O MgO também é utilizado para as mais variadas aplicações: retardante de chama para a indústria química e de plásticos, agente desidratante em alta temperatura, materiais cerâmicos de alta qualidade, indústria eletrônica, refratários, agente antiestático e inibidor de corrosão, e muitas outras (KUMAR et al.; 2007; GANGULY et al., 2011; MIRZAEI, DAVOODNIA, 2012; DEMIRCI et al., 2015; DHAL et al., 2015).

2.5 NANOMATERIAIS

O conceito de nanomateriais foi introduzido por Richard P. Feynman em sua palestra para a Sociedade Americana de Física, Pasadena, em 1959, “There’s Plenty of Room at the Bottom” (DREXLER, 1987). Porém, somente em meados da década de 1980, surgiu a nova classe de materiais chamada de nanométricos, caracterizados por ter os diâmetros ou pelo menos uma de suas dimensões menores que 100 nm. Quando as dimensões do material ficam entre 100 e 1000 nm (1000 nm = 1 μm), eles são chamados submicrométricos (GLEITER, 2000; TJONG; CHEN, 2004).

A terminologia utilizada neste trabalho, resumida no Quadro 3 e ilustrada na Figura 2, está descrita abaixo. Os átomos são encontrados como elementos químicos puros ou formando moléculas de compostos químicos. Uma determinada quantidade (multiplicidade Z) dessas moléculas ou dos átomos de um elemento químico puro podem apresentar uma organização espacial tridimensional denominada célula unitária (Figura 2 (b)), pertencente a um dos sete

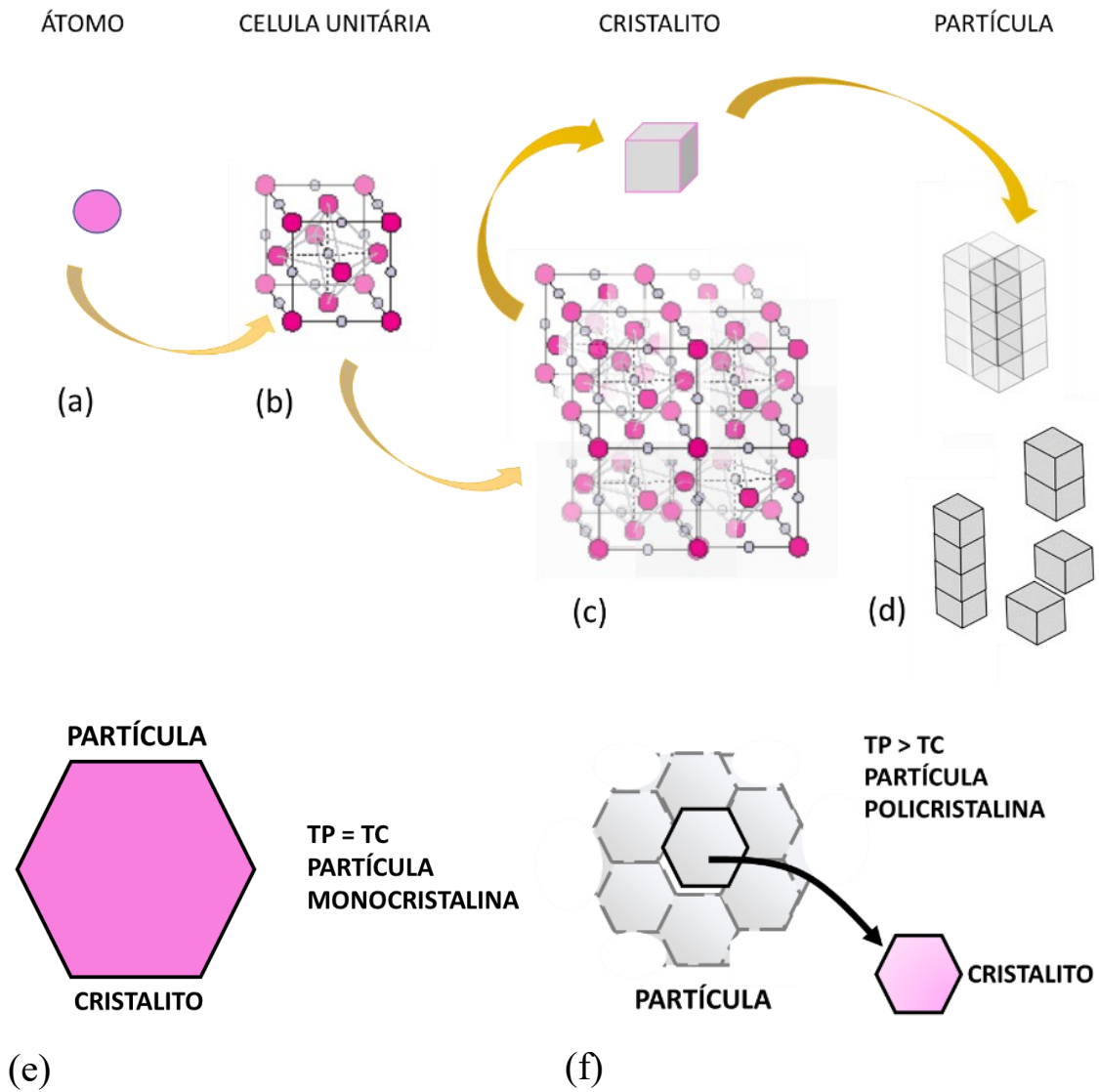
sistemas cristalinos. Estruturalmente, um material cristalino é composto por células unitárias que, juntas e organizadas numa mesma orientação espacial a longo alcance, formam um cristalito (Figura 2 (c)). Quando essa organização das células unitárias é pequena ou de muito curto alcance, diz-se que o material é amorfo (CULITTY, 2001).

Quando um cristalito é nanométrico ($TC \leq 100$ nm), o material é chamado nanoestruturado. Um ou mais cristalitos formam uma partícula (Figura 2 (d)). Um material é chamado nanoparticulado quando as suas partículas são nanométricas ($TP \leq 100$ nm). Uma partícula pode ser constituída de um ou vários cristalitos com orientações diferentes. Se um cristalito é do mesmo tamanho que a partícula ($TC=TP$), esta é chamada monocristalina (Figura 2 (e)), mesmo que a partícula não seja nanométrica. No entanto, quando o cristalito é menor que a partícula ($TC < TP$), ou seja, a partícula é composta por mais de um cristalito, esta é chamada policristalina (Figura 2 (f)) (GUINIER, 1994).

Quadro 3 - Nomenclatura utilizada para tamanhos de partícula (TP) e de cristalito (TC), e parâmetros de célula unitária (a, b, c; d) de materiais em escala nanométrica.

Terminologia	Técnica avaliação	Nomenclatura	Unidade medida	Correlação
Submicrométrico	MEV, FEG			>100 nm e ≤ 1 μ m
Nanométrico	MET		nm	≤ 100 nm
Nanoparticulados	MET	TP		$TP \geq TC$
Nanoestruturado	DRX	TC		$TP = TC$
Monocristalino				$TP = TC$
Célula unitária	DRX, SAED	a, b, c	Å	$TC \gg a, b, c$
Distância planos	DRX, SAED	d		$d \leq a, b, c$

Figura 2 - Átomo (a), célula unitária (b), cristalito (c), partícula (d), partícula monocristalina (e), partícula policristalina (f).



Os materiais nanoestruturados e/ou nanoparticulados podem apresentar mudanças significativas nas suas propriedades mecânicas e físicas em relação aos similares convencionais. De uma maneira geral, as numerosas interfaces existentes nos materiais nanoestruturados fornecem uma elevada densidade de caminhos curtos de difusão e a difusividade atômica pode ser até 20 ordens de grandeza maior do que em microcristais com mesma composição química, o que pode explicar as diferenças nas suas propriedades em relação aos materiais similares convencionais. Além disso, materiais nanoparticulados tem suas propriedades potencializadas devido provavelmente à sua enorme área superficial (TJONG; CHEN, 2004).

A descoberta do enorme potencial técnico e econômico dos materiais nanocristalinos e nanoparticulados levou o setor industrial e a comunidade científica a investir no seu desenvolvimento (SURYANARAYANA, 2001). A síntese desses materiais e o controle das suas propriedades representam o início de uma nova era científica (GLEITER, 2000), e um grande número de trabalhos tem sido dedicado ao desenvolvimento de técnicas de síntese e produção de materiais nanoestruturados e nanoparticulados de forma a permitir o desenvolvimento de tecnologias economicamente viáveis para a sua produção (DE LIMA et al., 2002; KUMAR et al., 2003; ZHANG, 2004; PRATES et. al., 2015). Os nanomateriais de maior interesse industrial são os sintetizados em baixa temperatura e que podem ser produzidos por diversos processos: solidificação rápida, deposição por plasma, deposição por feixe molecular epitaxial, deposição por sputtering, métodos químicos, dentre outros (GLEITER, 2000).

Nanomateriais estão sendo usados em vários campos como biologia, física, química, cosméticos, componentes óticos, engenharia da computação, polímeros, fármacos, toxicologia, catálise, medicina, odontologia e agricultura. Como exemplo, no campo da agricultura, a nanotecnologia aplicada tem se mostrado potencialmente eficaz. Quando o fertilizante é nanoparticulado, as suas propriedades são potencializadas e a absorção facilitada, otimizando a produtividade e trazendo mais lucro ao produtor. As dosagens de pesticidas e fertilizantes podem ser reduzidas e a sua aplicação pode ser controlada, minimizando os danos ambientais (MUKHOPADHYAY, 2014; SEKHON, 2014; RAI et. al., 2015; MANJUNATHA et al., 2016). A nível mundial, uma série de pesquisas têm sido desenvolvidas sobre esse tema, em várias culturas, como batatas, milho, café, soja, ervilhas e amendoim. Os resultados têm se mostrado promissores (PRASAD et. al., 2012; DELFANI et. al., 2014; JANMOHAMMADI et. al., 2016). A Rede de Nanotecnologia Aplicada ao Agronegócio (Rede AgroNano), organizada e financiada pela EMBRAPA (Empresa Brasileira de Pesquisas Agropecuárias), tem dado importantes contribuições ao desenvolvimento social e econômico da agricultura (ROSA; MATTOSO, 2014; DINIZ, 2014; DE OLIVEIRA, 2015). Os nanomateriais usados na agricultura podem ser classificados em quatro categorias: nanofertilizantes de macronutrientes, nanofertilizantes de micronutrientes, nanofertilizantes usados como carregadores de nutrientes e nanomateriais promotores do crescimento das plantas. Cada categoria foi estudada em função do tamanho de partícula e da concentração aplicada, além dos efeitos em cada tipo de cultura, como benefícios e taxas de crescimento (LIU; LAL, 2015).

Porém, apesar de todos os ganhos nas culturas avaliadas, não podem ser deixados de lado os efeitos na sustentabilidade agrícola, no meio ambiente e principalmente os possíveis efeitos tóxicos no corpo humano. Diversos estudos têm sido publicados em relação a estes aspectos (NADERI; DANESH-SHAHRAKI, 2013; MUKHOPADHYAY, 2014).

Devido às diferenças nas propriedades físicas de nanomateriais em relação aos seus convencionais, ainda não existem metodologias para avaliação de riscos da sua utilização. Assim, alguns trabalhos propõem a adequação de uma metodologia comumente usada para a avaliação de risco de plantas geneticamente modificadas (transgênicos) para o caso dos nanomateriais: o método GMP-RAM, que até o momento é o único método viável. Trata-se de uma metodologia de avaliação elaborada pela EMBRAPA que atribui valores numéricos a indicadores de risco cientificamente embasados. Uma ferramenta (programa para computador) especialmente criada para essa finalidade organiza e pondera esses indicadores, prevendo possíveis impactos negativos no meio ambiente, na saúde humana e animal. A partir dessa avaliação, uma série de recomendações e cuidados é elaborada para orientar o gerenciamento dessa tecnologia (JESUS et al., 2006; HITZSCHKY et al., 2007; BUENO; JESUS, 2011).

2.5.1 *Nano-MgO* e suas aplicações

O *nano-MgO*, além de ser potencialmente mais eficaz, tem uma gama mais variada de aplicações que o seu similar convencional.

O *nano-MgO* foi usado como catalisador em reações orgânicas (KUMAR et al., 2007; GANGULY et al., 2011; MIRZAEI, DAVOODNIA, 2012; DEMIRCI et al., 2015).

Filmes ultrafinos de *nano-MgO* podem ser dopados com elementos a fim de serem usados em processos eletroquímicos, fotovoltaicos, fotocatalíticos, físicos, sensores eletrônicos, células solares, em que a transferência de carga deve ser bem controlada (PACCHIONI; FREUND, 2012).

No caso da agricultura, citado acima, o uso do *nano-MgO* como fertilizante facilitaria a absorção pela planta e, se aplicado diretamente nas sementes, seria absorvido com maior eficiência pelas células. De fato, o efeito de *nano-MgO* foi estudado no cultivo de feijão fradinho, mostrando aumento na produção quando aplicado sozinho ou junto a compostos de Fe nanoparticulados em relação ao MgO convencional (DELFANI et al., 2014).

Partículas de *nano-MgO* com diferentes morfologias foram estudadas como absorventes de corantes orgânicos tóxicos. Bastonetes e flocos absorveram 95,1% e 97,4% de verde malaquita, e 86,3 e 92,7% de vermelho do congo, respectivamente (DHAL ET al., 2015). Também pode ser absorvente de íons Urânio em soluções aquosas (CAMTAKAN et al., 2012) e um excelente adsorvente de uma variedade de poluentes ambientais (NGA et al., 2013). Nanoflores de MgO mostraram-se muito eficientes na remoção de vários íons metálicos divalentes (Co(II), Cd(II), Zn(II), Cu(II), Mn(II), Pb(II) and Ni(II)) em efluentes sintéticos (SRIVASTAVA et al., 2015).

Resultados na medicina também tem se mostrado promissores com o uso do MgO nanoparticulado como agente terapêutico (HEYDARY et al., 2015; MOEINI-NODEH, 2017). Compósitos de micro e nanopartículas de MgO com polimetilmetacrilato (PMMA) foram testados em relação ao polímero puro como cimentos ósseos, apresentando significativo aumento na resistência à fratura (KHANDAKER et al., 2013).

Devido às suas várias possíveis aplicações citadas, o *nano-MgO* tem sido intensamente estudado nos últimos anos em muitos aspectos, desde diferentes métodos de síntese, precursores, estabilidade térmica, toxicidade. A estabilidade térmica e a sinterabilidade de *nano-MgO* com partículas de 11 nm foram avaliadas entre 600°C e 900°C. Uma energia de ativação para o processo de crescimento de $161 \pm 11 \text{ kJmol}^{-1}$ foi determinada através do gráfico de Arrhenius. O aumento no tamanho da partícula foi associado com o mecanismo de difusão superficial que leva ao início da sinterização entre as partículas (KLEIMAN; CHAIM, 2007). Variações dos parâmetros de rede cristalinos do Periclásio (MgO) também foram avaliadas em função da temperatura e pressão aplicados ao *nano-MgO* (HAZEN, 1976).

Periclásio é a fase cristalina mais comum do MgO, do tipo cúbica de face centrada. Na forma de hidróxido, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, a fase é a Brucita, hexagonal (JCPDS, 2004).

2.5.2 Mercado de *nano-MgO*

Atualmente, o *nano-MgO* é comercializado por várias empresas, como a EPRUI Nanoparticles&MicrospheresCo. Ltd, com fábrica na China. A especificação fornecida é pureza de 99,9%, 30 a 50 nm e 15-30 m^2/g . A US Research Nanomaterials, Inc., de Houston, EUA, fornece MgO e MgOH em vários tamanhos de partícula e graus de pureza, sendo a de 20 nm oferecida a US\$198/kg. A Sigma Aldrich, por sua vez, oferece o MgO com partículas inferiores a 50 nm por R\$ 2.925,00/25g (GIRACCA, 2017; NANOPARTICLES-MICROSPHERES; US-nano; SIGMA-ALDRICH, 2021).

2.6 MÉTODOS DE SÍNTESE DE NANOMATERIAIS

Os métodos de síntese de nanomateriais podem ser divididos em dois grupos: *bottom-up* e *top-down*.

Nos métodos do grupo *top-down* a partícula inicial possui um tamanho maior que a do final do processo. Podem ser métodos químicos ou físicos. Exemplos do tipo físico são a moagem, abração a laser e os tratamentos termoquímicos. Esse tipo de processo induz diversos defeitos na nanopartícula, modificando muitas de suas propriedades. Do tipo químico *top-down*, pode-se citar litografia, síntese por combustão.

Nos métodos do tipo *bottom-up*, as nanopartículas são produzidas a partir do menor tamanho possível e crescem até o tamanho desejado, apresentando uma quantidade mínima de defeitos. Dentre os principais métodos *bottom-up*, destacam-se a deposição de vapor químico (CVD), a síntese por aquecimento com micro-ondas, o poliol, o soloquímico, e o Sol-Gel, todos extensivamente descritos na literatura (BRINKER; SCHERER, 1990; PIERRE, 1998; SAKKA, 2005; LALENA et al.; 2008, GUSATTI, 2014; 2017).

2.6.1 Método Sol-Gel

Dentre as técnicas utilizadas na produção dos nanomateriais, este trabalho seguirá a síntese química pela rota Sol-Gel.

O método Sol-Gel é uma técnica versátil, simples, rápida e de baixo custo para produção de materiais, tanto cristalinos quanto amorfos, ou com porosidade controlada, na forma de fibras, filmes, nanoparticulados, entre outros (BRANDA, 2011).

O nome Sol-Gel refere-se às etapas principais do processo. Sol é uma suspensão coloidal, com partículas sólidas na escala nanométrica dispersas em um líquido (CAO; WANG, 2011). As partículas da fase dispersa são tão pequenas que as forças gravitacionais são negligenciáveis e as interações predominantes são as de curto alcance, como as forças de Van der Waals, pontes de hidrogênio e as cargas de superfície (BRINKER; SCHERER, 1990).

O gel pode ser de dois tipos: gel coloidal é um sistema formado por uma estrutura rígida de partículas coloidais aprisionando a fase líquida nos seus interstícios. A sua formação dependerá das condições físico-químicas do sistema. O gel também pode ser do tipo

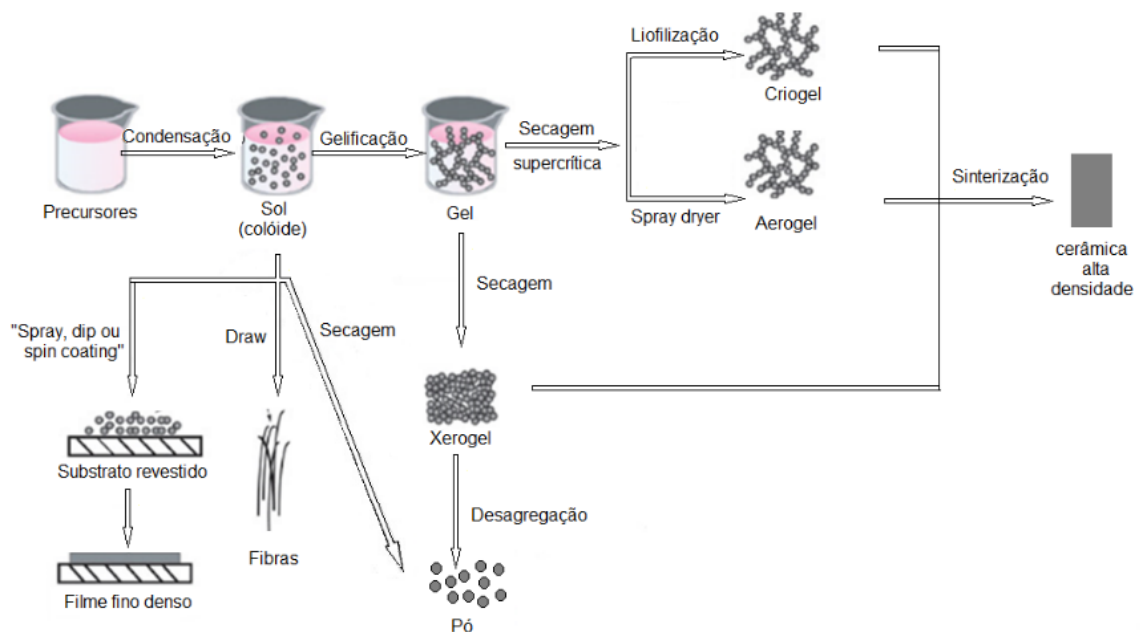
polimérico, se essa estrutura for constituída de cadeias obtidas em reações de polimerização (HIRATSUKA, 1995).

Os primeiros registros que se tem do uso do método Sol-Gel referem-se à produção de lentes óticas de vidro por Dr. Dislich na Alemanha em torno de 1970. Desde então, essa técnica tem sido muito desenvolvida, e suas aplicações ampliadas, produzindo uma enorme gama de produtos como aluminosilicatos, compostos de metais de transição, sais de metais aquosos, compostos de titânio, zinco, sistemas de boratos (BRINKER; SCHERER, 1990; PIERRE; PAJONK, 2002; SAKKA, 2005; GUSATTI, 2014).

O método Sol-Gel de produção de nanoparticulados envolve seis estágios principais, ilustrados na Figura 3 (BRINKER; SCHERER, 1990; SAKKA, 2005):

- a- dissolução homogênea do precursor, seja em meio orgânico ou inorgânico;
- b- transformação da solução homogênea em um sol, através de uma reação química;
- c- gelatinização do sol;
- d- envelhecimento;
- e- secagem;
- f- tratamento térmico.

Figura 3 - Etapas do método Sol-Gel de produção de nanomateriais.



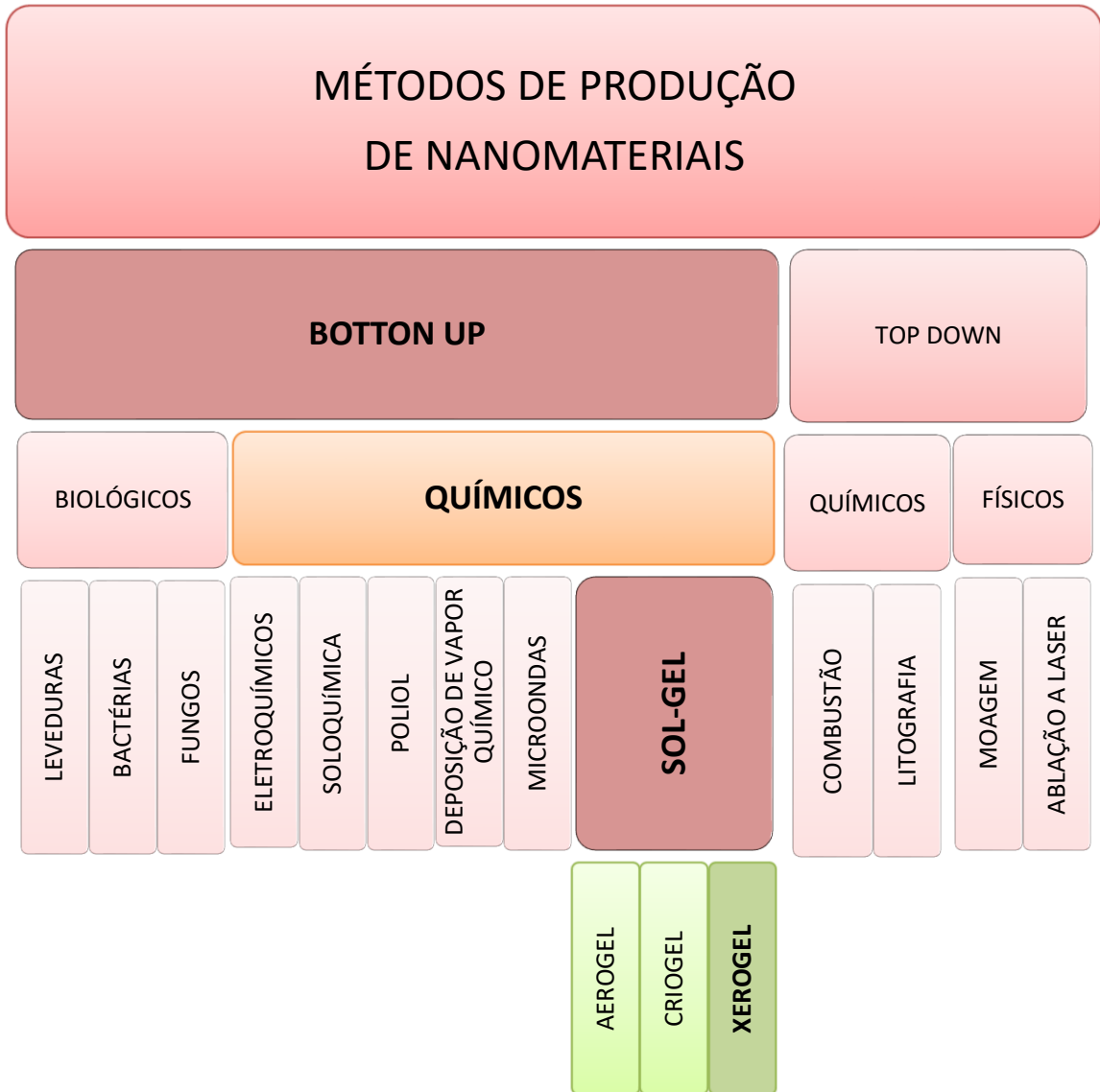
Adaptado de (BRINKER; SCHERER, 1990)

Nos dois primeiros itens, que envolvem a hidrólise do precursor, diversos fatores podem afetar a reação, o que pode influenciar nas características do sol e, conseqüentemente, do nano-óxido formado no final do processo. Esses parâmetros são temperatura, pH, concentração e natureza do precursor, tipo de solvente usado (ZHOU et al. 2006; LALENA et al., 2008).

A etapa de secagem pode ser de dois tipos: nas condições ambientes (quando se obtém um xerogel) (DUNN; ZINK, 2007) e em condições supercríticas (que produzem um aerogel ou criogel). Um tipo de secagem supercrítica consiste no aquecimento do gel úmido em um recipiente fechado, até que temperatura e pressão do líquido aprisionado ultrapassem os seus respectivos valores críticos. Esse procedimento evita a formação de um menisco líquido-vapor proveniente da tensão superficial do líquido, que gera um gradiente de pressão capilar nas paredes dos poros, fazendo com que grande parte do volume dos poros colapse (caso dos xerogéis). Assim, um aerogel preserva a estrutura porosa do gel depois de seco. Quando, em vez de aquecimento, o gel é submetido a um congelamento e sublimação do líquido congelado (liofilização), obtém-se um criogel (PIERRE; PAJONK, 2002; LALENA et al., 2008). O Quadro 4 apresenta um resumo das técnicas de produção de nanomateriais. A técnica escolhida para esse trabalho encontra-se em destaque.

O tratamento térmico (calcinação) geralmente é utilizado para a obtenção do nano-óxido final, sendo seus parâmetros (temperatura, atmosfera, tempo) dependentes da natureza do material produzido. A temperatura de calcinação pode ser determinada por uma análise térmica do gel seco.

Quadro 4 - Resumo esquemático das técnicas de produção de nanomateriais. Em destaque a rota sintética seguida neste trabalho.



(AUTORA, 2021)

2.6.2 Métodos de síntese de *nano-MgO*

Diversos trabalhos científicos têm sido publicados sobre os métodos de síntese do *nano-MgO*: evaporação térmica (CHHIKARA et al., 2014), pirólise de spray de chama (SUZUKI et al., 2006; LIU et al., 2014), precipitação química (WANG et al., 2007; CHEN; JORDAN, 2009; VELDURTHI et al., 2012), calcinação (NIU et al., 2006), deposição com vapor químico (CVD) (SUN et al., 2011), rota hidrotérmica (KUMARI et al., 2009), Sol-Gel (MEHTA et al., 2012; MBARKI et al., 2015), dentre outros. O método Sol-Gel foi o escolhido para a síntese de *nano-MgO* nesse trabalho. Portanto, ele será mais explorado nas seções seguintes.

Nano-MgO pode ser sintetizado a partir de vários precursores: Mg (SHAH; QURASHI, 2009; SHAH, 2010), $Mg(NO_3)_2$ (NIU et al., 2006; CHEN; JORDAN, 2009; VELDURTHI et al., 2012), citrato de magnésio (CHEN et al., 2004), $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (WANG et al., 2007), MgB_2 (SUN et al., 2011); e diferentes reagentes: hidróxido de amônio (WANG et al., 2007), KOH, NaOH, NH_4OH , Na_2CO_3 (MEHTA et al., 2012), H_2O (SHAH, 2010); NH_4HCO_3 , NH_4OH , (CHEN; JORDAN, 2009) sem ajuda de aditivos ou com uso de surfactantes (WANG et al., 2014; ZHENG; ZHOU, 2014).

A morfologia e as propriedades das *nano-MgO* obtidas dependem das rotas e dos parâmetros de síntese, ou seja, pode-se controlar tamanho, forma e cristalinidade das partículas em função das condições de síntese empregadas (HEINE et al., 2006; MIRZAEI e DAVOODNIA, 2012). Diferentes morfologias de nanopartículas de $Mg(OH)_2$, como agulhas, lamelas e até mesmo nanotubos podem ser produzidas a partir de uma simples precipitação a pressão normal e baixas temperaturas, usando polietilenoglicol (PEG) como controlador de crescimento dos cristais (WANG et al., 2007; ZHENG; ZHOU, 2014). Nanoplacas porosas de MgO foram obtidas através de uma simples etapa de calcinação do $Mg(NO_3)_2$ (NIU et al., 2006). Nanoflocos de MgO foram também produzidos por uma reação de Mg metálico com água a menos de 100°C (SHAH; QURASHI, 2009). Monocristais nanométricos ramificados de MgO em vários formatos foram sintetizados pelo método do vapor químico em atmosfera de O_2 (Hao, 2005).

2.6.2.1 Obtenção de nano-MgO a partir do método Sol-Gel

O principal método de obtenção de *nano-MgO* relatado na literatura é o método Sol-Gel. Diferentes precursores e reagentes podem ser usados, com variações nos parâmetros de síntese a fim de controlar tamanho e morfologia das nanopartículas.

Pós *nano-MgO* de alta cristalinidade foram sintetizados pelo processo Sol-Gel com uso de um surfactante para controlar a direção da estrutura cristalina, a partir de metoxipropilato de magnésio e metoxipropanol (OURAIPRYVAN et al., 2009).

Agentes complexantes como ácido oxálico e tartárico foram empregados como precursores de magnésio na síntese Sol-Gel, mostrando diferentes perfis térmicos do MgO obtido o que pode acarretar em diferenças na taxa de crescimento dos cristais durante o recozimento, e consequentemente no seu tamanho (MASTULI et al., 2014).

Nanopartículas de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ foram obtidas a partir de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ reagindo com NaOH à temperatura ambiente. O tratamento térmico a 300 e 500°C transformou-as em partículas de MgO com 50 a 70 nm (WAHAB et al., 2007).

Partículas de MgO com 30 nm foram obtidas incrementando o método Sol-Gel com um banho de ultrassom (TAMILSELVI et al., 2013).

Poucos trabalhos têm sido publicados com o uso do precursor $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (WANG et al., 2007; ZHU, 2010), e menos ainda com o reagente NaOH (WAHAB et al., 2007; ZHU, 2010). A reação química entre esses dois compostos solubilizados em H_2O é simples e produz instantaneamente o $\text{Mg}(\text{OH})_2$ em suspensão coloidal, tendo como subproduto NaCl em solução. O NaCl pode ser facilmente eliminado com poucas lavagens com água pura e decantações sucessivas. O uso de um banho ultrassônico durante essas lavagens pode evitar o coalescimento das nanopartículas, prevenindo o crescimento dos cristais. Com a posterior evaporação da água do meio coloidal nas condições ambientes ao ar, obtém-se o xerogel $\text{Mg}(\text{OH})_2$ que, calcinado na temperatura adequada, transforma-se em *nano-MgO*, objetivo deste trabalho. Portanto, essa será a rota de síntese escolhida para este estudo. As características das nanopartículas obtidas serão avaliadas em função das variações de parâmetros como temperatura de síntese, concentração do precursor, temperatura e tempo de calcinação.

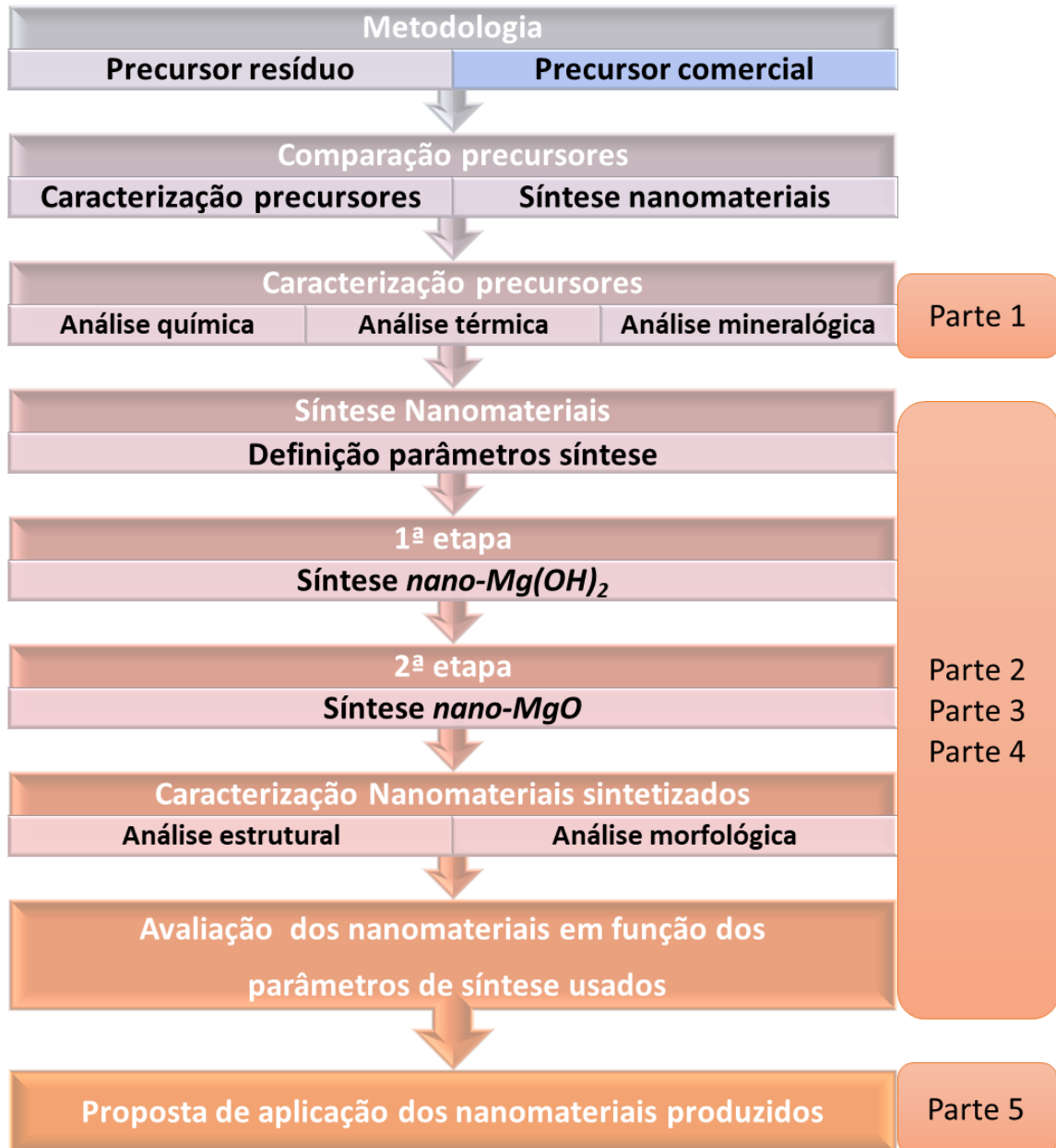
3 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção serão apresentados os precursores e reagentes utilizados bem como a metodologia de síntese a ser seguida.

O tamanho e a forma das partículas obtidas depende da técnica de síntese empregadas. Para uma melhor compreensão do papel de cada parâmetro de síntese avaliado, sem influência de agentes externos, como impurezas do resíduo, o estudo foi feito simultaneamente usando os precursores $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ comercial p.a., denominado *P-com*, e o resíduo sólido industrial $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, subproduto da produção do Si grau solar, denominado *P-sub*. Foram avaliados tamanho e forma dos cristalitos e das nanopartículas obtidas em função da concentração do precursor no meio de reação, da temperatura de síntese e do tempo de calcinação.

A Figura 4 apresenta o fluxograma referente às principais etapas experimentais envolvidas na síntese de nanopartículas à base de MgO.

Figura 4 - Fluxograma das principais etapas e parâmetros de síntese das nanopartículas de MgO.



(AUTORA, 2021)

3.1 PRECURSORES

O resíduo sólido industrial, subproduto proveniente da redução magnesiotérmica da sílica para obtenção do Si grau solar e objeto de estudo desta tese de doutorado, é o cloreto de magnésio hexahidratado, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Ele foi caracterizado e comparado com o correspondente composto comercial, o $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ p.a. da marca NEON, através de análises térmica, química e mineralógica, apresentadas no Capítulo 4, seção 4.1.

Os dois materiais foram usados como precursores na produção de óxido de magnésio nanoparticulado, *nano-MgO*, sendo designados durante este trabalho como *P-sub* e *P-com*, respectivamente. No estudo apresentado no Capítulo 4, seção 4.2, ambos foram usados em sínteses paralelas, com os mesmos parâmetros, e os nanomateriais obtidos foram analisados em função da sua estrutura cristalina e da sua morfologia. Estudos adicionais, apresentados nas seções 4.3 e 4.4, foram feitos apenas com o *P-com*.

O *P-com* foi usado como fornecido e dissolvido em água destilada. As concentrações de precursor utilizadas neste trabalho foram 0,2, 0,5 e 0,8 mol/L. A concentração 0,2 mol/L foi terminada determinados empiricamente. Testes iniciais com concentrações menores foram testadas, mas não se mostraram satisfatórias pela baixa quantidade de nanomaterial produzida.

O *P-sub* foi moído a seco em moinho de bolas por 1 hora antes de ser utilizado, visando a obtenção de um pó desagregado. Em testes preliminares, sua dissolução em H_2O mostrou não ser imediata. Foi necessária a adição de ácido clorídrico concentrado (HCl 6 mol/L), seguida por filtração em papel para eliminar insolúveis. A quantidade de HCl foi determinada empiricamente, até a obtenção de uma solução transparente, na temperatura ambiente, e foi definida como 25 ml para cada litro de solução preparada. Após a dissolução e ajuste do volume, a solução foi filtrada. A Figura 5 mostra a aparência da mistura nas etapas de dissolução.

Figura 5 - a) Mistura do *P-sub* com água, mostrando insolubilidade; b) solução de *P-sub* obtida com adição de HCl 6 mol/L (25 ml/L da solução); c) solução após filtragem.



(AUTORA, 2021)

3.2 REAGENTES

O reagente utilizado para a síntese do *nano-MgO* foi o hidróxido de sódio p.a., NaOH, VETEC, 1 mol/L.

3.3 SÍNTESE SOL-GEL

O método de síntese usado neste estudo foi o Sol-Gel por precipitação. Baseia-se nas reações do NaOH com o $MgCl_2$, formando partículas de $Mg(OH)_2$ (precipitado) e NaCl (em solução). O NaCl pôde ser retirado do meio por lavagens com água destilada, intercaladas com banhos ultrassônicos, resultando no gel de $Mg(OH)_2$ puro. O gel pode ser seco ao ar em temperatura ambiente ou em estufa a baixa temperatura (em torno de 60 °C). Após a secagem, o xerogel obtido foi calcinado em temperatura determinada por análise térmica (500 ou 1000 °C). O produto final é um pó branco. As reações químicas envolvidas estão resumidas nas Equações 3 e 4, apresentadas no Capítulo 1, e a rota de síntese utilizada está ilustrada na Figura 3. Os banhos de ultrassom durante a etapa de lavagem mostraram-se importantes na produção das nanopartículas por essa rota sintética, pois, quando não usados, os nanocristais tendem a se aglomerar e coalescer, formando cristais macroscópicos (≈ 1 mm de

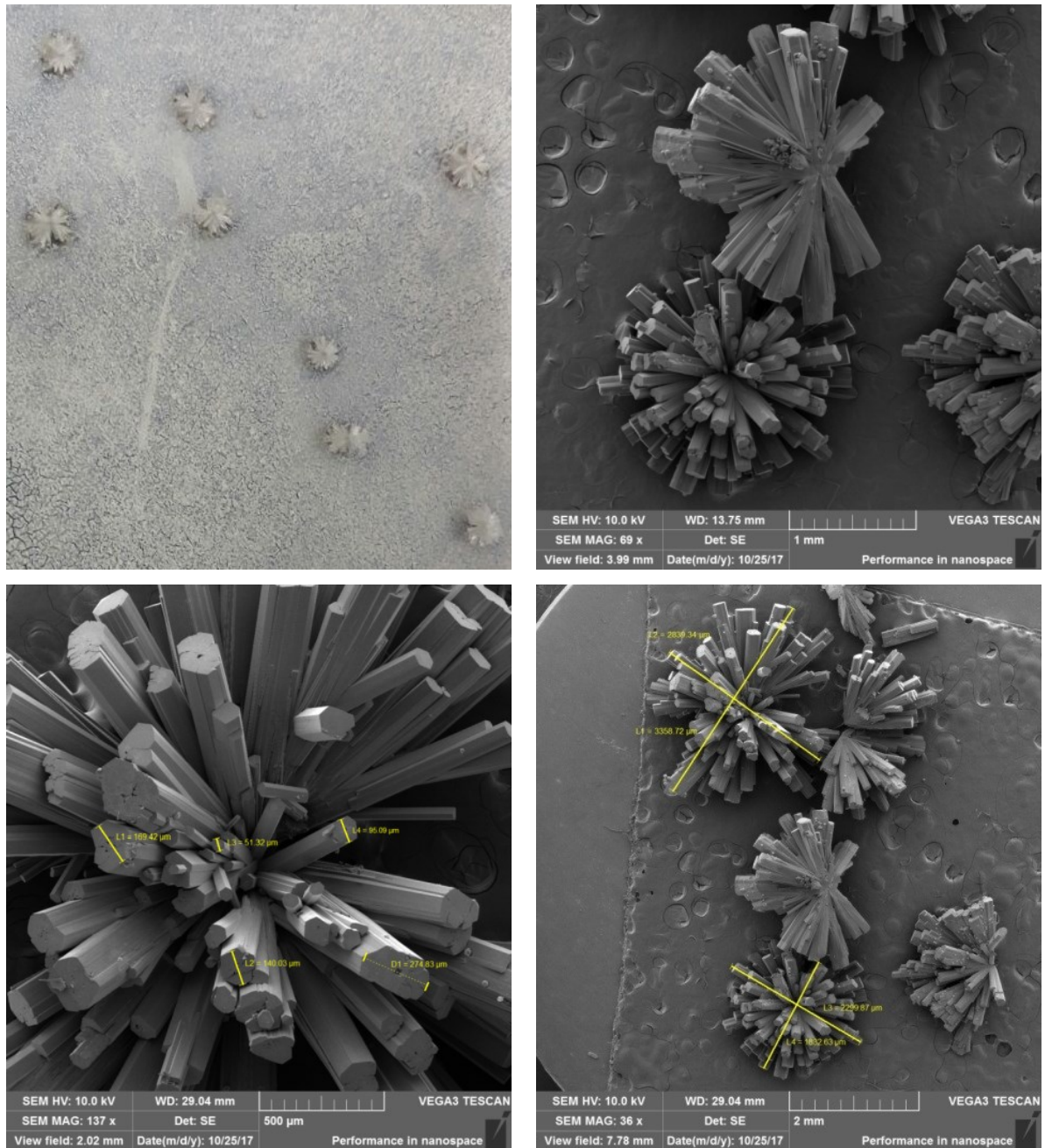
comprimento por $\approx 0,15$ mm diâmetro), como pode ser observado na Figura 7 (testes preliminares).

Figura 6 - Etapas da síntese do nano-MgO.



(AUTORA, 2021)

Figura 7 - Aglomeração de cristais macroscópicos de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ formados na síntese com o precursor $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - com após lavagem e secagem quando não foi usado o banho de ultrassom na etapa de lavagem (testes preliminares).

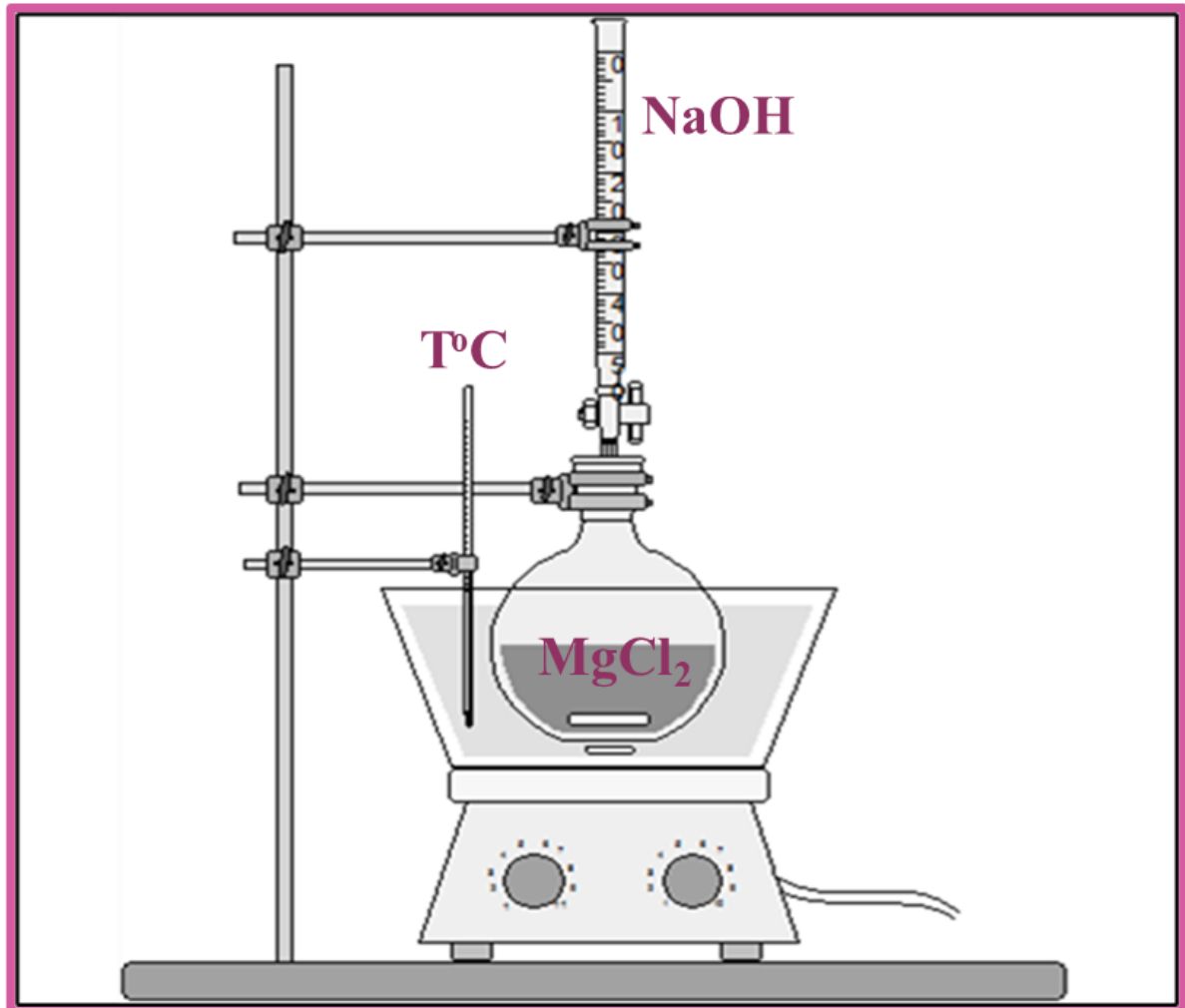


(AUTORA, 2021)

3.3.1 Parâmetros de síntese

A Figura 8 ilustra o aparato utilizado. Os recipientes com o banho aquecido foram envoltos com papel alumínio para minimizar a troca de calor com o ambiente.

Figura 8 - Aparato utilizado para síntese dos nanomateriais



(AUTORA, 2021)

Foram avaliados quatro parâmetros: a temperatura do banho de síntese, a concentração do precursor na solução, o tempo e a temperatura de calcinação.

3.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

O Quadro 5 apresenta as técnicas utilizadas para caracterizar os precursores e os nanomateriais produzidos neste trabalho.

Quadro 5 - Técnicas utilizadas para caracterização dos precursores e nanomateriais.

CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E FÍSICA

- Fluorescência de raios X (FRX)
- Espectroscopia por energia dispersiva (EDS)
- Espectroscopia de infra-vermelho com transformada de Fourier (FTIR)

CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA

- Calorimetria diferencial de varredura (DSC)
- Termogravimetria (TGA)

CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E MICROESTRUTURAL

- Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (FEG)
- Microscopia eletrônica de transmissão (MET)
- Difração de elétrons de área selecionada (SAED)
- Difração de elétrons (FFT)
- Difração de raios X (DRX)

Todos equipamentos necessários para a caracterização dos precursores e nanomateriais obtidos estão disponíveis nesta universidade (UFSC), com exceção da fluorescência de raios X.

3.4.1 Caracterização química e física

3.4.1.1 Potencial zeta (ZP) da suspensão formada durante a síntese

A análise do potencial zeta (ZP) versus pH *in situ* das suspensões obtidas foi realizado no equipamento Zetasizer Nano ZS Malvern, com autotitrator MPT-2 acoplado, com o objetivo de investigar as variações durante a síntese com ambos precursores, *P-com* e *P-sub*.

3.4.1.2 Fluorescência de raios X (FRX)

A análise de fluorescência de raios X foi realizada para caracterizar quimicamente o subproduto industrial usado como precursor do nanomaterial. O equipamento utilizado é da Panalytical, modelo Epsilon 3x. Essa análise foi uma cortesia da empresa T-Cota.

3.4.1.3 Espectroscopia de infravermelho (FTIR)

Com o objetivo de caracterizar os precursores da síntese e acompanhar as transformações das ligações Mg-Cl, em Mg-OH e Mg-O durante o processo Sol-Gel e após a calcinação, análises de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram realizadas nos testes preliminares. Utilizou-se o equipamento modelo Cary 600 Series FTIR Spectrometer, Agilent Technologies, disponível na Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e de Alimentos da UFSC.

3.4.2 Caracterização térmica

3.4.2.1 Calorimetria diferencial de varredura (DSC) e Termogravimetria (TGA)

As análises térmicas calorimetria diferencial de varredura (DSC Differential scanning calorimetry, em inglês) e termogravimétrica (TGA) foram usadas combinadas para avaliar as reações físico-químicas dos xerogéis e seus precursores durante a calcinação. A temperatura

de calcinação do nano-Mg(OH)₂ para a formação do *nano-MgO* foi assim determinada. As medidas foram feitas a 10°C/min em atmosfera oxidante (ar).

3.4.3 Caracterização estrutural e microestrutural

3.4.3.1 Difração de raios X (DRX)

A difração de raios X (DRX) foi usada neste trabalho para várias finalidades:

- identificar as fases cristalinas presentes nos dois precursores;
- identificar as fases cristalinas formadas durante o processo;
- determinar o tamanho de cristalito dos nanomateriais produzidos;
- determinar as variações de parâmetros de rede e a microdeformação das fases cristalinas produzidas;
- quantificar a presença de fase contaminante (NaCl) nos materiais sintetizados) produzida na 1ª etapa da síntese.

Para o estudo apresentado no Capítulo 4, partes 1 e 2, as medidas de DRX foram realizadas no Laboratório de Caracterização Microestrutural (LCM) do Departamento de Engenharia Mecânica desta universidade. Foi utilizado o difratômetro Philips X'Pert, operado a 40 kV e 30 mA, com radiação CuK α (1,54 Å), geometria θ -2 θ , monocromador no feixe difratado. As medidas foram feitas através do método do pó compactado. A varredura utilizada foi 0,02° a cada 2 segundos, na região de 2 theta de 3 a 100°.

As análises feitas para os estudos das partes 3 e 4 do Capítulo 4, foram realizadas no NANOTEC, do Departamento de Engenharia Civil, também nesta Universidade. O equipamento utilizado era da marca Rigaku, modelo Miniflex, também com tubo de CuK α , com varredura de 0,02° a cada 1 segundo.

O programa utilizado para identificação das fases foi o High Score Plus 2.0 (PANalytical, 2003).

Para o refinamento das estruturas cristalinas (determinação do tamanho de cristalito, dos parâmetros de rede, quantificação de fases) pelo método de Rietveld foi usado o programa para computador MAUD (Lutterotti, 1999)

3.4.3.2 *Microscopia eletrônica de varredura (FEG)*

Para verificar a morfologia e o tamanho das partículas produzidas foram obtidas micrografias no microscópio eletrônico de varredura com canhão de elétrons com emissão de campo no catodo frio (FEG) JEOL JSM-6701F, ultra alto vácuo e alta resolução: 1 nm (30 kV)- 2,2 nm (1,2 kV), com magnificação até 650000x. Este equipamento está localizado no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da UFSC.

As amostras dos pós foram dispersadas em acetona extra-seca ou álcool isopropílico em banho ultrassônico. Uma gota da suspensão foi colocada na superfície brilhante de um pedaço de bolacha de silício como suporte, aquecido a 50°C. Após evaporação do solvente, as amostras foram metalizadas com ouro.

3.4.3.3 *Microscopia eletrônica de transmissão (MET100) com Difração de elétrons de área selecionada (SAED) e Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (MET200) com Difração de elétrons por Fast Fourier Transform (FFT)*

Para avaliar as características morfológicas e cristalinas das nanopartículas obtidas foi utilizado o microscópio eletrônico de transmissão (MET100) JEM 1011 JEOL, com voltagem de aceleração máxima 100 kV e faixa de magnificação de 50x a 600.000x. Os padrões de difração de elétrons (SAED) foram obtidos no mesmo equipamento.

As amostras foram desagregadas em um graal de ágata e dispersadas em acetona extra seca ou álcool isopropílico com ultrassom. Uma gota dessa suspensão foi aplicada em grid (300 mesh) de cobre recoberto com filme de carbono.

A partir das imagens TEM, as partículas foram medidas usando o programa para computador IMAT (BRATFISCH, 2013) e a distribuição de tamanhos (DTP) foi determinada por meio de histogramas. Dados estruturais também foram obtidos por análise de padrões de difração de elétrons de área selecionada (SAED), com uso do programa para computador Digital Micrograph 3.6.1 (Meyer, Hauge, 1999). As distâncias interplanares (d_s) obtidas nos padrões de difração de elétrons foram comparados com os encontrados nas cartas JCPDS (JCPDS, 2004) das fases estudadas.

Também foi utilizado o microscópio eletrônico de transmissão de alta resolução, HRTEM, JEOL - JEM 2100, voltagem de aceleração máxima 200 kV (MET200) e faixa de

magnificação que vai de 2000 X a 1.200.000 X, com análise de imagens de difração de elétrons por *Fast Fourier Transform* (FFT). Essa técnica de difração de elétrons foi utilizada para observação da orientação dos nanocristalitos e medida da distância interplanar de um conjunto de planos. Ambos microscópios de transmissão estão localizados no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica da UFSC (LCME).

3.4.4 Classificação e análise da viabilidade de aplicação do resíduo

3.4.4.1 Sistemática de valorização CPQvA

A análise da viabilidade da utilização do subproduto *P-sub* no desenvolvimento de novos produtos ou aplicações sustentáveis foi realizada por meio da avaliação sistemática, baseada nos critérios de Classificação, Potencialidade, Quantidade/viabilidade e Aplicabilidade (CPQvA) de resíduos sólidos. O Quadro 6 apresenta os questionamentos (q) realizados e os pesos dos índices de criticidade (Ic) definidos para cada critério. A Tabela 1 mostra os valores atribuídos a cada nível de dificuldade estabelecido.

Quadro 6 - Questionamentos da sistemática CPQvA para o *P-sub*, definidos de acordo com cada critério e seus respectivos pesos.

Critério	Questionamentos (q)		Peso
C	q1	Há legislação que restrinja a valorização do <i>P-sub</i> ?	10
	q2	Qual a dificuldade em estabelecer uma amostra representativa do <i>P-sub</i> ?	10
	q3	Qual a classe ambiental – legislativa do <i>P-sub</i> ?	10
	(Σ qC) Somatório das questões do critério Classificação		30
	Índice de criticidade (<i>Ic</i>) para Classificação		10
P	q4	A composição do <i>P-sub</i> classificado restringe a potencialidade das aplicações?	10
	(Σ qP) Somatório questões do critério Potencialidade		10
	Índice de criticidade (<i>Ic</i>) para Potencialidade		10
Qv	q5	A variabilidade composicional compromete possíveis usos do <i>P-sub</i> como precursor para a síntese de nanofertilizantes (<i>nano-MgO</i>)?	10
	q6	Há algum elemento que supere o limite de tolerância no possível uso do <i>P-sub</i> como precursor para a síntese de nanofertilizantes (<i>nano-MgO</i>)?	10
	q7	Há legislação que regulamenta os nanofertilizantes ou restrinja o uso do <i>P-sub</i> ?	10
	q8	A quantidade de produção do <i>P-sub</i> atende a demanda/necessidade do uso como precursor para a síntese de nanofertilizantes (<i>nano-MgO</i>)?	10
	q9	Há mercado consumidor para a valorização do <i>P-sub</i> como precursor para a síntese de nanofertilizantes (<i>nano-MgO</i>)?	10
	(Σ qQv) Somatório das questões do critério Quantidade/viabilidade		50
	Índice de criticidade (<i>Ic</i>) para Quantidade/viabilidade		10
A	q10	O desempenho dos nanofertilizantes à base de <i>nano-MgO</i> atendem às exigências de mercado?	10
	(Σ qA) Somatório das questões do critério: Aplicabilidade		10
	Índice de criticidade (<i>Ic</i>) para Aplicabilidade		10
CPQvA	(Σ CPQvA) Somatório dos Índices de criticidade (<i>Ic</i>) para CPQvA		40
	Índice de criticidade (<i>Ic</i>) para CPQvA		10

(Adaptado de Oliveira, 2017)

Tabela 1 - Valores atribuídos aos níveis de dificuldade para estabelecer respostas (R) aos questionamentos da sistemática CPQvA (q1 – q10).

Valores	Análise qualitativa
0	Baixa
5	Média
10	Alta

(Adaptado de Oliveira, 2017)

A Tabela 2 apresenta uma avaliação qualitativa de dificuldades, de acordo com uma faixa de índices de criticidade (*Ic*), que classifica a valorização em fácil, moderado e difícil, critérios que foram empregados em tomadas de decisão da presente pesquisa.

Tabela 2 - Faixa de valores e escala qualitativa de dificuldades utilizada na definição do índice de criticidade (*Ic*) de valorização de resíduo sólido industrial.

Ic	Escala de dificuldade
0 a 3,3	Fácil
3,4 a 6,6	Moderado
6,7 a 10	Difícil

(OLIVEIRA, 2017)

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 PARTE 1: CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DO RESÍDUO SÓLIDO INDUSTRIAL

Esta seção 4.1 apresenta a caracterização por FRX, DRX, FTIR, DSC e TGA do resíduo sólido industrial (RSI) que é o objeto de estudo desta tese, o $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, cloreto de magnésio hexahidratado (*P-sub*), subproduto da redução magnesiotérmica da sílica para produção de silício grau solar comparando-o com produto comercial equivalente (*P-com*).

Visando reaproveitar o resíduo cloreto de magnésio (*P-sub*) no desenvolvimento de novos produtos ou aplicações sustentáveis, fez-se uso da sistemática de valorização CPQvA para caracterizar a potencialidade desse RSI como matéria-prima alternativa na produção de nanofertilizantes à base de *nano-MgO*.

4.1.1 Caracterização dos Precursores *P-sub* e *P-com*

Os precursores *P-com* and *P-sub* foram caracterizados por FRX, DRX, FTIR e DSC, a fim de determinar a equivalência física e química entre ambos na síntese dos nanomateriais. A Figura 9 apresenta as fotografias de ambos precursores no estado sólido. Pode-se observar claramente as diferenças entre eles: enquanto o *P-sub* é um pó bege acinzentado, o *P-com* apresenta-se como pó cristalino branco leitoso. É aparente também a higroscopicidade do *P-com*, não sendo observada no *P-sub*.

Figura 9 - Imagens do *P-com* e *P-sub*.



4.1.1.1 Análise FRX do precursor *P-sub*

O produto químico comercial $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, *P-com* (NEON S.A. Ltda), não foi analisado por FRX, sendo considerada a especificação fornecida pelo fabricante, 99,97 % de pureza, com apenas traços 0,03 % de Br e ≤ 0.001 % de NO_3 . A Tabela 3 mostra o resultado da análise química em massa do *P-sub*, apenas desaglomerado. Pode ser observado que os elementos majoritários presentes no *P-sub* são Cl (88,68 %) e Mg (9,8 %), junto com 0,75 % de silício (teor correspondente em % de óxido).

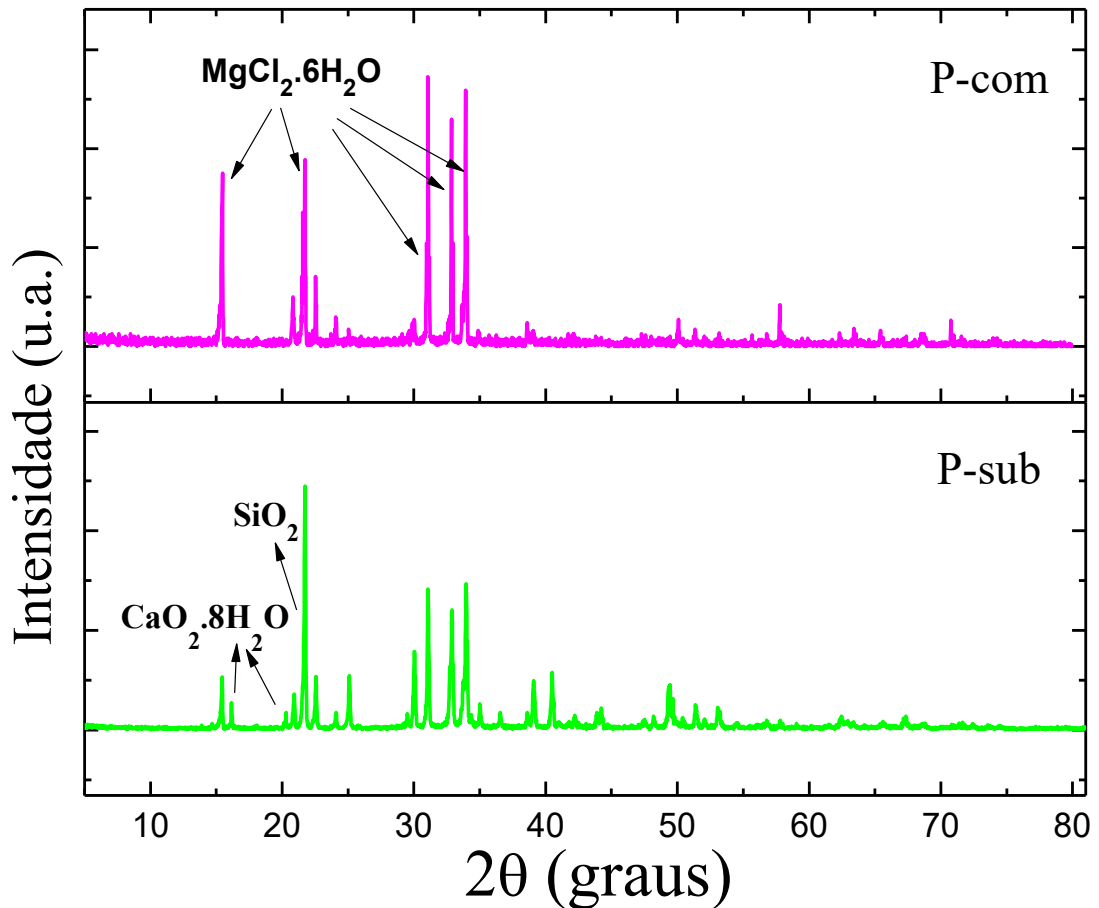
Tabela 3 - Análise química (% em massa) por FRX do subproduto industrial *P-sub*.

Cl	MgO	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	ZrO ₂	TiO ₂	outros
88,68	9,28	0,75	0,49	0,34	0,05	0,02	0,01	0,03

4.1.1.2 Análises DRX dos precursores *P-com* e *P-sub*

Os difratogramas dos precursores *P-com* e *P-sub* a 25°C (Figura 10), apresentaram a mesma fase cristalina principal, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ monoclinic system C2/m, Bischofita (JCPDS 01-077-1268). A carta JCPDS referenciada está no anexo A. No *P-sub* também foram identificadas as fases, $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (JCPDS 00-047-0703) e SiO_2 , Cristobalita (JCPDS 00-027-0605), remanescentes do processo de redução magnésiotérmica seguido de lixiviação com HCl, confirmadas pela análise química por FRX (Tabela 3). Variações na composição também podem ocorrer dependendo da fonte de sílica usada para obter o silício grau solar.

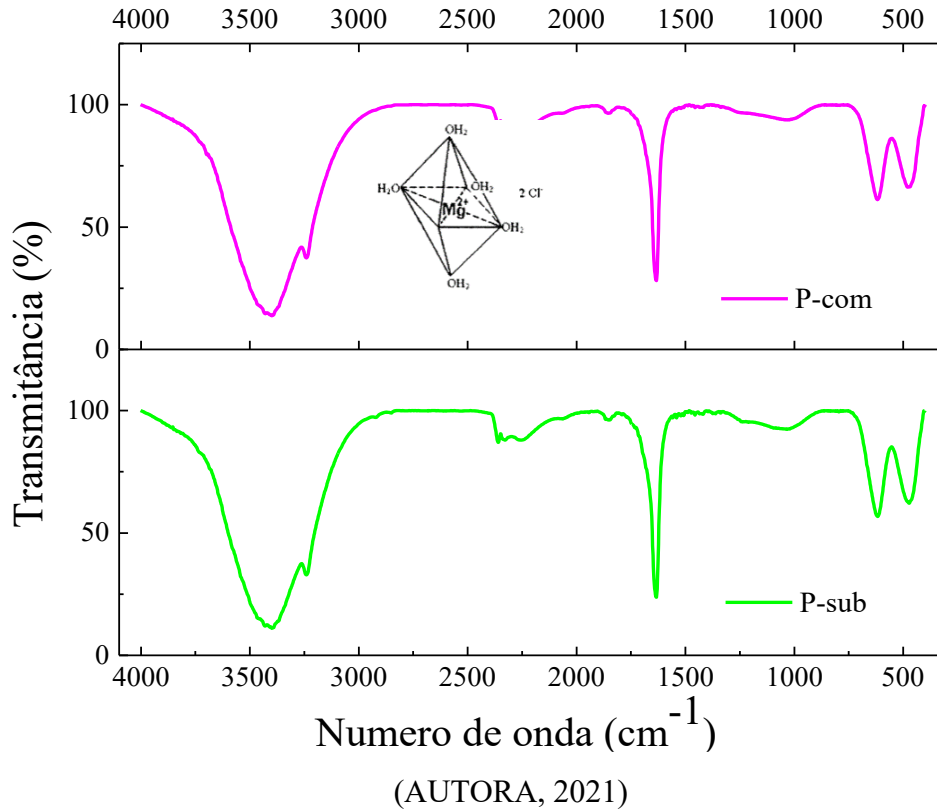
Figura 10 - Difratomogramas de raios X dos precursores *P-com* e *P-sub*.



(AUTORA, 2021)

4.1.1.3 Análises FTIR dos precursores *P-com* e *P-sub*

As análises FTIR do P-com e do P-sub estão apresentadas na Figura 11 e os grupos funcionais identificados estão na Tabela 4. Pode-se observar que os espectros são muito similares e apresentam os mesmos grupos funcionais com os mesmos números de onda. A similaridade entre os espectros do *P-com* com o *P-sub* mostra que o resíduo é relativamente puro. (GAMO, 1961; KIRSH et al., 1987; AN, et al., 2010; HUANG et al., 2010; RUSSO et al., 2012; VAHUR, SIGNE et al., 2016; LIU, et al., 2018).

Figura 11 - Espectros FTIR do *P-com* e do *P-sub*.Tabela 4 - Grupos funcionais obtidos a partir das análises FTIR nos precursores *P-com* e *P-sub*.

λ (cm ⁻¹)*	3700	3400	3240	1633	620	480
Grupos Funcionais	-OH em Mg(OH) ₂	-OH Umidade adsorvida	H ₂ O Vibrações simétricas e assimétricas	H-O-H Flexões Águas de hidratação	Mg-OH vibração estiramento	Mg-OH vibração estiramento

*(GAMO, 1961; KIRSH et al., 1987; AN, et al., 2010; HUANG et al., 2010; RUSSO et al., 2012; VAHUR, SIGNE et al., 2016; LIU, et al., 2018).

4.1.1.4 Análises DSC e TGA dos precursores *P-com* e *P-sub*

O comportamento térmico dos precursores *P-com* e *P-sub*, entre 25 a 1000°C está apresentado na Figura 12. É possível observar que ambos os precursores possuem perfis similares, que podem ser divididos em três regiões térmicas principais (1) 25 °C a 300 °C, (2) 300 °C a 500 °C e (3) 500 °C a 1000 °C. Os principais eventos endotérmicos estão apresentados na Tabela 5. Na análise TGA, mostrada na Figura 12b e também apresentada na Tabela 5, a perda de massa total para o *P-com* foi de 85%, enquanto para o *P-sub* foi de 80%.

Na Figura 12 pode ser observado de maneira qualitativa que todos os picos DSC do *P-sub* tem áreas menores e aparecem em temperaturas inferiores às dos picos correspondentes obtidos para o *P-com*, mostrando que o *P-sub* é menos estável termicamente que o *P-com*, isto é, sua calcinação é energeticamente mais favorável, menos endotérmica e, conseqüentemente, pode consumir menos energia.

Figura 12 - Análises térmicas dos precursores *P-com* e *P-sub* (a) DSC e (b) TGA.

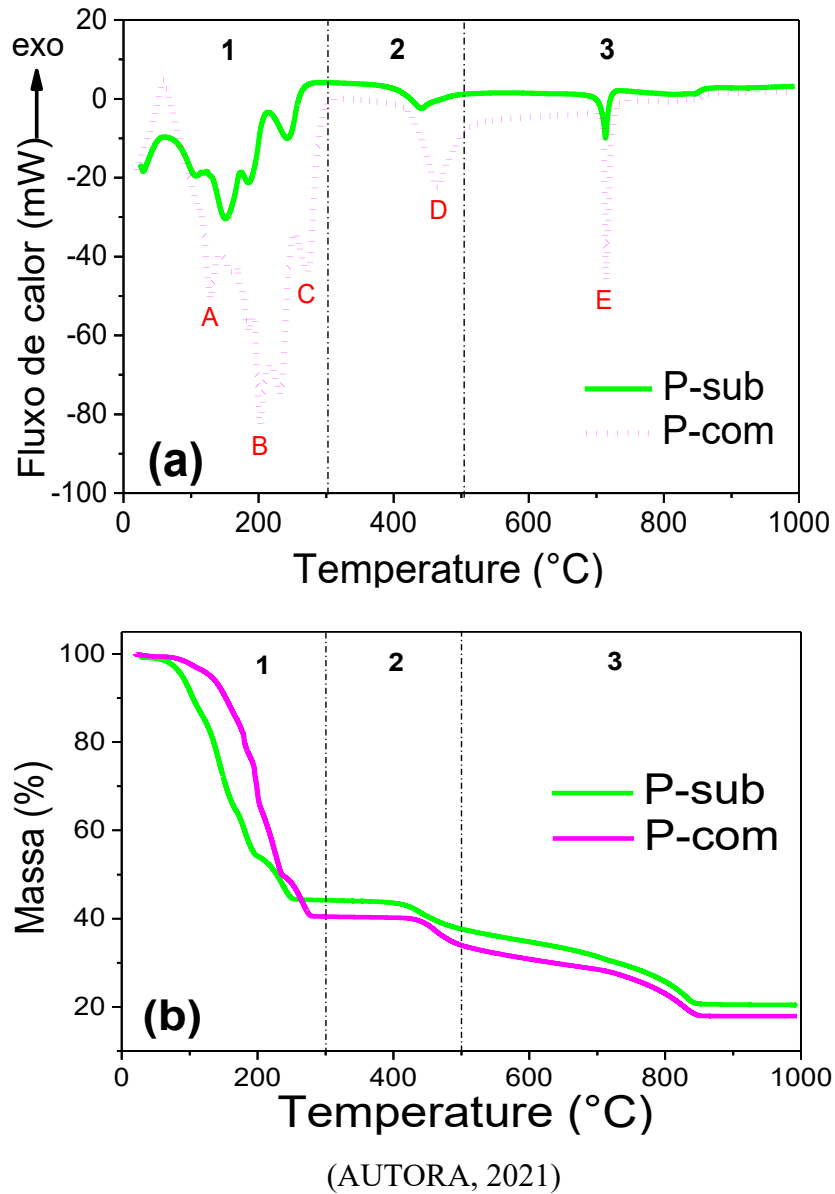


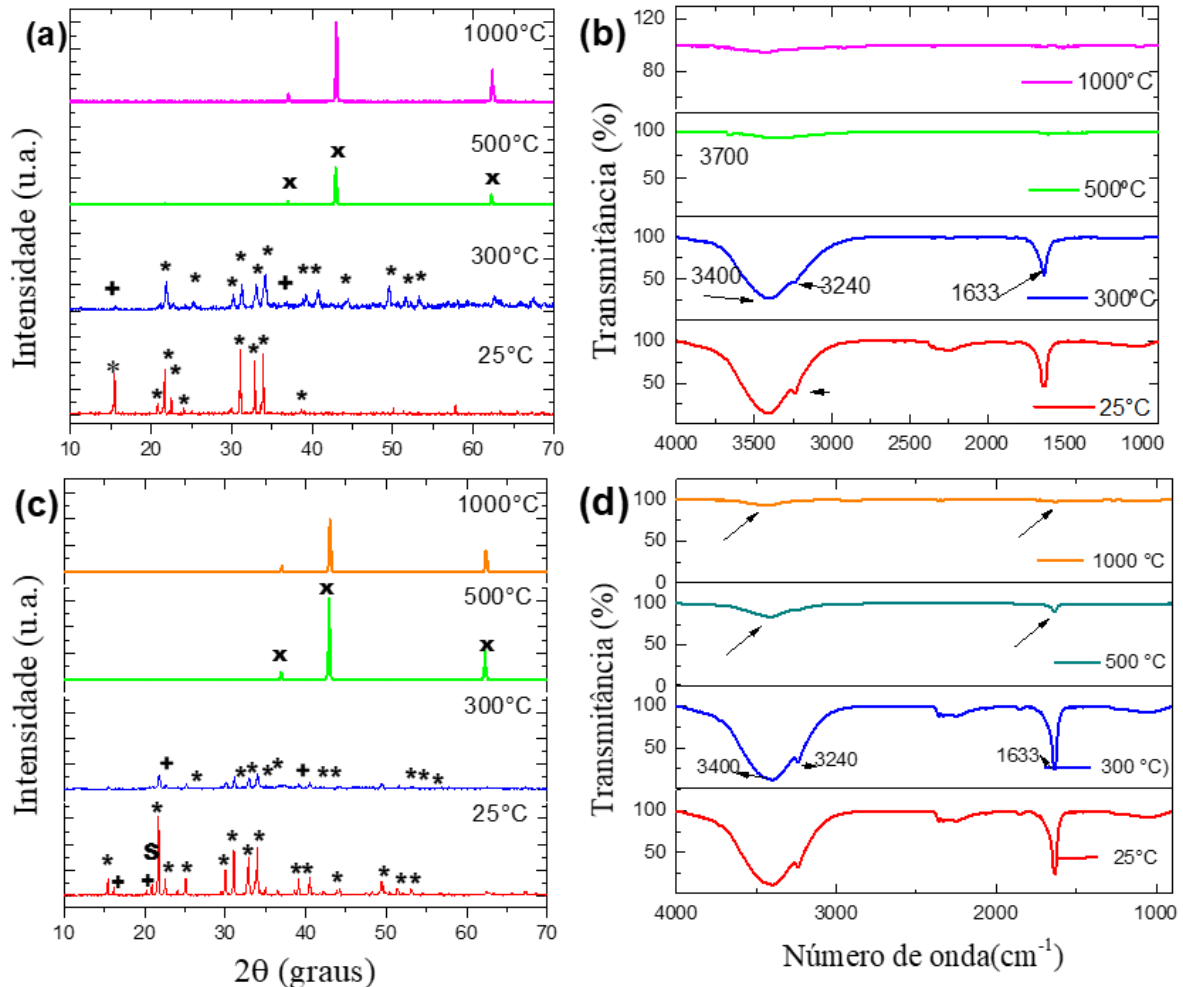
Tabela 5 - Temperaturas de pico e perdas de massa observadas nas regiões delimitadas nos termogramas da Figura 12.

Região		1		2		3		Massa total
Evento	A	B	C	D	E			
<i>P-com</i>	Pico	128,42°C	202,9°C	277,8°C	464,5°C	714,8°C		
	Massa		60%		6%	16%		82%
<i>P-sub</i>	Pico	107,2°C	150,5°C	242,1°C	441,3°C	713,5°C		
	Massa		56%		6%	18%		80%

A decomposição térmica do $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ já foi estudada detalhadamente por vários pesquisadores, e seus trabalhos foram usados como base para a análise dos termogramas. Ao analisar a região (1) das curvas de DSC na Figura 12(a), observa-se três eventos predominantes endotérmicos (A, B e C). Estes eventos estão associados com uma grande perda de massa (60% para o *P-com* e 56% para o *P-sub*), mostrada na Figura 12(b), e são relacionados com perdas de umidade e águas de hidratação, gerando novas espécies do tipo $\text{MgCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ e $\text{MgOHCl} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (KIRSH et al., 1987; HUANG et al., 2010). A próxima região, 2, apresenta apenas um evento endotérmico, D, atribuído a perda de Cl, com perda de massa de 6% para ambos precursores. O evento E, na região 3, com perda de massa de 16% para o *P-com* e 18% para o *P-sub* foi atribuído a perda de $-\text{OH}$ da estrutura (KIRSH et al., 1987; KASHANI-NEJAD, 2006; HUANG et al., 2006; SUGIMOTO et al., 2007). Os dados obtidos nos termogramas da Figura 12 estão resumidos na Tabela 5.

Para melhor estudar em detalhes as transformações ocorridas durante a análise térmica, isotermas foram definidas no termograma da Figura 12, e amostras dos dois precursores tratadas termicamente a 300, 500 e 1000°C por 60 min foram analisadas por DRX e por FTIR. Os resultados para o *P-com* estão apresentados nas Figuras 13(a) e 13(b), e para o *P-sub* estão nas Figuras 13(c) e 13(d), que também apresentam as análises dos precursores *P-com* e *P-sub* sem tratamento térmico (25°C) para efeitos de comparação. Ambos precursores apresentaram comportamento semelhante entre si, frente aos tratamentos térmicos nas mesmas temperaturas.

Figura 13 - Análise dos precursores calcinados a várias temperaturas (a) DRX do *P-com*, (b) FTIR do *P-com*, (c) DRX do *P-sub* e (d) FTIR do *P-sub*. (* Bischofite - $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, syn, S Cristobalite high/ SiO_2 , + Magnesium Chloride Hydroxide Hydrate - $\text{Mg}_3(\text{OH})_5\text{Cl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e/ou $\text{Mg}_2(\text{OH})_3\text{Cl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, x Periclase - MgO)



Os difratogramas das Figuras 13(a) e 13(c) deixam claro que uma transformação de fase importante ocorre entre 300 e 500 °C. Até 300 °C, ambos precursores apresentam a mesma fase majoritária, Bischofita, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, que os das amostras sem tratamento térmico (Figura 11). No entanto, a cristalinidade da Bischofita diminui com o aumento da temperatura de calcinação, o que se pode observar pelo aumento do ruído em relação aos picos, além do surgimento de novas fases intermediárias, como $\text{Mg}_3(\text{OH})_5\text{Cl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (JCPDS 00-045-0908) e/ou $\text{Mg}_2(\text{OH})_3\text{Cl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (JCPDS 00-007-0420), no tratamento térmico a 300 °C.

Entre 500 °C e 1000 °C, a única fase presente é o MgO (JCPDS 01-087-0651; ICSD 64928), com picos bem definidos e linha base linear, indicando boa cristalinidade. Estas características melhoram com o aumento da temperatura de calcinação.

Os espectros FTIR do *P-com* e do *P-sub* estão mostrados nas Figuras 13(b) e 13(d), respectivamente. Os grupos funcionais identificados e seus respectivos comprimentos de onda são os mesmos apresentados anteriormente na Tabela 4. Ao analisar os espectros de FTIR do *P-com* e do *P-sub*, observa-se que são similares entre si em todas as temperaturas de calcinação. Pode-se observar as bandas características do $\text{Mg}(\text{OH})_2$ nos tratamentos térmicos até 400°C (descritas na Tabela 4). Estes resultados estão de acordo com os resultados observados nos termogramas de DSC/TGA onde ocorre a hidrólise térmica (Figura 12 Região (1)). A partir de 500°C , as bandas relativas a $-\text{OH}$ (3400 , 3240 , 1633 cm^{-1}) e as bandas correspondentes ao Mg-OH (618 , 480 cm^{-1}) praticamente desaparecem. Esses eventos correspondem à Região (2) da Figura 12. Observa-se, no entanto, alguns resquícios das primeiras bandas e o aparecimento de uma nova pequena banda em 3700 cm^{-1} , que se deve à presença de $-\text{OH}$ pertencente a estrutura do óxido $(\text{Mg-OH})_n$, possivelmente devido à reidratação das amostras entre a calcinação e a análise.

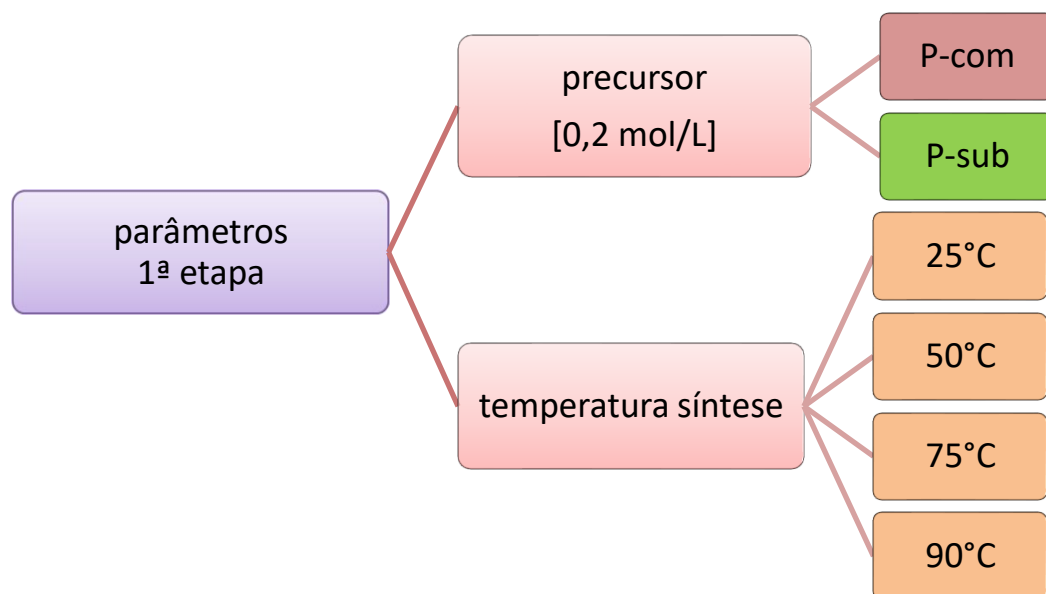
Após a caracterização do resíduo *P-sub* em comparação com produto comercial equivalente (*P-com*), foi conduzida a síntese em paralelo usando os dois precursores, visando a obtenção de nanopartículas de MgO e $\text{Mg}(\text{OH})_2$, que será detalhada na Parte 2.

4.2 PARTE 2: SÍNTESE DE *nano-MgO* A PARTIR DOS PRECURSORES *P-COM* E *P-SUB*

Esta seção 4.2 apresenta a metodologia de síntese Sol-Gel por precipitação dos nanomateriais $\text{Mg}(\text{OH})_2$ e MgO , a partir de dois precursores à base de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, um comercial e o subproduto da reação magnesiotérmica, *P-com* e *P-sub*, conforme descrito anteriormente. Assim, para especificar de qual precursor cada nanomaterial provém, foi acrescido o sufixo *-com* ou *-sub*.

O Quadro 7 apresenta os parâmetros da primeira etapa de síntese dos nanomateriais: tipo de precursor e variação da temperatura de síntese. Nesta parte do estudo, foram usados ambos precursores apenas na concentração 0,2 mol/L. Concentrações menores também foram testadas, mas não se mostraram satisfatórias pela baixa quantidade de nanomaterial produzida. Os pós sintetizados na 1ª etapa de síntese foram secos ao ar e temperatura ambiente por cerca de 5 dias.

Quadro 7 - Parâmetros da 1ª etapa de síntese: concentração molar do precursor e Temperatura de síntese.



4.2.1 Variação de pH e potencial Zeta durante a síntese

A 1ª etapa da rota de síntese dos nanomateriais utilizada neste trabalho é semelhante a uma titulação com NaOH. A fim de estudar em detalhe as variações que ocorrem durante a síntese, uma titulação (Figura 14) foi realizada, com a adição gota a gota do NaOH 1 mol/L na solução do precursor, sendo medidos *in situ* o pH e o potencial Zeta. O mesmo experimento foi realizado para ambos precursores, *P-com* e *P-sub*.

Figura 14 - Equipamento usado para a titulação simulando a primeira etapa da síntese dos nanomateriais.



(AUTORA, 2021)

A titulação resultou nas curvas de potencial zeta em função do pH apresentadas na Figura 15, para as soluções da síntese de *nano-Mg(OH)₂*, a partir dos precursores *P-com* e *P-sub*, respectivamente.

O *P-com* dissolveu facilmente em H₂O pura, resultando em uma solução límpida com pH levemente ácido (= 6,5). Durante a titulação, o pH subiu rapidamente de 6,5 até 9 (observou-se a formação de precipitados seguida de dissolução dos mesmos). Com aumento do pH~10, a suspensão atinge a estabilidade com potencial zeta positivo +30 mV, onde as *nano-Mg(OH)₂* precipitam, deixando a solução mais turva. Porém, após a precipitação estar completa, o pH voltou a subir com a adição contínua do NaOH 1M até cerca de pH 13.

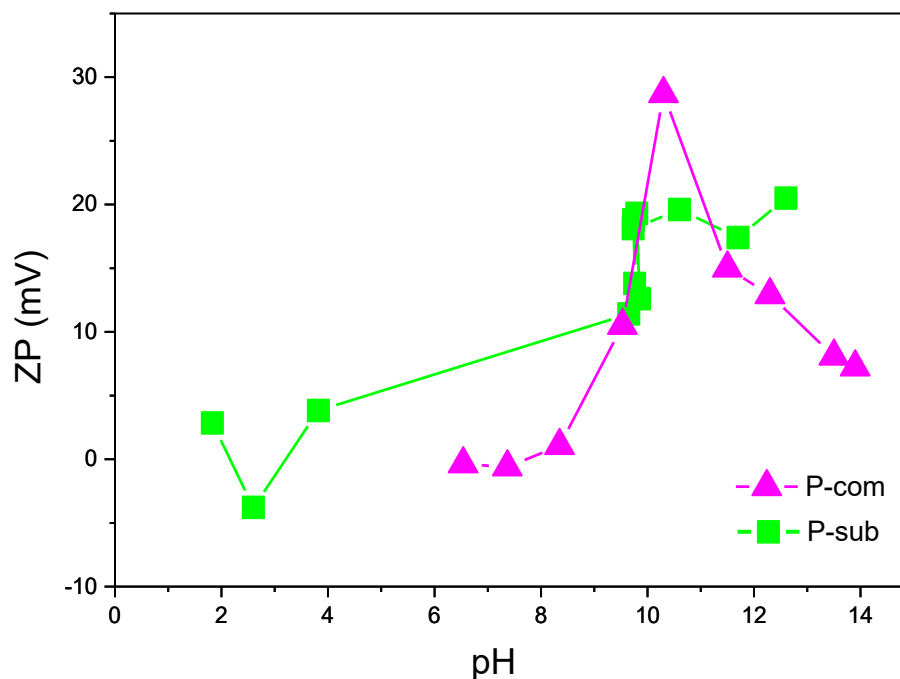
Por outro lado, é interessante notar que o pH inicial da solução *P-sub* é 1,8 (curva em verde). Conforme discutido anteriormente (ver seção 3.1), não foi possível dissolver o *P-sub*

somente em água, sendo necessário adicionar de HCl concentrado (HCl 6 mol/L), seguida por filtração e lavagem, resultando em uma solução de pH fortemente ácido. No início da reação, com a adição de NaOH, observa-se um aumento do pH entre 1,8 e 4,0, e a variação de potencial zeta entre valores positivos e negativos, pois ainda não existe uma concentração mínima necessária de partículas estáveis para caracterizar o potencial elétrico. Continuando a adição de NaOH, ocorre o aumento rápido do pH de 4 a ~10, e a suspensão, ainda instável, apresenta um potencial zeta positivo ~10 mV. No pH 10 é observado que o potencial aumenta com a adição de NaOH, porém o pH permanece constante, indicando que neste pH é onde ocorre a precipitação do $Mg(OH)_2$. Quando a reação de precipitação se completa, o pH volta a subir e o potencial das partículas permanece constante em torno de +20 mV mesmo em pH maiores.

Em ambas amostras, no início da titulação, abaixo do pH 10, o potencial zeta (ZP) inicia próximo a 0 mV, sendo até mesmo negativo, pois ainda não existem partículas para serem medidas.

Foram feitas várias tentativas de medidas de tamanhos de partículas por dispersão de luz, porém devido à rápida aglomeração, nenhum dado pode ser considerado.

Figura 15 - Curva de potencial Zeta em função do pH, medida durante titulação potenciométrica simulando as variações que ocorrem durante a síntese dos nanomateriais a partir dos precursores a) *P-com* (curva em rosa) e do b) *P-sub* (curva em verde).



(AUTORA, 2021)

4.2.2 Rendimento da síntese

O rendimento da primeira etapa da síntese foi calculado para ambos precursores a 25°C, usando o xerogel após 48 horas de secagem a 60°C. Os resultados indicaram um rendimento médio de 98,6%.

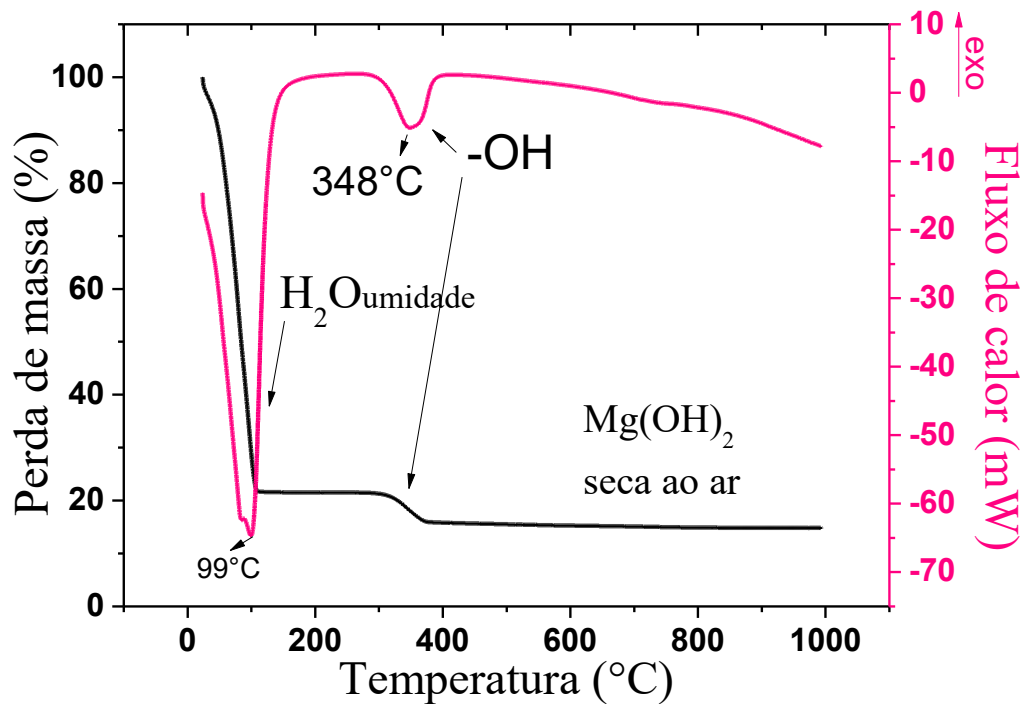
O rendimento da segunda etapa foi de aproximadamente 100% pois se trata apenas da perda de H₂O na calcinação, proveniente das hidroxilas e de eventual umidade absorvida.

4.2.3 Caracterização térmica - xerogel

4.2.3.1 Análises DSC e TGA do Mg(OH)₂-com sintetizado

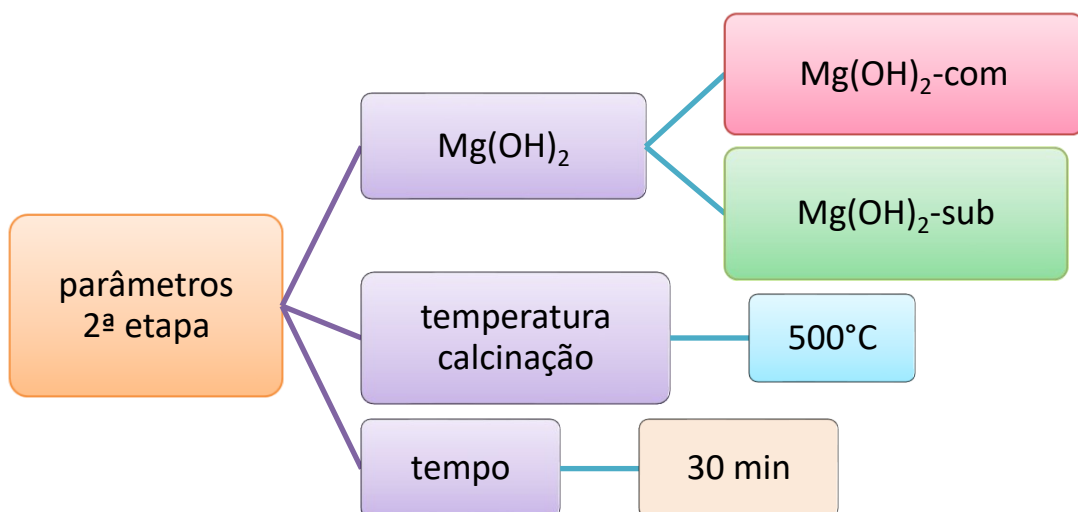
O primeiro xerogel, obtido a 25°C a partir do *P-com*, foi submetido à análise térmica, DSC e TGA. O termograma está apresentado na Figura 16. O primeiro pico endotérmico a 99°C, associado com cerca de 80% de perda de massa foi atribuído à perda de umidade. O segundo pico, entre 295 e 400°C, com pico endotérmico em 348°C é resultado da desidroxilação, e conseqüente formação do MgO-*com*. A partir dessa análise foi definida a temperatura de 500°C para calcinação (segunda etapa da síntese), visando a conversão completa do Mg(OH)₂ em MgO. Todos os xerogéis foram, então, calcinados por 30 min nesta temperatura em forno tipo mufla ao ar. O Quadro 8 refere-se aos parâmetros da segunda etapa de síntese: a temperatura de calcinação (500°C), definida pela análise térmica, e o tempo de calcinação (30 min), definido por testes preliminares.

Figura 16 - Termogramas DSC e TGA do *nano-Mg(OH)₂*-com sintetizado a 25°C.



(AUTORA, 2021)

Quadro 8 - Parâmetros da segunda etapa de síntese: $Mg(OH)_2$ sintetizado com diferentes precursores e temperatura de calcinação de 500°C.



Os nanomateriais produzidos antes e após a calcinação, ambos pós brancos, foram caracterizados por DSC, FTIR, DRX e FEG, MET/SAED, a fim de se verificar os efeitos dos

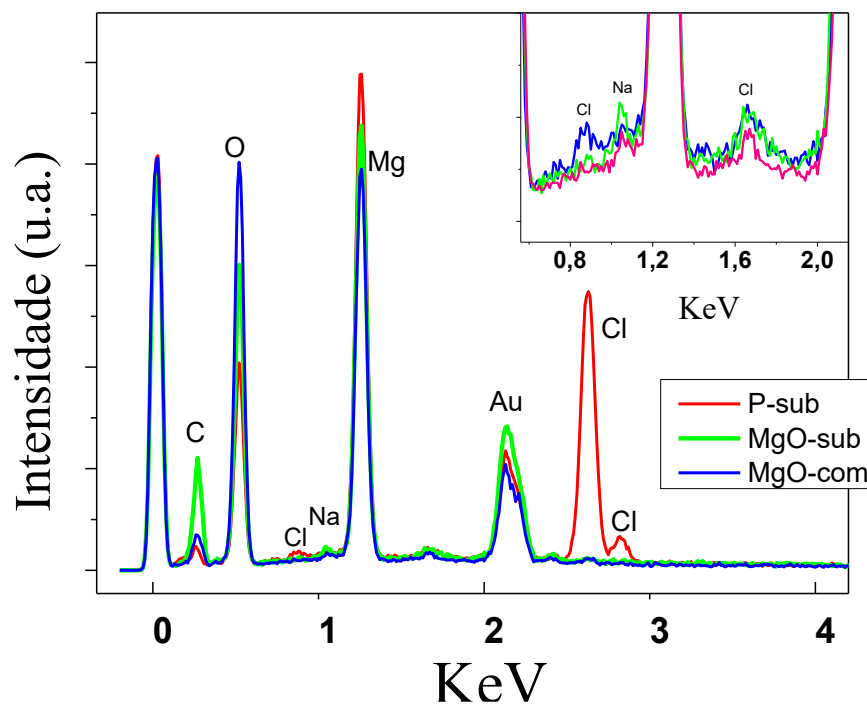
parâmetros de síntese usados nos tamanhos de cristalito e de partícula obtidos. Os pós produzidos após a segunda etapa também foram analisados por EDS para determinação da pureza obtida.

4.2.4 Caracterização química – pós após a calcinação

4.2.4.1 Análise EDS MgO-com e MgO-sub sintetizados

Os pós produzidos após a calcinação para ambos precursores também foram submetidos a análise química qualitativa por EDS para avaliar a pureza obtida pela rota de síntese proposta neste estudo. Os resultados são mostrados na Figura 17 e indicam pureza similar para ambos nanopartículas produzidas de *MgO-com* e *MgO-sub*. Todos pós produzidos deveriam conter somente quantidade residual de NaCl, originado na síntese, o que indica a necessidade de aumentar as etapas de lavagem dos precipitados durante a síntese. O MgO produzido a partir do *P-sub* pode também conter elementos residuais originados do quartzo, matéria-prima usada na produção do silício grau solar.

Figura 17 - Espectros EDS do *MgO-sub* e *MgO-com*. O espectro *P-sub* é também apresentado para comparação.

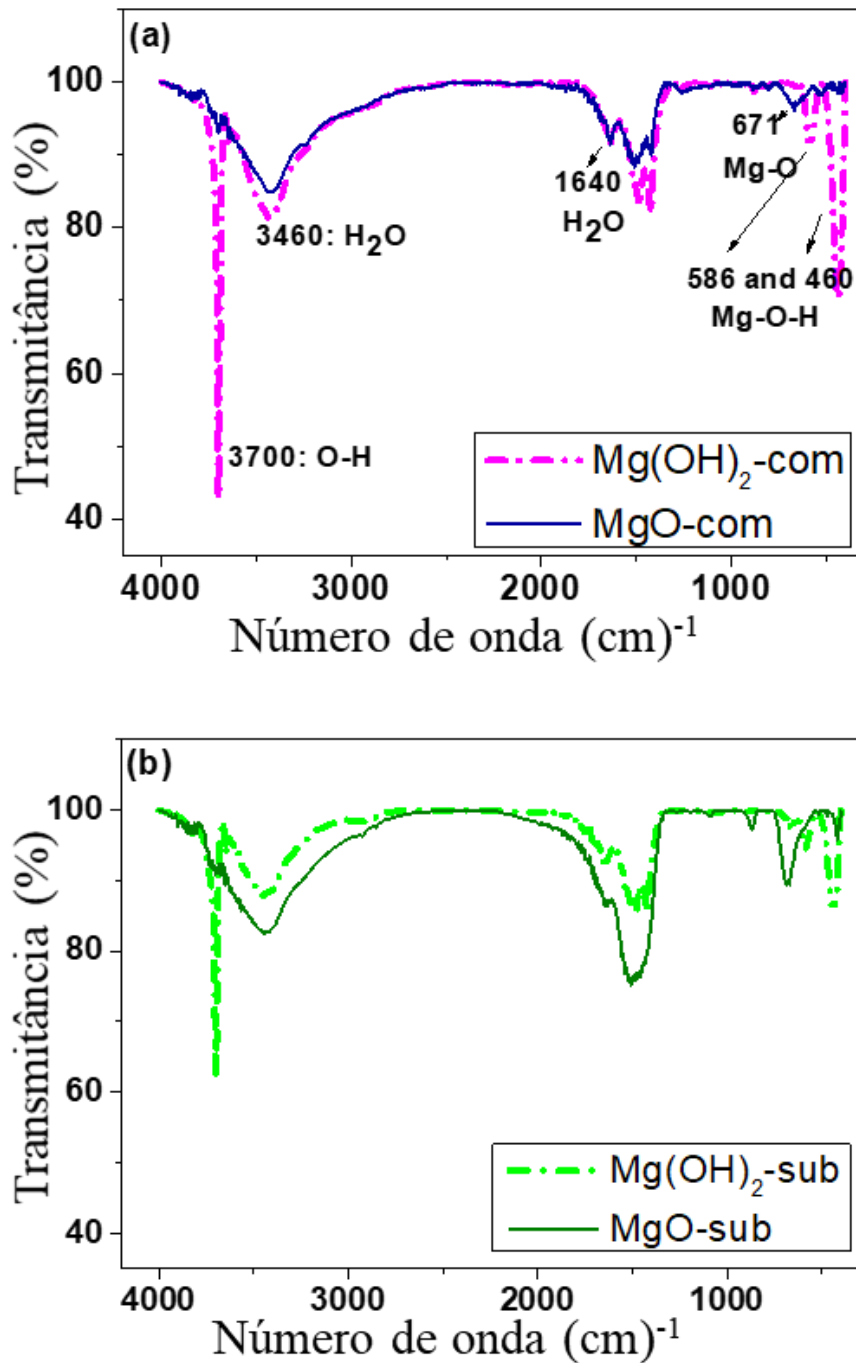


(AUTORA,2021)

4.2.4.2 Análises FTIR do xerogel $Mg(OH)_2$ e do MgO

As amostras obtidas antes e após a calcinação foram analisadas por FTIR, para observar as modificações químicas esperadas nas moléculas nesse processo. Os espectros obtidos estão apresentados na Figura 18.

Figura 18 - Espectros FTIR do a) $Mg(OH)_2$ -com e do MgO -com, b) $Mg(OH)_2$ -sub e do MgO -sub.



(AUTORA, 2021)

Os espectros de FTIR obtidos para os materiais sintetizados a partir de ambos precursores mostraram grande similaridade entre si (Figura 18 (a) e (b)). Podem ser observados picos semelhantes aos já identificados na Tabela 4 para os precursores. O pico observado a 3700 cm^{-1} somente para as amostras $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (antes da calcinação) é típico para hidroxilas, correspondendo ao alongamento O–H. A banda larga a 3460 cm^{-1} , relacionada aos grupos -OH adsorvidos, e o pico a 1640 cm^{-1} , característico das vibrações H-O-H, presentes nos quatro espectros, devem provavelmente ser relacionados ao caráter higroscópico do MgO. Porém, tanto na Figura 18(a) quanto na Figura 18(b), as bandas a 460 and 586 cm^{-1} indicam o estiramento Mg-O-H, não observado para as amostras calcinadas (MgO) nas mesmas figuras, mas presente nos espectros FTIR dos precursores, mostrados na Figura 11 (ver seção 4.2.3). O pico a 671 cm^{-1} confirma a presença das vibrações Mg-O nas amostras calcinadas. Assim, pode-se observar que a calcinação ocorreu como esperado, transformando o $\text{Mg}(\text{OH})_2$ em MgO (KIRSH, et al., 1987; AN et al., 2010; SONG et al., 2010; REZAEI et al., 2011; RUSSO et al., 2012; TAMILSELVI et al., 2013).

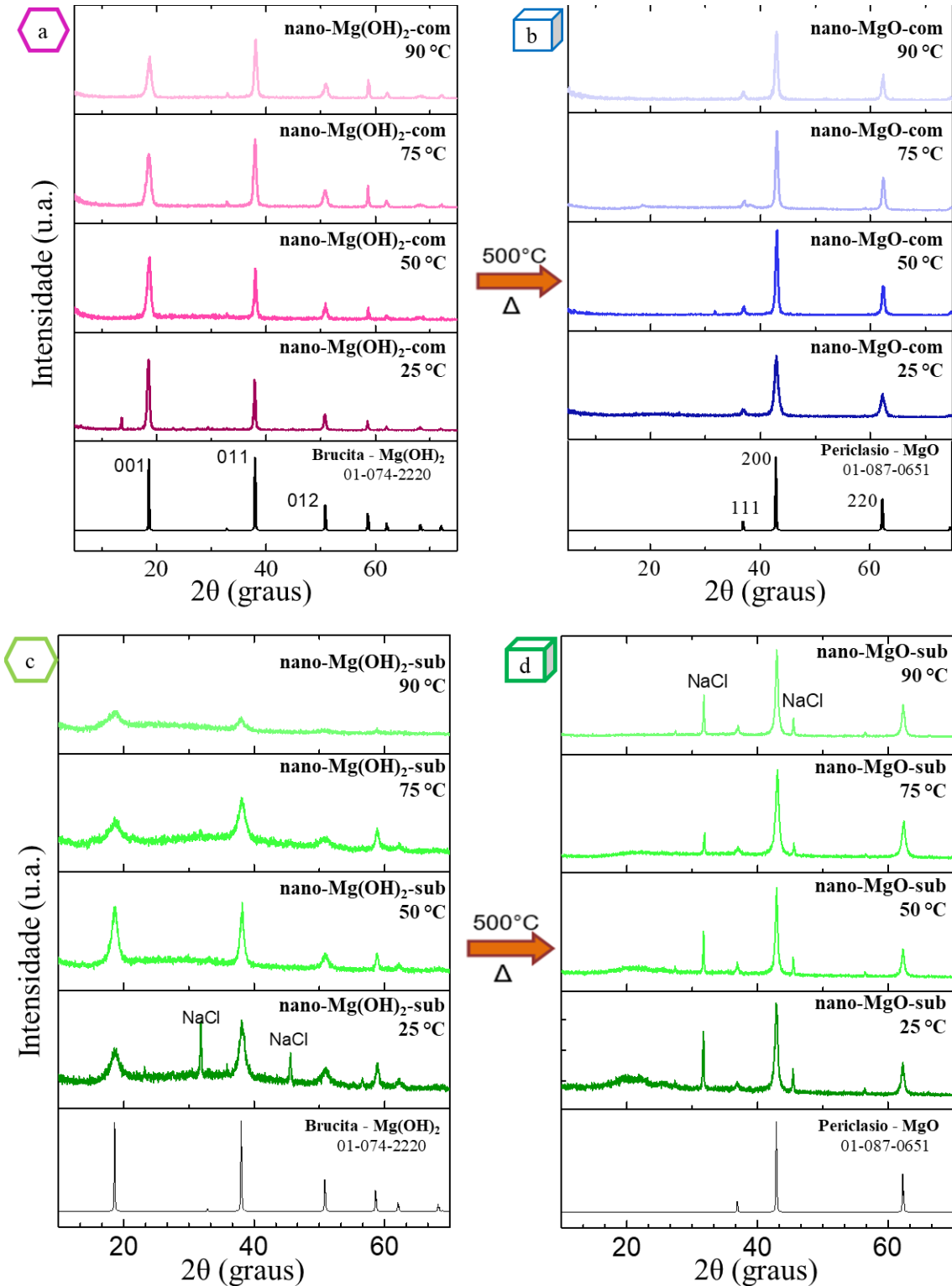
4.2.5 Caracterização estrutural e morfológica do xerogel e dos pós sintetizados

4.2.5.1 Análises DRX do $\text{Mg}(\text{OH})_2$ e do MgO

As amostras obtidas a partir dos precursores *P-com* e *P-sub* nas quatro temperaturas de síntese definidas no Quadro 7 foram caracterizadas por DRX antes e após a calcinação. Esses difratogramas estão apresentados na Figura 19.

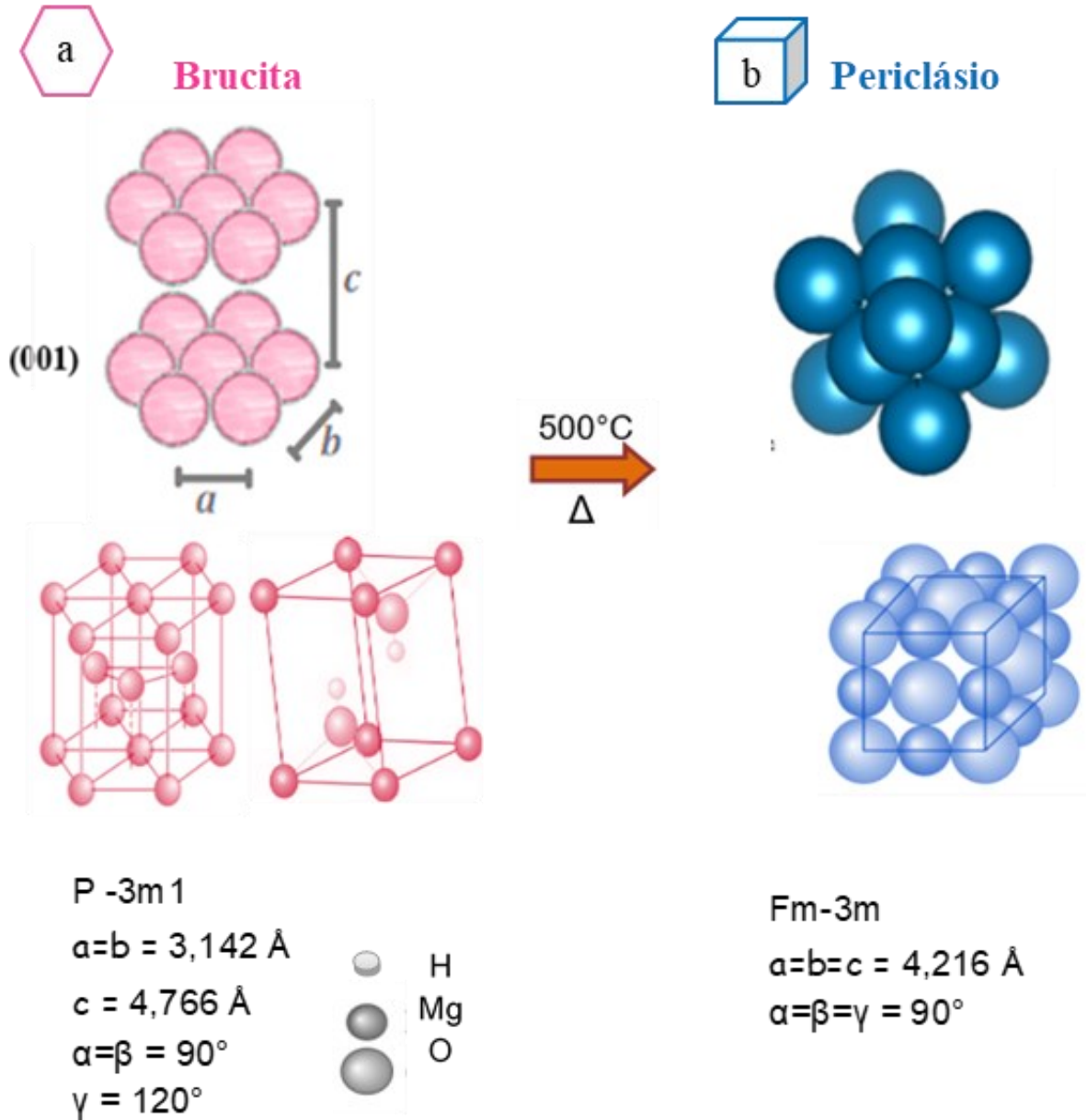
Confirmando os resultados esperados, uma única fase cristalina de magnésio foi identificada após a secagem ao ar do xerogel não-calcinado: a Brucita, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, do sistema hexagonal P-3m1 (JCPDS 01-074-2220). Após a calcinação do $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -*com* o MgO do sistema cúbico Fm-3m (JCPDS 01-087-0651) foi produzido. As fases cristalinas identificadas estão representadas também na Figura 20, e suas correspondentes cartas JCPDS referenciadas estão nos anexos B e C, respectivamente.

Figura 19 - DRX das amostras de a) $Mg(OH)_2$ -com, b) MgO -com, c) $Mg(OH)_2$ -sub e d) MgO -sub produzidas a 25, 50, 75 e 90°C.



(AUTORA, 2021)

Figura 20 - Fases identificadas através dos difratogramas de raios X das amostras produzidas com os dois precursores a) Brucita, $Mg(OH)_2$ e do b) Periclásio, MgO .



(Adaptado de Askeland, 2008; AUTORA, 2021)

Observa-se que as amostras obtidas com o *P-com* (Figuras 19(a) e (b)) apresentaram maior cristalinidade, isto é, picos mais definidos e com menor FWHM (*Full Width At Half Maximum*), indicando tamanhos de cristalito (TC) maiores que os das amostras correspondentes obtidas com o *P-sub* (Figura 19 (c) e (d)). Nas Figuras 19(a) e (b), correspondentes aos nanomateriais sintetizados com o *P-com*, a presença de Halita é mínima em todos os difratogramas. Na Figura 19(d) se observa a presença de NaCl (Halita) residual

para todas as temperaturas de síntese do MgO-*sub*, enquanto na Figura 19(c) é observada apenas no difratograma do Mg(OH)₂-*sub* sintetizadas a 25°C. A 50 e a 75°C, os picos correspondentes à Halita são quase imperceptíveis e, a 90°C, inexistentes.

Para melhor estudar esses fenômenos observados, os difratogramas foram refinados pelo método de Rietveld (RIETVELD, 1967, 2014; YOUNG, 1998), utilizando-se o programa para computador MAUD (Luterotti, 1999), para a determinação do tamanho de cristalito (TC), a concentração de Halita residual (%NaCl), e os parâmetros de rede (a , c) das fases Brucita e Periclásio sintetizadas a partir dos dois precursores. Os resultados obtidos para as quatro temperaturas de síntese avaliadas estão mostrados na Tabela 6.

Na Tabela 6, pode-se observar que os pós Mg(OH)₂-*com*, MgO-*com*, Mg(OH)₂-*sub* e MgO-*sub* apresentaram TCs inferiores a 100 nm, o que os caracteriza como materiais nanoestruturados.

Na Tabela 6, também pode ser observado que as amostras Mg(OH)₂-*sub* e MgO-*sub* sintetizadas a 25°C apresentam os maiores %NaCl, 9,5% e 11,7%, respectivamente. Observa-se que esses teores diminuem com o aumento da temperatura de síntese, com exceção da amostra MgO-*sub* a 90°C. Além disso, todas as amostras MgO-*sub* apresentaram %NaCl maiores que as amostras Mg(OH)₂-*sub*. Por exemplo, a 90°C, o percentual %NaCl na amostra Mg(OH)₂-*sub* é 0,0%, enquanto para o MgO-*sub* é 8,3%. Considerando que a solubilidade de NaCl é maior nas temperaturas mais elevadas, pode-se sugerir que tenha sido facilitada a sua entrada em solução sólida na estrutura da Brucita, em vez de precipitar na forma da fase Halita durante a secagem. Isso pode fazer com que os parâmetros de rede (a , c) aumentem com a temperatura, como foi observado nas amostras Mg(OH)₂ (Tabela 6). A temperaturas menores, no entanto, a Halita livre precipita mais facilmente, o que foi verificado nas amostras feitas a 25°C. Por outro lado, os TCs das mesmas amostras (com exceção da amostra Mg(OH)₂-*sub* sintetizada a 50°C, onde o TC apresentou valor maior que todos os demais do mesmo grupo) apresentaram um comportamento inverso do observado para os parâmetros de rede a e c (Tabela 6).

Além disso, o parâmetro de rede a calculado para as amostras MgO-*sub* apresentou valores iguais para as temperaturas de 25 e 90°C, e semelhantes para 50 e 75°C. Comportamento semelhante pode ser visto para as amostras do MgO-*com*. Porém, não parece haver relação do TC com a temperatura para essas amostras.

Tabela 6 - Tamanhos de cristalito calculados e parâmetros de rede refinados pelo Método de Rietveld das fases Brucita ($Mg(OH)_2$) e Periclásio (MgO) das amostras sintetizadas a partir do *P-com* e *P-sub* a 25°C, 50°C, 75° e 90 °C. Também estão apresentados as respectivas referências ICSD de cada fase e o GOF (goodness of fit) para cada refinamento.

Temp Síntese (°C)	Mg(OH) ₂									MgO								
	ICSD 165672	<i>nano-Mg(OH)₂-com</i>				<i>nano-Mg(OH)₂-sub</i>				ICSD 64928	<i>nano-MgO-com</i>				<i>nano-MgO-sub</i>			
	<i>a</i> <i>c</i> (Å)	<i>a</i> <i>c</i> (Å)	TC (nm)	NaCl %	GOF	<i>a</i> <i>c</i> (Å)	TC (nm)	NaCl %	GOF	<i>a</i> (Å)	<i>a</i> (Å)	TC (nm)	NaCl %	GOF	<i>a</i> (Å)	TC (nm)	NaCl %	GOF
25	3,1800 4,7630	3,1498 4,7774	43,095	0,0	1,36	3,1407 4,7782	9,652	9,5	1,23	4,2160	4,2277	18,998	0,0	1,08	4,2218	23,524	11,7	1,15
50		3,1511 4,7853	24,451	0,0	1,23	3,1422 4,7817	14,229*	0,3	1,32		4,2205	37,304	2,4	0,99	4,2173	28,762	8,0	1,15
75		3,1517 4,7856	22,518	0,1	1,46	3,1424 4,7903	6,886	1,6	1,31		4,2183	37,483	0,3	1,03	4,2174	20,303	4,1	1,13
90		3,1524 4,7888	22,735	0,0	1,39	3,1686 4,7970	5,756	0,0	1,33		4,2220	33,279	0,0	0,86	4,2218	27,528	8,3	1,13

* Amostra *nano-Mg(OH)₂-sub* sintetizada a 50°C, apresenta-se fora da curva de tendência.

4.2.5.2 Análises FEG do MgO-com e do MgO-sub

As Figuras 21, 22, 23 e 24 apresentam micrografias eletrônicas de varredura de alta resolução por emissão de campo (FEG) das amostras sintetizadas a 25°C, 50°C, 75°C e 90°C, respectivamente, a partir do (a) *P-com* e do (b) *P-sub* e calcinadas a 500 °C por 30 min. A amostra sintetizada a 90°C a partir do precursor comercial (*P-com*), porém, foi analisada por MEV (Figura 5.11 (a)). Todas as amostras foram analisadas com ampliações de 100.000x.

Observa-se que as partículas de óxido de magnésio produzidas estão em escala nanométrica, sendo então denominadas *nano-MgO-com* e *nano-MgO-sub*, respectivamente. Além disso, percebe-se a formação de aglomerados de *nano-MgO* constituídos por nanoestruturas facetadas e irregulares, quando sintetizadas a baixas temperaturas, exibindo uma ampla gama de tamanhos, que diminuem com o aumento da temperatura de síntese. Tamanhos de partículas variando entre 25 e 110 nm para *nano-MgO-com*, e entre 25 e 50 nm para e *nano-MgO-sub*, aproximadamente, foram obtidos (ver seção 5.5.3).

É interessante destacar que as partículas *nano-MgO-sub* apresentam uma microestrutura mais refinada, isto é, tamanhos menores e mais uniformes com relação às *nano-MgO-com*.

No entanto, essa técnica de microscopia não se mostrou eficaz na caracterização das nanopartículas, porque seus aglomerados não podem ser resolvidos. Para melhor observar o formato e tamanho das nanopartículas, foram feitas análises de MET100, apresentadas na próxima seção 4.2.5.3.

Figura 21 - Micrografias eletrônicas de varredura por emissão de campo das (a) *nano-MgO-com* e das (b) *nano-MgO-sub* sintetizadas a 25°C e calcinadas a 500°C por 30 min.

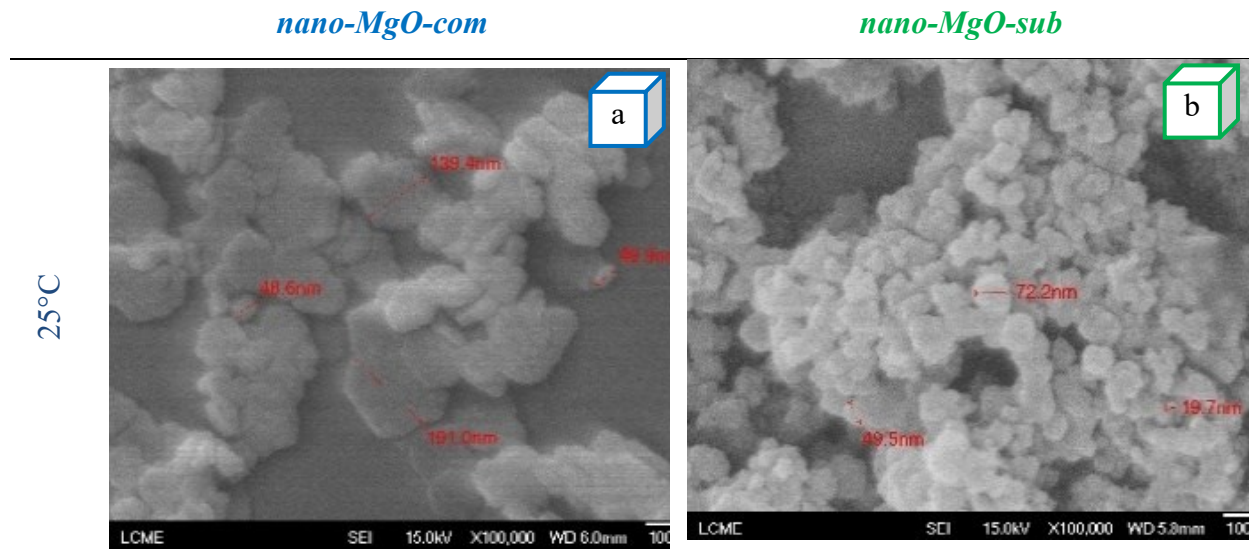


Figura 22 - Micrografias eletrônicas de varredura por emissão de campo das (a) *nano-MgO-com* e das (b) *nano-MgO-sub* sintetizadas a 50°C e calcinadas a 500°C por 30 min.

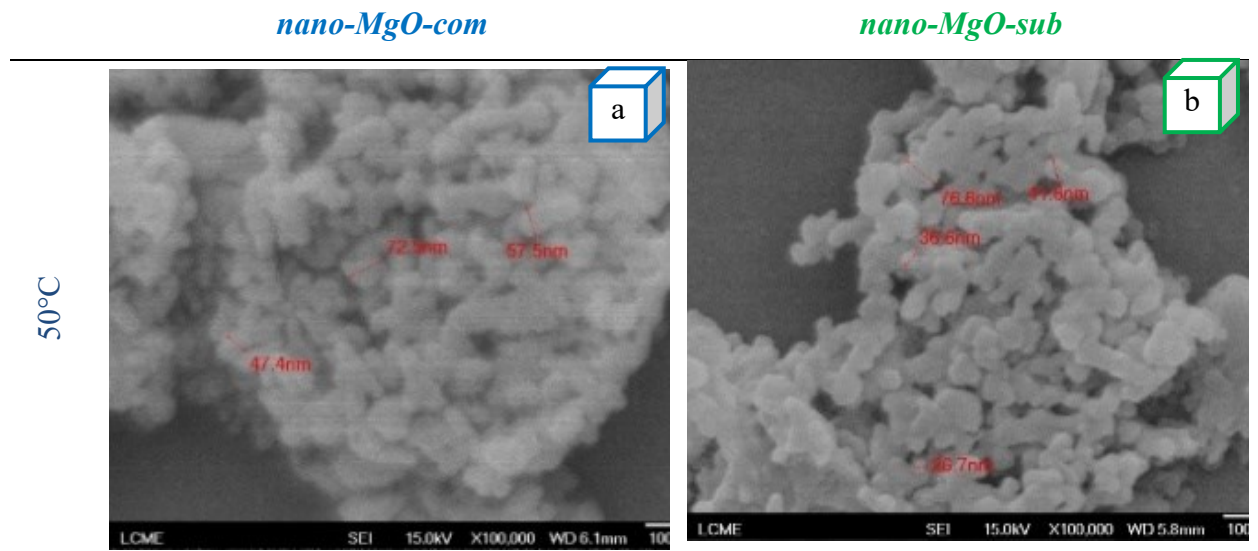


Figura 23 - Micrografias eletrônicas de varredura por emissão de campo das (a) *nano-MgO-com* e das (b) *nano-MgO-sub* sintetizadas a 75°C e calcinadas a 500°C por 30 min.

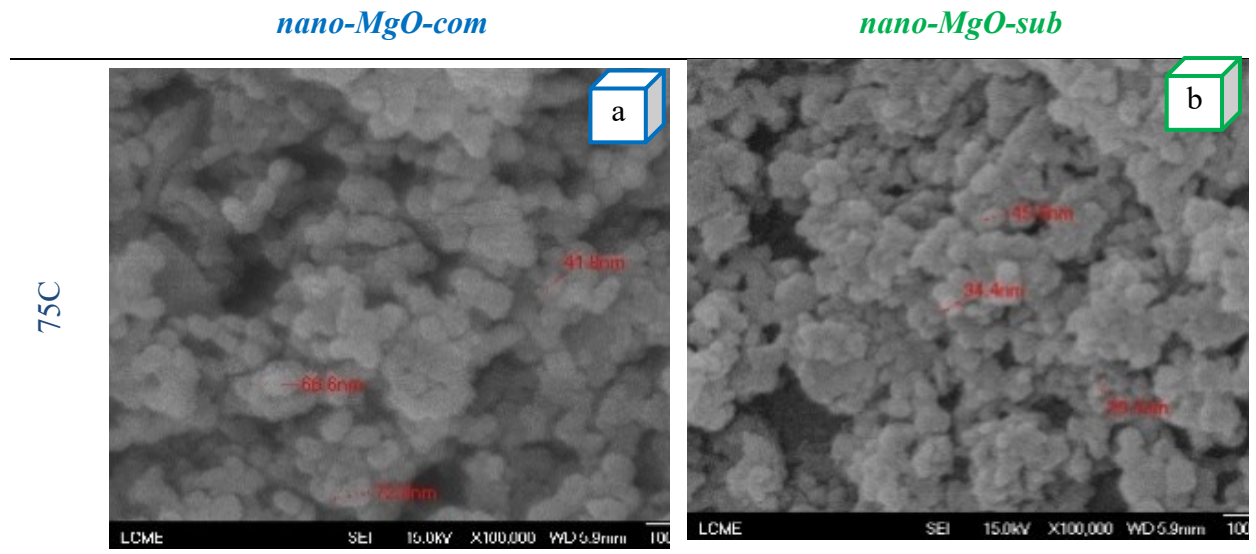
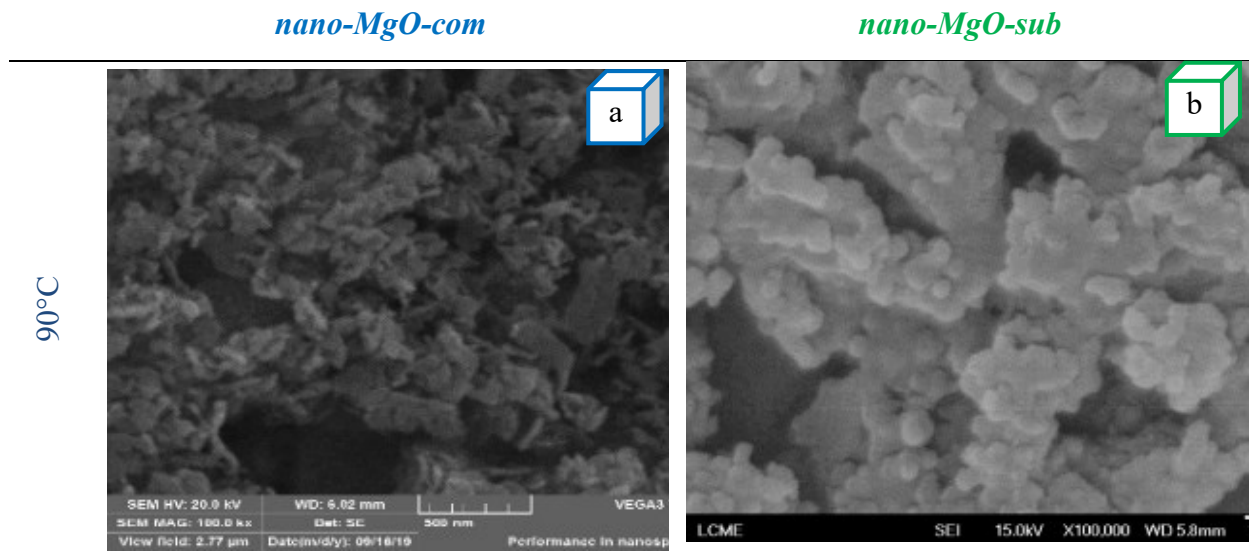


Figura 24 - Micrografias eletrônicas de varredura por emissão de campo das(a) *nano-MgO-com* e das (b) *nano-MgO-sub* sintetizadas a 90°C e calcinadas a 500°C por 30 min..



4.2.5.3 Análises MET e SAED do nano-MgO-com e do nano-MgO-sub

As Figuras 23 e 24 apresentam as imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) das amostras sintetizadas a 25, 50, 75 e a 90°C, a partir do *P-com* e do *P-sub* a 0,2 mol/L.

Os padrões de difração de elétrons (SAED) correspondentes a essas micrografias também estão mostrados nas Figuras 21 e 22, enquanto a Tabela 7 mostra a identificação dos padrões de difração de elétrons em comparação com o JCPDS 01-087-0651 do Periclásio (MgO).

A distribuição do tamanho de partículas (DTPs) foi determinada em função dos parâmetros de síntese por análise das imagens MET, através do programa para computador Imat (IMAT, 2019), de domínio público. Os histogramas obtidos estão na Figura 26.

Observa-se que na temperatura de síntese mais alta tanto as nanopartículas mostradas nas Figuras 25 e 26 apresentam tamanhos médios menores e mais uniformes como pode ser observado pelas distribuições de tamanho mais estreitas (Figura 26). Por outro lado, as *nano-MgO-sub* (Figura 26) apresentam, de maneira geral, tamanhos e formatos mais uniformes em relação às *nano-MgO-com* (Figura 25). Porém, a principal diferença observada é o formato das partículas: enquanto as *nano-MgO-sub* apresentam formato cúbico, condizente com a estrutura cristalina prevista e encontrada por SAED, as partículas *nano-MgO-com* têm uma tendência a manter a forma hexagonal do *nano-Mg(OH)₂* original, além de uma mistura de vários formatos e tamanhos, passando de lamelas-hexagonais com quase 200 nm de diâmetro (Figura 25(a)) a pequenas partículas hexagonais, arredondadas, ou em formato de paralelepípedos com cerca de 50 nm (Figura 25(b)-(d)). A presença de vários formatos de partícula sugere que há uma transição de forma durante a etapa de calcinação, partindo das lamelas-hexagonais até o formato cúbico. Esta transição parece ser mais efetiva quando as partículas são pequenas, como pode ser visto nas amostras *nano-MgO-sub*, (Figura 26). Estas características de diferentes formatos também foram encontradas por outros pesquisadores, que sugerem que as nanopartículas mudam a forma de acordo com as condições de síntese, como precursor, temperatura e saturação. (KUMARI 2009; VELDURTHI et al., 2012). O formato de lamelas hexagonais é o mais comum obtido nas sínteses de Mg(OH)₂ a partir de MgCl₂.6H₂O e Mg(NO₃)₂.6H₂O (AN, 2010; DING, 2001). Porém, quando foi usado MgSO₄ como precursor, foram obtidas agulhas e, usando Mg, obtiveram-se partículas com forma de discos (DING, 2001). Variando-se a temperatura de calcinação de 400 a 600 e a 800°C,

pesquisadores conseguiram melhorar a cristalinidade e, conseqüentemente, definir melhor o formato das partículas, quase esféricas a temperaturas inferiores (SOLEIMANIAN, 2015).

A Tabela 7 mostra a identificação dos padrões de difração de elétrons em comparação com o JCPDS 01-087-0651 do Periclásio (MgO).

Figura 25 - Micrografias eletrônicas de transmissão do *nano-MgO-com* sintetizado a 25°C (a), 50°C (b), 75°C (c) e 90°C (d), e os respectivos padrões de difração de elétrons (SAED).

nano-MgO-com

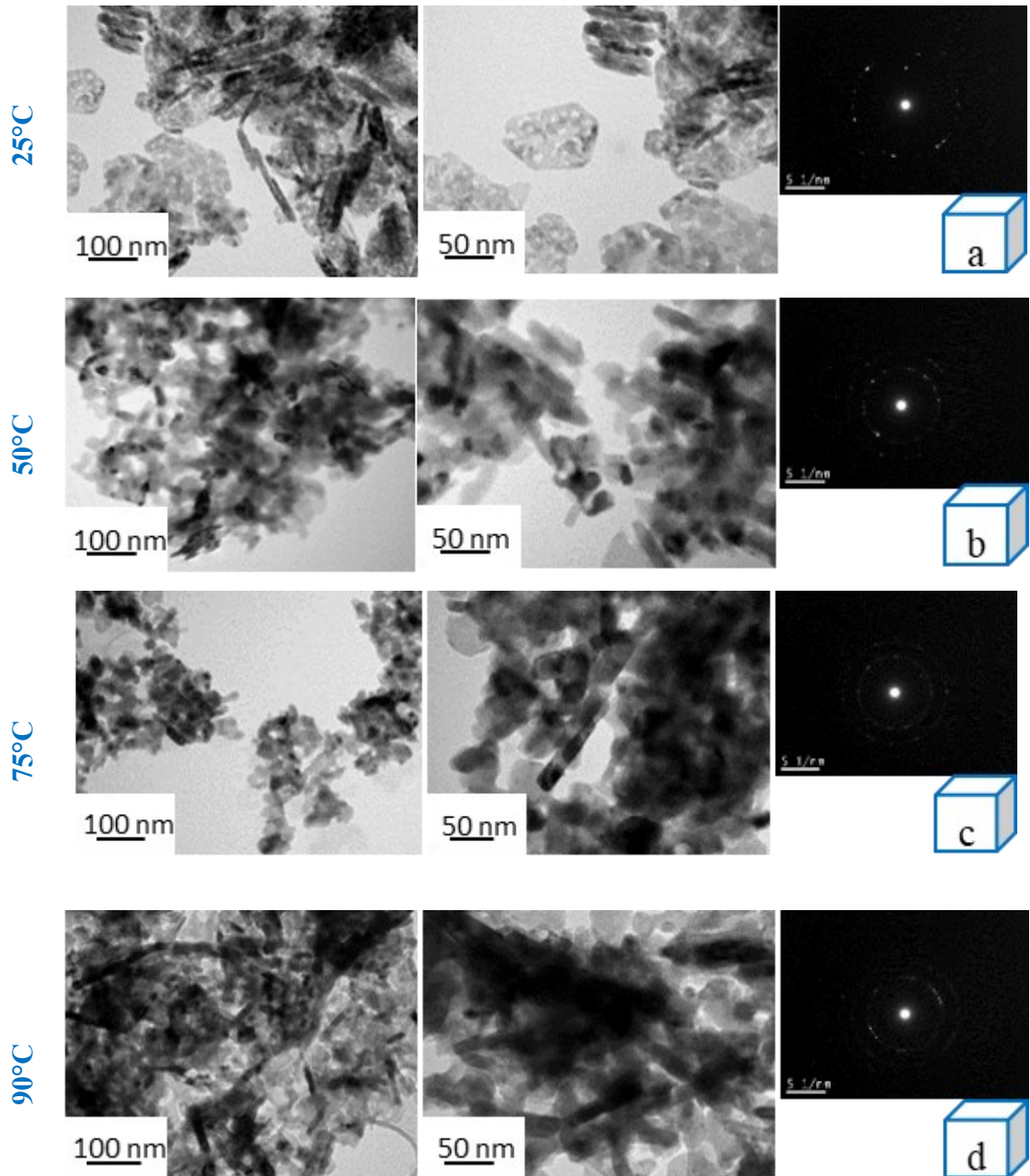


Figura 26 - Micrografias eletrônicas de transmissão do *nano-MgO-sub* sintetizado a 25°C (a), 50°C (b), 75°C (c) e 90°C (d), e os respectivos padrões de difração de elétrons (SAED).

nano-MgO-sub

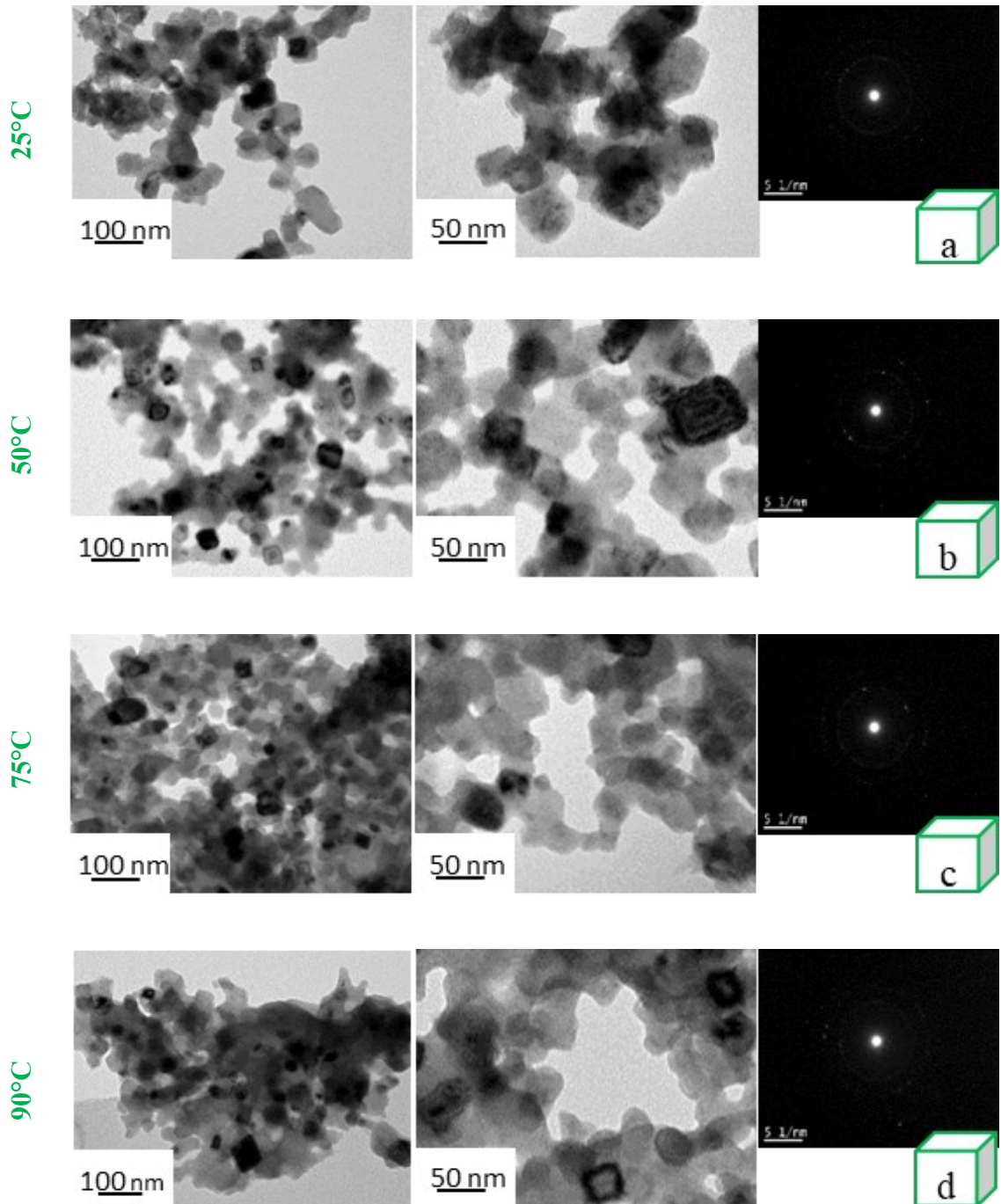
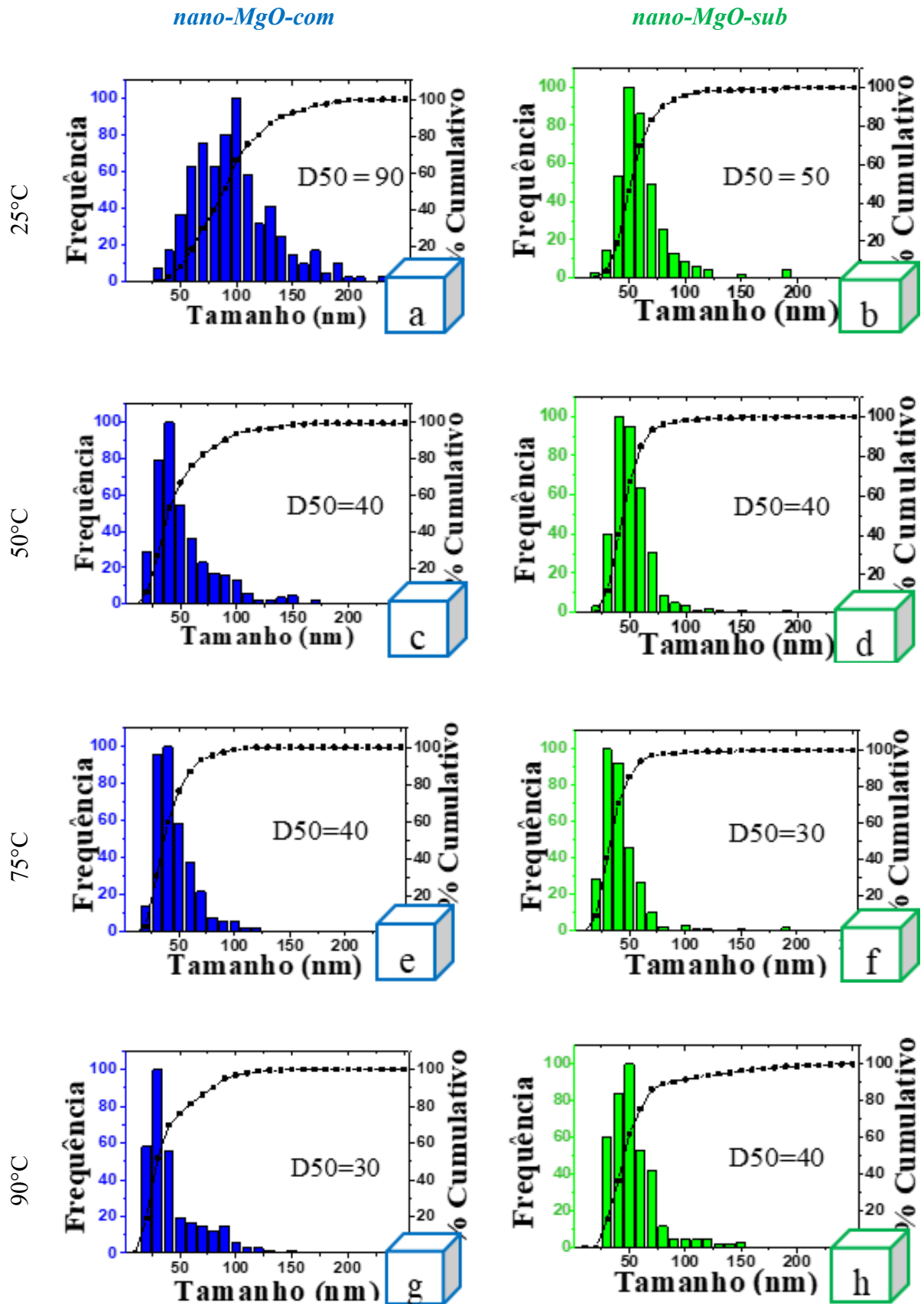


Tabela 7 - Distâncias interplanares medidas para o *nano-MgO* sintetizado a 25 e 75°C, a partir dos padrões de difração de elétrons mostrados nas Figuras 25 e 26, em correspondência com a carta MgO (JCPDS 01-087-0651).

MgO JCPDS 01-087-0651			<i>nano-MgO-com</i>		<i>nano-MgO-sub</i>			
			25°C	75°C	25°C	75°C		
h	k	l	d (Å) carta	I [%]	d (Å) observado	d (Å) observado	d (Å) observado	d (Å) observado
1	1	1	2,43116	11	2,444	2,415	-	-
2	0	0	2,10545	100	2,101	2,087	2,104	2,096
2	2	0	1,48878	45	1,487	1,465	1,473	1,483
2	2	2	1,21558	11	1,213	1,198	1,198	1,209
<i>a</i>			4,21090		4,202	4,174	4,208	4,192

Em relação aos padrões de difração de elétrons apresentados nas Figuras 25 e 26, foram medidos os valores de d (distância interplanar) para os principais aros de difração, comprovando a estrutura cristalina cúbica já identificada por DRX na seção 5.5.1. Estes dados estão mostrados na Tabela 7. A partir das distâncias interplanares (d s) medidas, foi calculado o parâmetro a da estrutura cúbica do Periclásio, considerando $a = 2 \cdot d_{200}$. O parâmetro a da estrutura cúbica correspondente ao dobro do valor d dos planos 200 ($I_p = 100\%$). Observa-se que a é maior para a amostra sintetizada a 25°C, tanto para o *nano-MgO-com* quanto para o *nano-MgO-sub*, o que está de acordo com os resultados obtidos por DRX para as mesmas amostras apresentadas na Tabela 6. A Figura 27 mostra os histogramas da distribuição de tamanhos de partículas (DTPs) resultante da análise das imagens MET, utilizando-se o programa Imat.

Figura 27 - Distribuição do tamanho de partículas obtidas através das imagens MET do pó *nano-MgO-com* e do pó *nano-MgO-sub* sintetizados a 25°C (a - b), 50°C (c - d), 75°C (e - f) e 90°C (g - h), respectivamente.



Observa-se na Figura 26 que as *nano-MgO-sub* apresentam DTP mais estreitas e com DTPmáx menores que as *nano-MgO-com* correspondentes, sintetizadas nas mesmas temperaturas na primeira etapa da síntese. Esta diferença é mais evidente entre as Figuras 27 (a) e (b) e vai diminuindo com o aumento da temperatura de síntese até as amostras produzidas a 90°C, que apresentam uma pequena inversão.

Dentro do contexto apresentado, é bem conhecido que a solubilidade de hidróxidos de metais alcalinos terrosos diminui com o aumento da temperatura, favorecendo a precipitação do Mg(OH)₂. Assim, as partículas tornam-se menores e mais uniformes em temperaturas mais altas, conforme observado. Essas partículas, como já visto, quando calcinadas a 500°C, apresentaram formatos mais próximos do cubo, correspondendo à estrutura cristalina identificada, Periclásio.

Por outro lado, tendo em mente que para a dissolução do *P-sub* foi necessário acidificar o meio até pH 1,8, o que pode ter controlado o equilíbrio e a cinética da reação química e, assim, influenciado a formação e o crescimento dos núcleos cristalinos.

A adição de HCl ao *P-sub* fez com que uma maior quantidade de NaOH fosse necessária para atingir o pH final 13 e, conseqüentemente, uma maior quantidade de NaCl foi formada como subproduto. O excesso de íons Cl⁻ no meio reacional pode ter influenciado o equilíbrio da reação, dificultando a formação dos precipitados e fazendo com que as partículas formadas no processo fossem menores do que aquelas provenientes do *P-com*. O fato das partículas serem menores (mais reativas) facilita a calcinação, pois precisam de menos energia, fazendo com que os cubos do Periclásio, MgO, se formem mais facilmente.

Durante a calcinação das amostras sintetizadas com o *P-com* a 500°C, as nanopartículas não chegam a se transformar em cubos, permanecendo com o formato de lamelas hexagonais semelhantes ao da fase Brucita Mg(OH)₂.

De acordo com McKelvy e coautores (2001), a calcinação de Mg(OH)₂ em baixa temperatura leva à formação de materiais nanoestruturados, com semelhanças morfológicas com o cristal de Mg(OH)₂ hospedeiro. Além disso, distâncias interatômicas maiores do que o normal podem ser ocasionalmente observadas em nanocristais de MgO cúbicos integrados, durante sua formação inicial, e que pode estar relacionada à uma deformação de coerência entre os cristais de MgO e Mg(OH)₂, ou a água adsorvida na superfície de MgO, que pode permanecer retida até 550 °C (MCKELVY et al., 2001). Por outro lado, as lavagens da suspensão de Mg(OH)₂ não foram suficientes para eliminar todo NaCl formado nas amostras preparadas com o *P-sub*, o que pode ser observado nos difratogramas da Figura 27. Sabe-se

que tanto a Halita (NaCl) quanto o Periclásio (MgO) possuem sistema cúbico de face centrada. Desta forma, a Halita presente poderia ter funcionado como agente nucleante do Periclásio, fazendo com que os cristais desse último se formassem mais rápido, crescendo menos, e atingindo mais facilmente a forma cúbica esperada após a calcinação, como observado na Figura 26 (MET).

O efeito da temperatura, do pH do meio reacional e do excesso de íons Cl^- na síntese de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ têm sido estudados na literatura (PHILLIPS et al., 1977; WU et al., 2006; AMARAL et al., 2008; SONG et al., 2011; UM, HIRATO, 2014; CIPOLLINA, et al., 2015). Vários pesquisadores têm utilizado sais à base de cloretos como aditivos para melhorar a cristalização do $\text{Mg}(\text{OH})_2$. O aumento da concentração de Cl^- (pela adição de NaCl ou CaCl_2) fez com que fossem produzidas lamelas menores e mais uniformes. A adição de CaCl_2 num tratamento hidrotérmico afetou o processo de dissolução-precipitação do $\text{Mg}(\text{OH})_2$. O acréscimo da temperatura do meio favorece a formação dos íons MgOH^+ e a precipitação dos cristais de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ influenciando a distribuição do tamanho de partículas (WU et al., 2006; SONG, 2011). O efeito do pH (entre 8,7 a 12,5) no crescimento dos cristais de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ foi estudado em sínteses com NH_4OH e NaOH. Foi observado que tanto o pH mais baixo quanto o excesso dos íons Cl^- tendem a diminuir a área superficial e a razão diâmetro/espessura das lamelas hexagonais, isto é, as taxas de crescimento nas direções *c* e *a* são próximas (PHILLIPS et al., 1977).

Neste trabalho, como já detalhado, no lugar da adição de CaCl_2 ou NaCl conforme pesquisas citadas anteriormente, houve a necessidade de adição de HCl para a dissolução do *P-sub*. Este acréscimo de HCl resultou em uma importante diferença de pH e na quantidade de íons Cl^- , entre as soluções dos dois precursores. Para confirmar esta hipótese, uma nova síntese foi feita a partir do *P-com*, com o acréscimo de 2,5 ml de HCl, quantidade suficiente para atingir o pH inicial da solução do *P-sub*. Esta solução de precursor modificada foi denominada *P-com+HCl*. A amostra *nano-MgO-com+HCl*, sintetizada a 50°C, apresentou tamanho de cristalito de 13,10 nm, valor bem menor que os tamanhos de cristalito (TC) das amostras *nano-MgO-com* e *nano-MgO-sub*, apresentados na Tabela 6.

De acordo com a literatura, a presença de cloretos Cl^- em excesso causa o efeito do íon comum no meio reacional, favorecendo a formação dos íons MgOH^+ , OH^- e Mg^{+2} , provenientes da redissolução do $\text{Mg}(\text{OH})_2$ recém formado (RUSSEL, 1987; AMARAL, 2008). Por outro lado, segundo Philips e coautores (1977), a nucleação é favorecida em pH elevados. Além disso, em pH mais baixo (~8,7), onde há excesso de íons Cl^- , as taxas de crescimento nas direções *a*- e *c*- são quase iguais, e a morfologia das partículas é equiaxial de lamelas

empilhadas. O aumento do pH (na faixa de ~9,0 a 11,0) favorece o crescimento lateral das lamelas, enquanto em pH um pouco mais alto, as lamelas atingem a forma hexagonal. Os resultados do estudo desses autores também indicaram que o excesso de íons OH^- ou Mg^{2+} afeta a taxa de crescimento em uma dada direção de maneira diferente, causando mudanças na forma e na razão diâmetro/espessura (PHILLIPS et al., 1977).

Como foi observado na Figura 15, a precipitação do $\text{Mg}(\text{OH})_2$ iniciou no pH 9,5 na síntese a partir do *P-com*, e no pH 9,6 a partir do *P-sub*, valores muito próximos entre si. Porém, na síntese com o *P-sub* (semelhante a do *P-com*+HCl), houve uma importante região em pH entre 1,8 e 9,6, com excesso de íons Cl^- , enquanto com o *P-com* a região de pH antes da precipitação foi menor, de 6,5 a 9,5. Na síntese a partir do *P-sub*, a competição entre a formação e a redissolução do $\text{Mg}(\text{OH})_2$ foi mais intensa, dificultando a precipitação e impedindo o crescimento dos cristais, o que resultou em cristalitos e partículas menores. Assim, pode-se concluir que o baixo pH inicial e o excesso de cloretos Cl^- influenciou a morfologia e os tamanhos de partículas e cristalitos, tornando-os menores para o *nano-Mg(OH)₂-sub*.

4.3 PARTE 3: OBTENÇÃO DO *nano-Mg(OH)₂* - ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DO PRECURSOR E DA TEMPERATURA NA 1ª ETAPA DA SÍNTESE

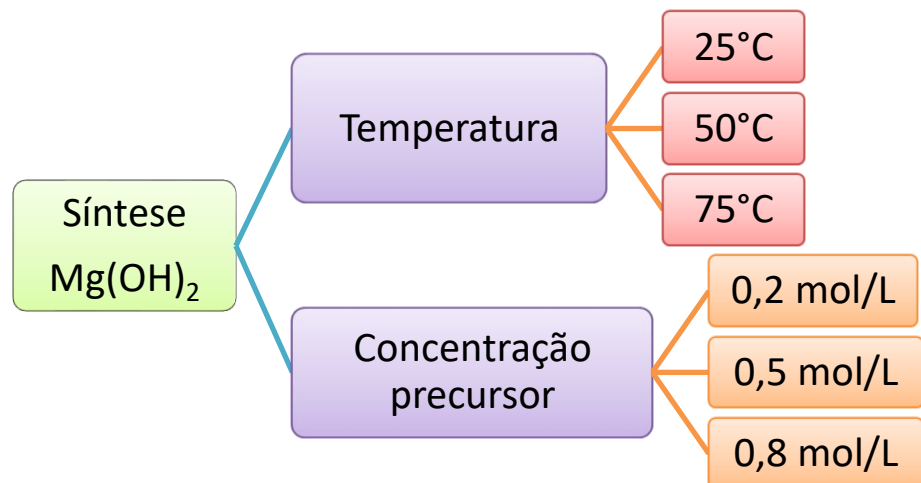
Nesta seção é avaliado o efeito da concentração do precursor e da temperatura de síntese no tamanho de partícula e de cristalito do $Mg(OH)_2$ (1ª etapa da síntese). Para este estudo apenas o *P-com* foi utilizado.

Foram avaliadas três concentrações de precursor: 0,2, 0,5 e 0,8 mol/L, e três das temperaturas usadas na seção 4.2: 25, 50 e 75 °C, conforme apresenta o Quadro 9, 1ª etapa. As amostras foram então preparadas e designadas conforme a Tabela 8.

Diferente das amostras estudadas na seção 4.2, secas ao ar, as amostras produzidas para o estudo desta seção 4.3 foram secas em estufa a 60°C por 36 horas, promovendo um melhor controle do processo. As amostras foram então calcinadas a 500°C por 30 min (Quadro 9).

Quadro 9 - Parâmetros de síntese avaliados.

1ª etapa:



2ª etapa:

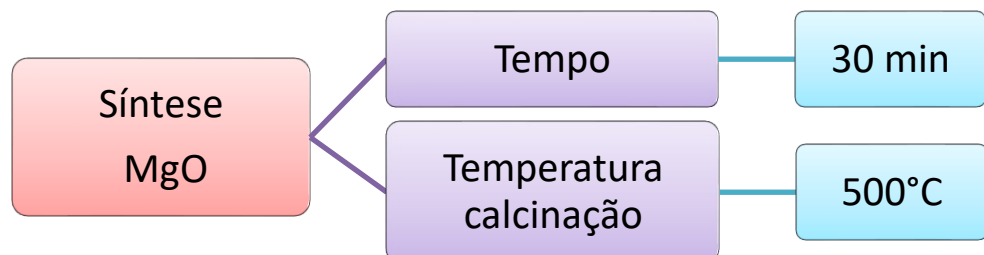


Tabela 8 - Parâmetros experimentais na 1ª e na 2ª etapas de síntese: variação da temperatura (25, 50 e 75°C), e da concentração de precursor *P-com* (0,2, 0,5 e 0,8 mol/L).

<i>nano-Mg(OH)₂-com</i>			<i>nano-MgO-com</i>
<i>P-com</i> (mol/L)	T (°C)	60°C 36 horas	500°C 30 minutos
		Amostra	Amostra
0,2	25	A	E
0,2	50	B	F
0,2	75	C	G
0,5	25	K	O
0,5	50	L	P
0,5	75	M	Q
0,8	25	S	X
0,8	50	T	Y
0,8	75	U	Z

4.3.1 Caracterização estrutural e morfológica das amostras obtidas alterando os parâmetros da 1ª etapa da síntese

As amostras obtidas a partir do precursor *P-com* nas três concentrações e nas três temperaturas de síntese definidas no Quadro 9 foram caracterizadas por DRX e MET (SAED), antes e após a calcinação.

4.3.1.1 Análises DRX do *nano-Mg(OH)₂-com* e do *nano-MgO-com*

Os DRXs dos pós de *nano-Mg(OH)₂-com* e *nano-MgO-com* obtidos nas temperaturas de 25, 50 e 75°C estão apresentados nas Figuras 28, 29 e 30, para as concentrações do *P-com* 0,2, 0,5 e 0,8 mol/L, respectivamente. Os DRXs referentes aos *nano-Mg(OH)₂-com* sintetizados nas diferentes temperaturas foram identificados de acordo com a Tabela 8, como A, B, C (Figura 28 (a)), K, L, M (Figura 29 (a)), S, T e U (Figura 30 (a)). Assim como na seção 4.2, uma única fase cristalina foi identificada após a secagem do xerogel, agora controlada em estufa: a Brucita, Mg(OH)₂, do sistema hexagonal P-3m1 (JCPDS 01-074-2220).

As amostras foram então calcinadas, e os novos DRXs obtidos para os *nano-MgO-com* foram chamados de E, F, G (Figura 28 (b)), O, P, Q (Figura 29(b)), X, Y e Z (Figura 30 (b)), também de acordo com a Tabela 8. Pode-se observar que em 30 min a 500°C ocorreu a transformação completa de Mg(OH)₂ a MgO, produzindo o Periclásio, do sistema cúbico Fm-3m (JCPDS 01-087-0651), da mesma forma que nas amostras apresentadas no seção 4.2.

Figura 28 - Difratomogramas de raios X das amostras do a) *nano-Mg(OH)₂-com* e do b) *nano-MgO-com* produzidas a 25, 50 e a 75°C a partir do *P-com* a 0,2 mol/L obtidas após calcinação a 500°C.

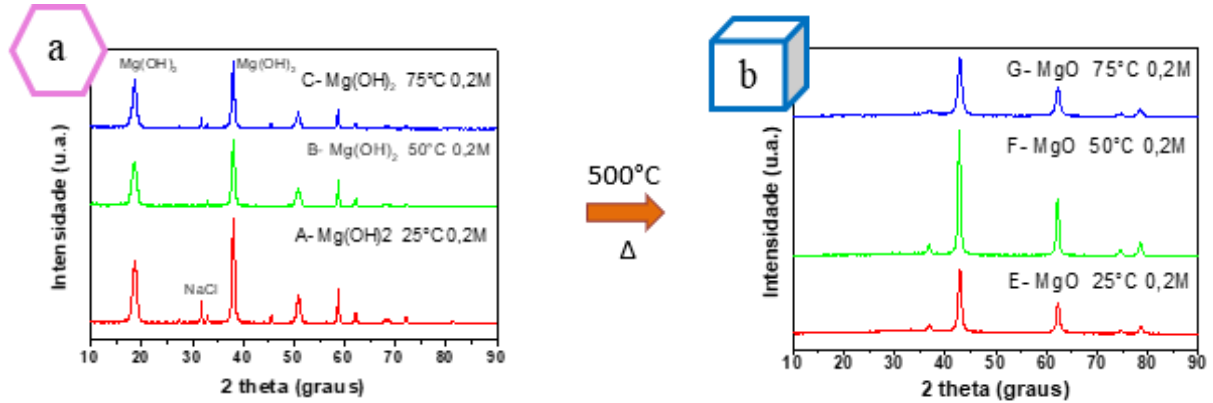


Figura 29 - Difratomogramas de raios X das amostras do a) *nano-Mg(OH)₂-com* e do b) *nano-MgO-com* produzidas a 25, 50 e a 75°C a partir do *P-com* a 0,5 mol/L obtidas após calcinação a 500°C.

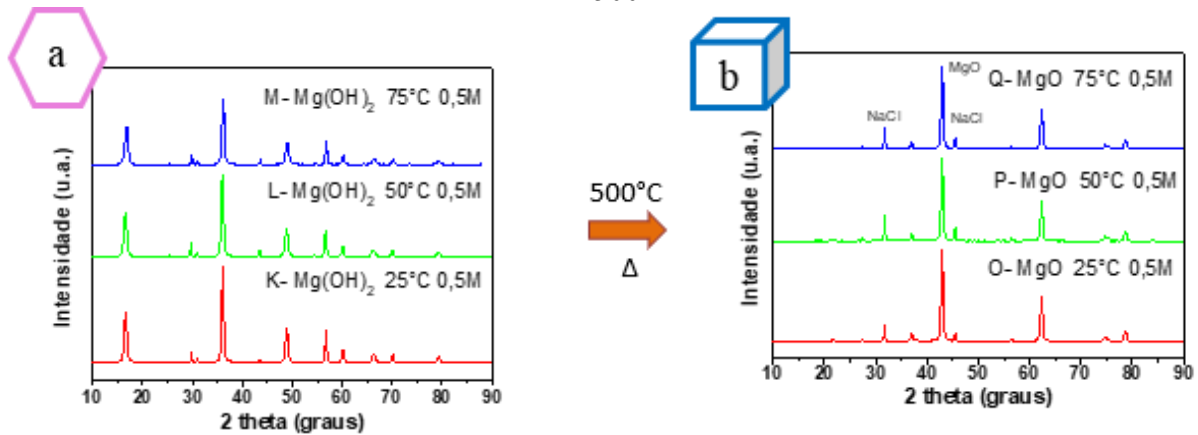
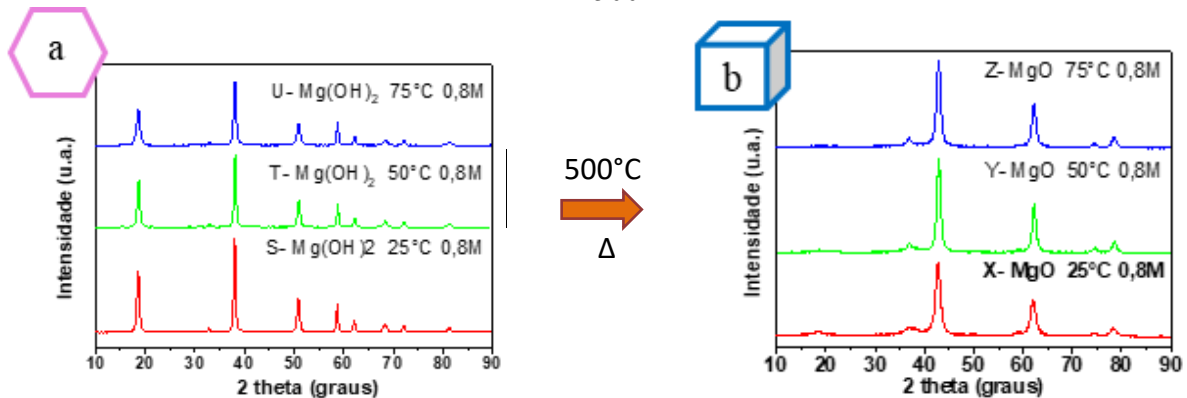


Figura 30 - Difratomogramas de raios X das amostras do a) *nano-Mg(OH)₂-com* e do b) *nano-MgO-com* produzidas a 25, 50 e a 75°C a partir do *P-com* a 0,8 mol/L obtidas após calcinação a 500°C.



As Figuras 28, 29 e 30 mostram uma pequena diferença entre as larguras dos picos dos difratogramas de DRX, indicando diferentes tamanhos de cristalitos. Independente da concentração do precursor, observa-se que à medida que a temperatura aumenta, a cristalinidade das *nano-Mg(OH)₂-com* diminui, uma vez que os picos estão mais largos e a variação da intensidade relativa deles é menor (Figura 28a, Figura 29a e Figura 30a) . Uma variação de cristalinidade semelhante das *nano-MgO-com* pode ser observada nas Figuras 28b, 29b e 30b., porém não de uma maneira gradual, isto é, sem dependência da temperatura. Pode-se notar também que, na Figura 29b, os difratogramas dos *nano-MgO-com* mostram a presença de NaCl, subproduto da reação (Equação 3), e remanescente da lavagem com água destilada.

Para determinar essa variação de cristalinidade com os parâmetros de síntese, os parâmetros de rede e o tamanho de cristalito das duas fases cristalinas produzidas foram determinados pelo Método de Rietveld. Os resultados estruturais (parâmetros *a*, *c* e TC) para os sistemas Mg(OH)₂/MgO estão sumarizados na Tabela 9.

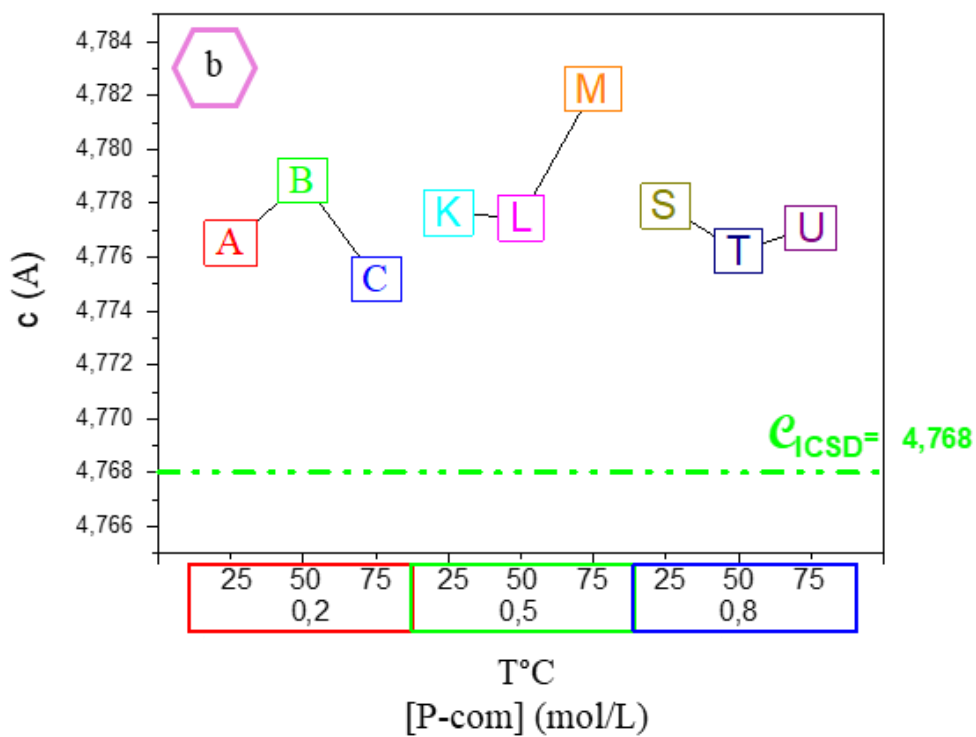
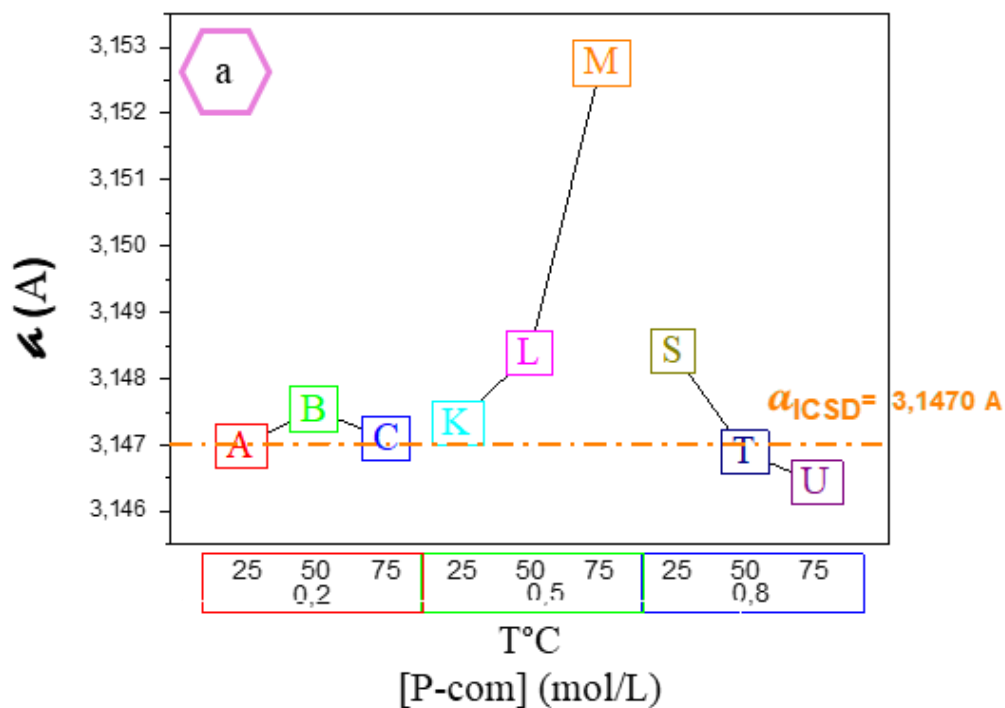
Tabela 9 - Parâmetros de célula (a , c) e tamanhos de cristalito (TC) das amostras de *nano-Mg(OH)₂-com* e de *nano-MgO-com* produzidas a 25, 50 e a 75°C a partir do *P-com* a 0,2, 0,5, 0,8 mol/L, calculados para os difratogramas das Figuras 28, 29 e 30, e respectivos *gof* (goodness of fit = qualidade do refinamento). As amostras *nano-MgO-com* foram calcinadas a 500°C.

[<i>P-com</i>] mol/L	T síntese	<i>nano-Mg(OH)₂-com</i>				<i>nano-MgO-com</i>			
		amostra	TC (nm)	a c (Å)	<i>gof</i>	amostr a	TC (nm)	a (Å)	<i>gof</i>
0,2	25°C	A	22,305	3,146(98) 4,776(52)	1.85	E	20,515	4,219(37)	1.22
	50°C	B	19,522	3,147(54) 4,778(84)	1.56	F	27,837	4,219(80)	1.33
	75°C	C	19,690	3,147(10) 4,775(17)	1.52	G	15,747	4,225(16)	1.34
0,5	25°C	K	33,880	3,147(33) 4,777(65)	2.62	O	14,336	4,221(42)	1.95
	50°C	L	29,050	3,148(38) 4,777(45)	3.11	P	15,019	4,222(21)	1.62
	75°C	M	26,299	3,152(76) 4,782(26)	2.92	Q	16,179	4,206(26)	2,00
0,8	25°C	S	33,528	3,148(41) 4,777(89)	2.17	X	11,017	4,194(38)	2.10
	50°C	T	29,474	3,146(89) 4,776(22)	1.96	Y	14,616	4,214(05)	1.49
	75°C	U	23,113	3,146(43) 4,777(09)	2.14	Z	13,351	4,217(20)	1.27
ICSD		028275		3.1470 4.7680		064928		4,2160	

Esses resultados da Tabela 9 estão também apresentados na forma de gráficos nas Figuras 31, 32, 33 e 34 para melhor observar as variações entre eles.

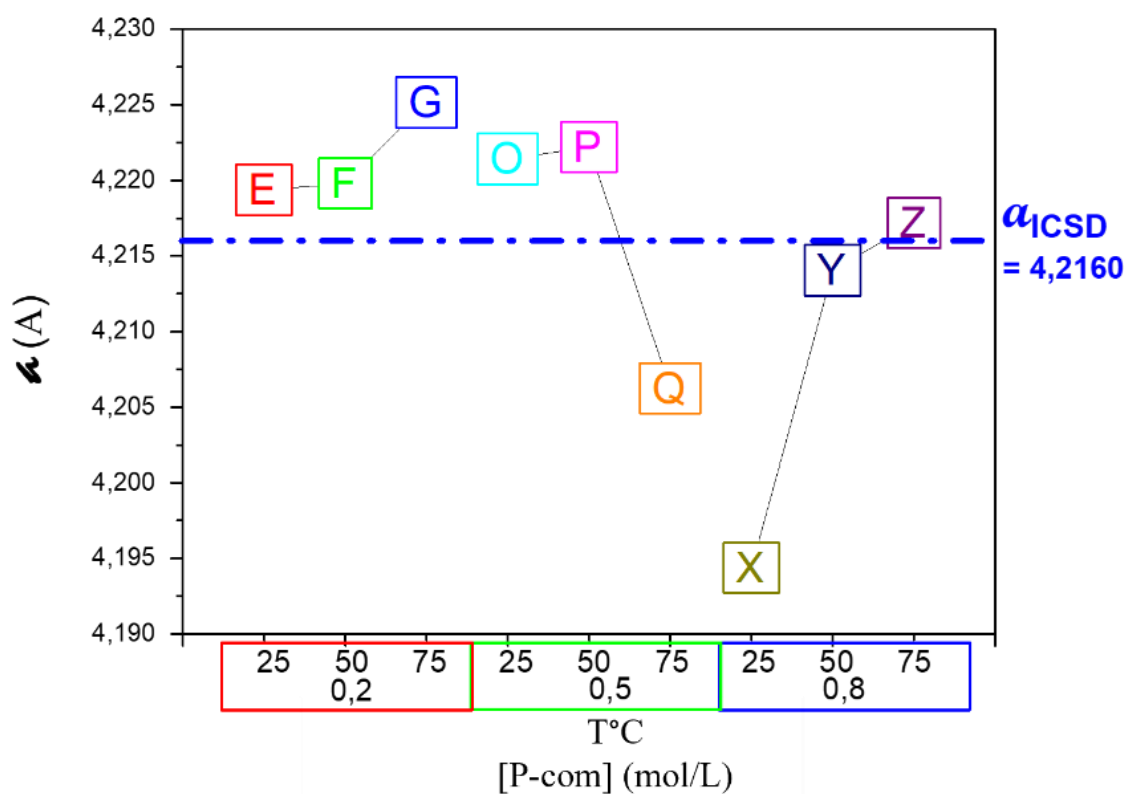
A Figura 31 apresenta os parâmetros de rede do *nano-Mg(OH)₂-com* em função da temperatura de síntese e da concentração do precursor. Observa-se um comportamento semelhante entre os parâmetros *a* e *c* para as três temperaturas e as três concentrações estudadas. Porém, o comportamento dos mesmos parâmetros entre os grupos *nanoMg(OH)₂-com-0,2M*, *nanoMg(OH)₂-com-0,5M* e *nanoMg(OH)₂-com-0,8M* é consideravelmente distinto. Para os *nanoMg(OH)₂-com-0,2M*, os maiores parâmetros de rede *a* e *c* são observados nas amostras feitas a 50°C (amostra B). Para os *nanoMg(OH)₂-com-0,5M*, foram obtidos os maiores *a* e *c* a 75°C (amostra M) e, para os *nanoMg(OH)₂-com-0,8M*, a 25°C (amostra S). Por sua vez, os menores valores do parâmetro *a* não foram observados nas mesmas amostras (feitas na mesma temperatura de síntese) em que foram observados os menores valores do parâmetro *c*, nas três concentrações de *P-com* estudadas, mostrando uma sutil inversão de comportamento. Dessa forma, pode-se dizer que para a concentração de 0,2 mol/L não houve influência da temperatura nos parâmetros de rede, enquanto para concentração de 0,5 mol/L, quanto maior a temperatura de síntese maiores os parâmetros de rede *a*. Por outro lado, com a concentração 0,8 mol/L, o efeito inverso foi observado para o parâmetro *a*, isto é, quanto maior a temperatura de síntese, menores os parâmetros de rede. Cabe salientar que um parâmetro de rede menor, ou mais próximo do valor de referência ICDD-JCPDS ou ICSD significa menor tamanho da célula unitária, indicando menor quantidade de defeitos nos cristalitos.

Figura 31 - Influência dos parâmetros de síntese (temperatura e concentração) nos parâmetros de rede da Brucita, *nano-Mg(OH)₂*, produzida. a) parâmetro a , b) parâmetro c .



A Figura 32 apresenta o parâmetro de rede a no *nano-MgO-com* em função da temperatura de síntese e da concentração do *P-com*, também encontrados na Tabela 9. Pode-se observar que as amostras *nano-MgO-com* com os menores valores de parâmetros de rede a do Periclásio correspondem às amostras *nano-Mg(OH)₂-com* que apresentaram os maiores parâmetros de rede a da Brucita, e conseqüentemente as maiores células unitárias, para cada grupo de amostras feitas com a mesma concentração. Em outras palavras, o comportamento do parâmetro de rede a da Brucita com a temperatura de síntese é o inverso do observado para o parâmetro a do Periclásio, para todas as concentrações de *P-com* avaliadas, influencia no tamanho das nanopartículas sintetizadas.

Figura 32 - Influência dos parâmetros de síntese (temperatura e concentração) no parâmetro de rede a do Periclásio, *nano-MgO*, obtido após calcinação a 500°C.



A Figura 33 apresenta os TCs dos *nano-Mg(OH)₂-com*, e a Figura 34 apresenta os TCs dos *nano-MgO-com*, ambos em função da temperatura e da concentração do *P-com*, cujos dados estão também apresentados na Tabela 9. Esses resultados serão a seguir considerados sob dois pontos de vista: em primeiro lugar relacionando os efeitos da concentração do *P-com* para uma mesma temperatura, e após considerando a influência da temperatura em cada concentração utilizada.

Figura 33 - Influência dos parâmetros de síntese (temperatura e concentração) nos parâmetros de rede da Brucita, *nano-Mg(OH)₂*, produzida.

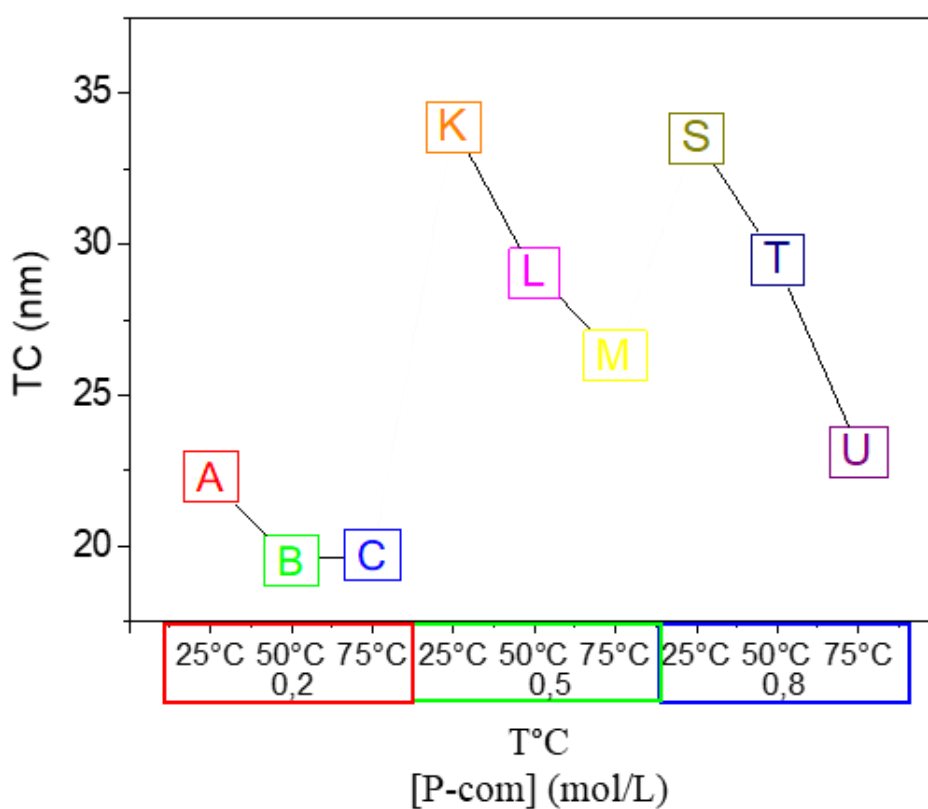
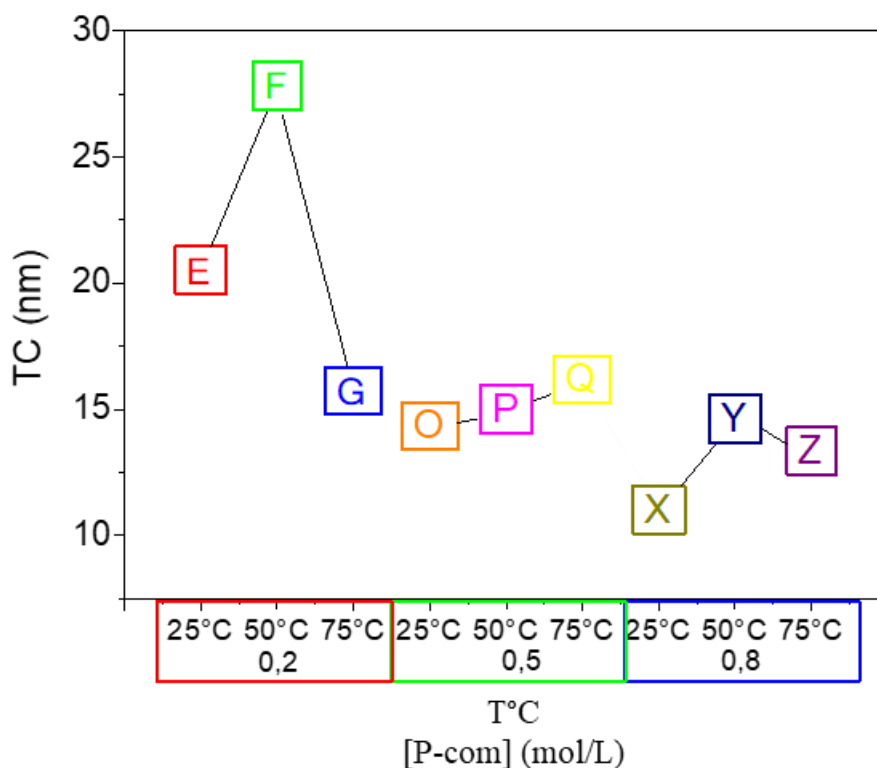


Figura 34 - Influência dos parâmetros de síntese (temperatura e concentração) no tamanho de cristalito do Periclásio, *nano-MgO*, produzido com a calcinação a 500°C.



Na Figura 33, observa-se que, em relação à temperatura de 25°C, o menor valor de TC foi o obtido com 0,2 mol/L (amostra A), seguido pelo obtido com 0,8 mol/L (amostra S), e pelo maior valor obtido com 0,5 mol/L (amostra K). Considerando a temperatura de 50°C, o menor TC também é o obtido com 0,2 mol/L (amostra B), seguido na ordem pelas amostras L e T (0,5 mol/L e 0,8 mol/L, respectivamente). Para a temperatura de 75°C, novamente o menor valor de TC ocorre para *P-com* a 0,2 mol/L (amostra C), seguido pela amostra U (0,8 mol/L) e pelo maior valor de TC com 0,5 mol/L (amostra M). Assim, pode-se dizer que para todas as temperaturas, os maiores valores de TC do *nano-Mg(OH)_{2-com}* foram os obtidos com a concentração intermediária de 0,5 mol/L.

Observando os mesmos resultados agora em relação à concentração do precursor na Figura 33, observamos que, independentemente da concentração, o *nano-Mg(OH)_{2-com}* obtido apresentou o maior TC para a condição de menor temperatura de síntese (amostras A, K e S). Isto é, para todas as concentrações avaliadas do *P-com*, os TCs dos *nano-Mg(OH)_{2-com}* mostraram-se dependentes da temperatura de síntese, diminuindo com o aumento desta. Este resultado era esperado, uma vez que para as menores temperaturas existe uma cinética de formação de rede associada conforme foi estudado na seção 4.2. Os menores TC foram observados para o grupo de *nano-Mg(OH)_{2-com} -0,2M* (amostras A, B e C).

Após o tratamento térmico a 500°C, pode-se observar o comportamento dos TCs dos *nano-MgO-com* representados na Figura 34. Para as três temperaturas avaliadas, esse nanomaterial apresentou o menor TC com a maior concentração do precursor, 0,8 mol/L (amostras X, Y e Z). Além disso, a maior influência da temperatura de síntese acontece entre as amostras *nano-MgO-com-0,2M* (amostras E, F e G). Porém, não foi observada uma tendência de comportamento com a temperatura considerando todas as amostras avaliadas.

Observando os resultados na Figura 34 agora em relação à concentração do *P-com*, observamos que os menores TC foram obtidos para os grupos de *nano-MgO-com-0,5M* e *nano-MgO-com-0,8M*. Entre o grupo *nano-MgO-com-0,5M*, houve um leve aumento gradual do TC em relação ao aumento da temperatura de síntese, sendo que o maior TC correspondeu à temperatura de 75°C (amostra Q). Porém, nos grupos *nano-MgO-com-0,2M* e *nano-MgO-com-0,8M*, os maiores TC foram obtidos nas amostras produzidas a 50°C na 1ª etapa da síntese (amostras F e Y). Isto sugere uma possível influência da concentração do precursor além da cinética da formação (temperatura de síntese).

Na comparação entre os dados estruturais do sistema *nano-MgO-com* com os do sistema *nano-Mg(OH)₂-com*, apresentados na Tabela 9 e nas Figuras 33 e 34, é possível observar em cada grupo de concentração que para os menores valores de TC obtidos para o *nano-Mg(OH)₂-com*, foram observados valores maiores de TC para os correspondentes *nano-MgO-com*, exceto em relação às amostras Y-T e Z-U. Além disso, a amostra com menor TC dentre todos os *nano-Mg(OH)₂-com* (amostra B) corresponde a que apresentou o maior TC dentre todos os *nano-MgO-com* (amostra L). Ainda, a amostra com o segundo maior TC dentre todos os *nano-Mg(OH)₂-com* (amostra X) é a que apresentou o menor TC dentre todos os *nano-MgO-com* (amostra S)

Para melhor visualizar como o TC é influenciado pelos parâmetros de síntese, foram construídas curvas de nível. As Figuras 35 e 36 apresentam os resultados obtidos. Pode-se observar a inversão do comportamento dos TC em função dos parâmetros da 1ª etapa da síntese (temperatura), como já mencionado acima. Tal comportamento está de acordo com o que foi observado e discutido na seção 4.2.

Figura 35 - Influência dos parâmetros da primeira etapa de síntese (temperatura e concentração do precursor) no tamanho de cristalito do *nano-Mg(OH)_{2-com}*.

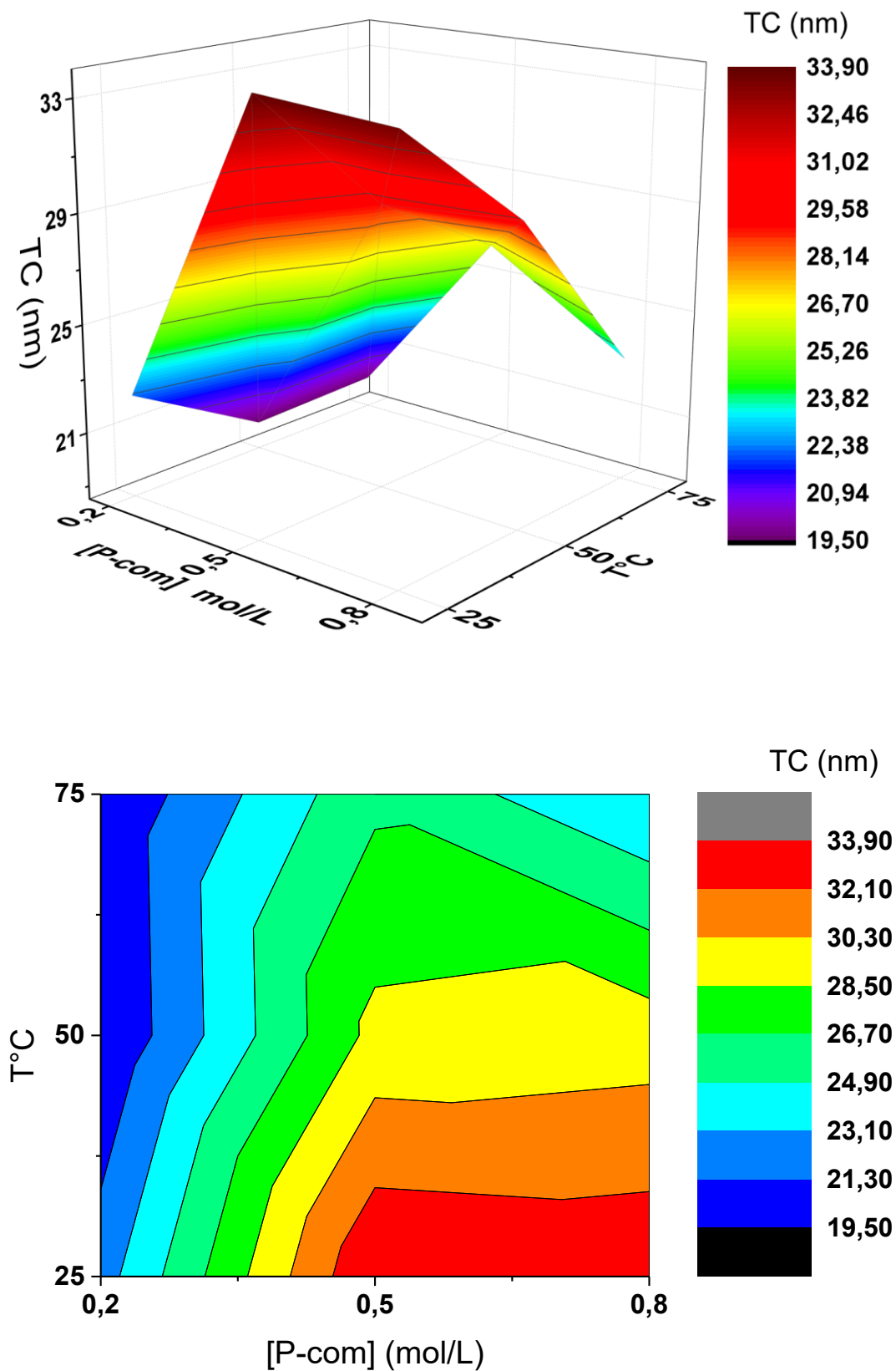
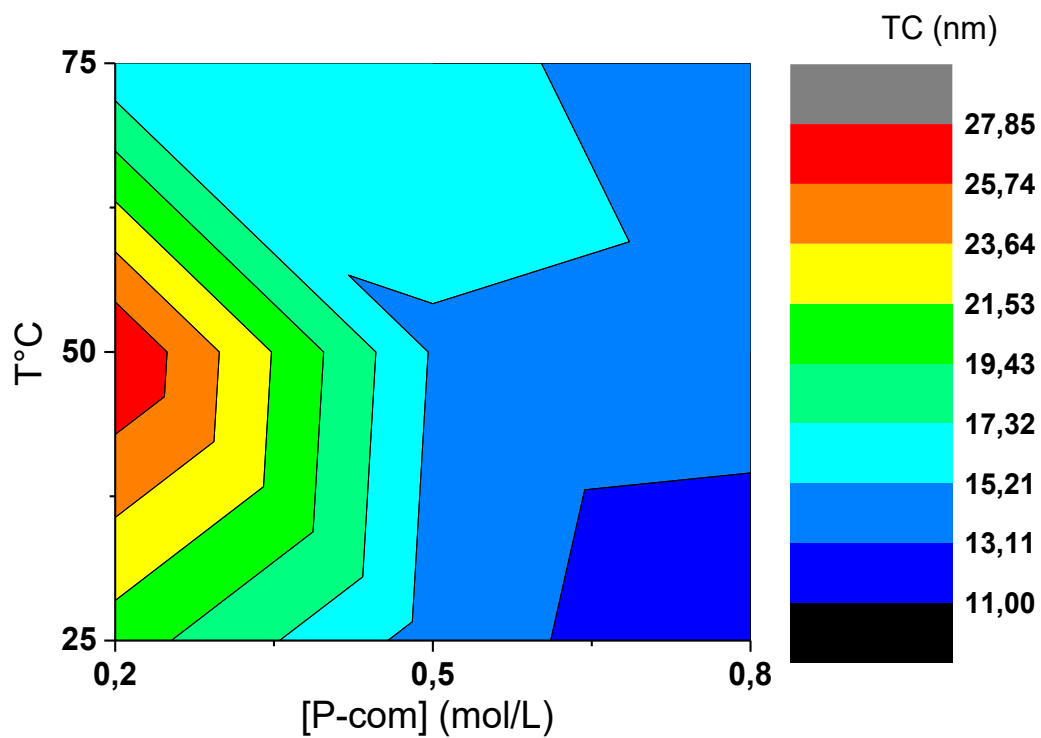
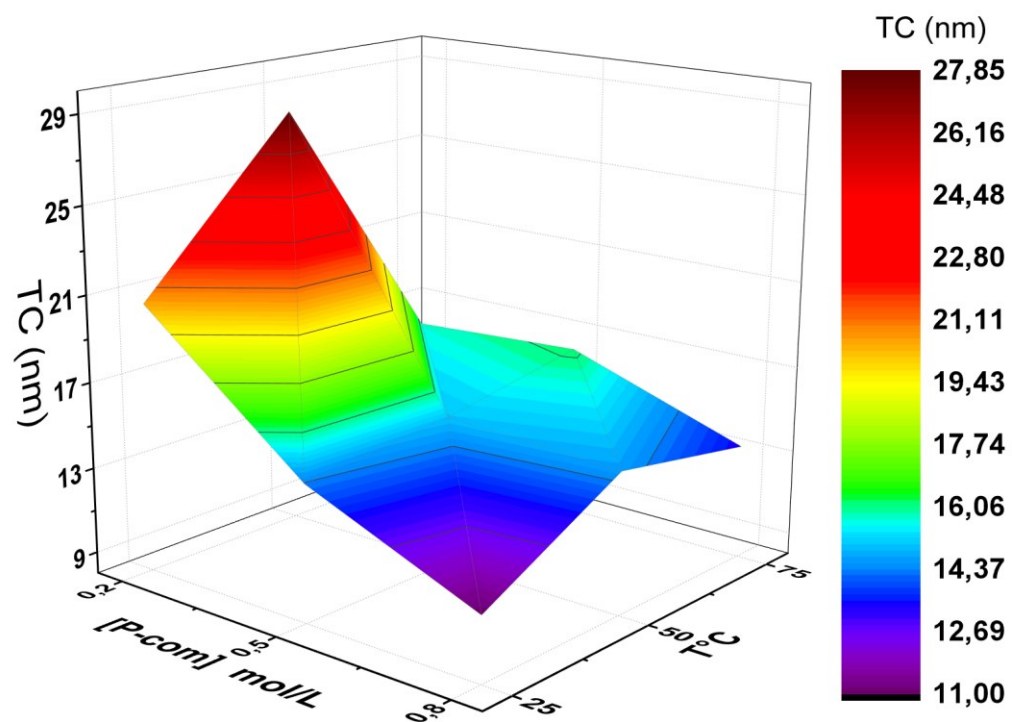


Figura 36 - Influência dos parâmetros da primeira etapa de síntese (temperatura e concentração do precursor) no tamanho de cristalito do *nano-MgO-com*.

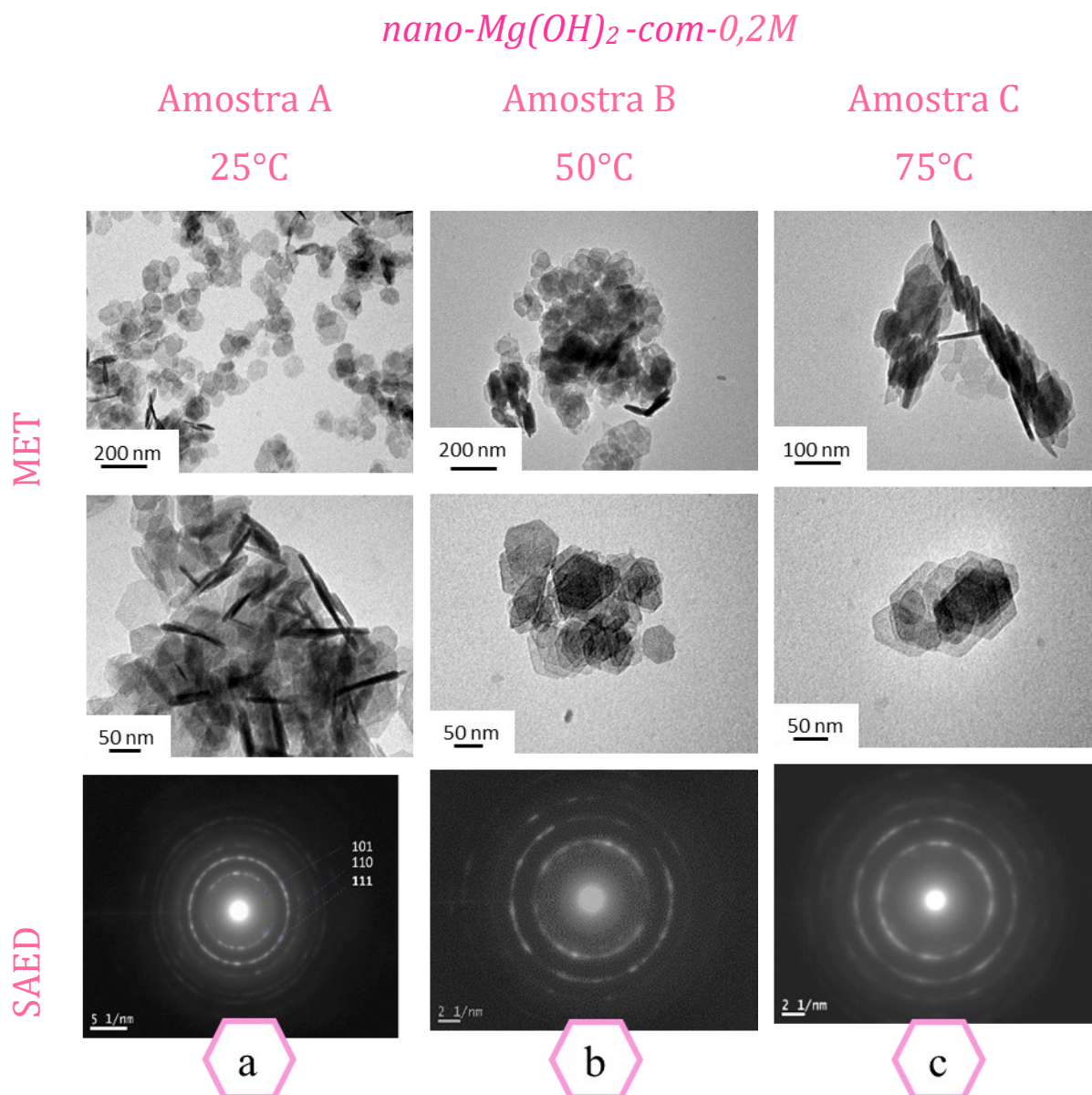


4.3.1.2 Análises MET e SAED do nano-Mg(OH)₂-com produzido variando os parâmetros da 1ª etapa da síntese

As Figuras 37, 38 e 39 apresentam as imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) das amostras nano-Mg(OH)₂-com sintetizadas a 25, 50 e a 75°C, a partir das concentrações de P-com de 0,2, 0,5 e 0,8 mol/L, respectivamente. Todas as amostras apresentaram formato lamelar com plano hexagonal. Observa-se que na temperatura de síntese mais alta as partículas têm tamanho menor e forma mais uniforme, e fator de forma (diâmetro/espessura) menor.

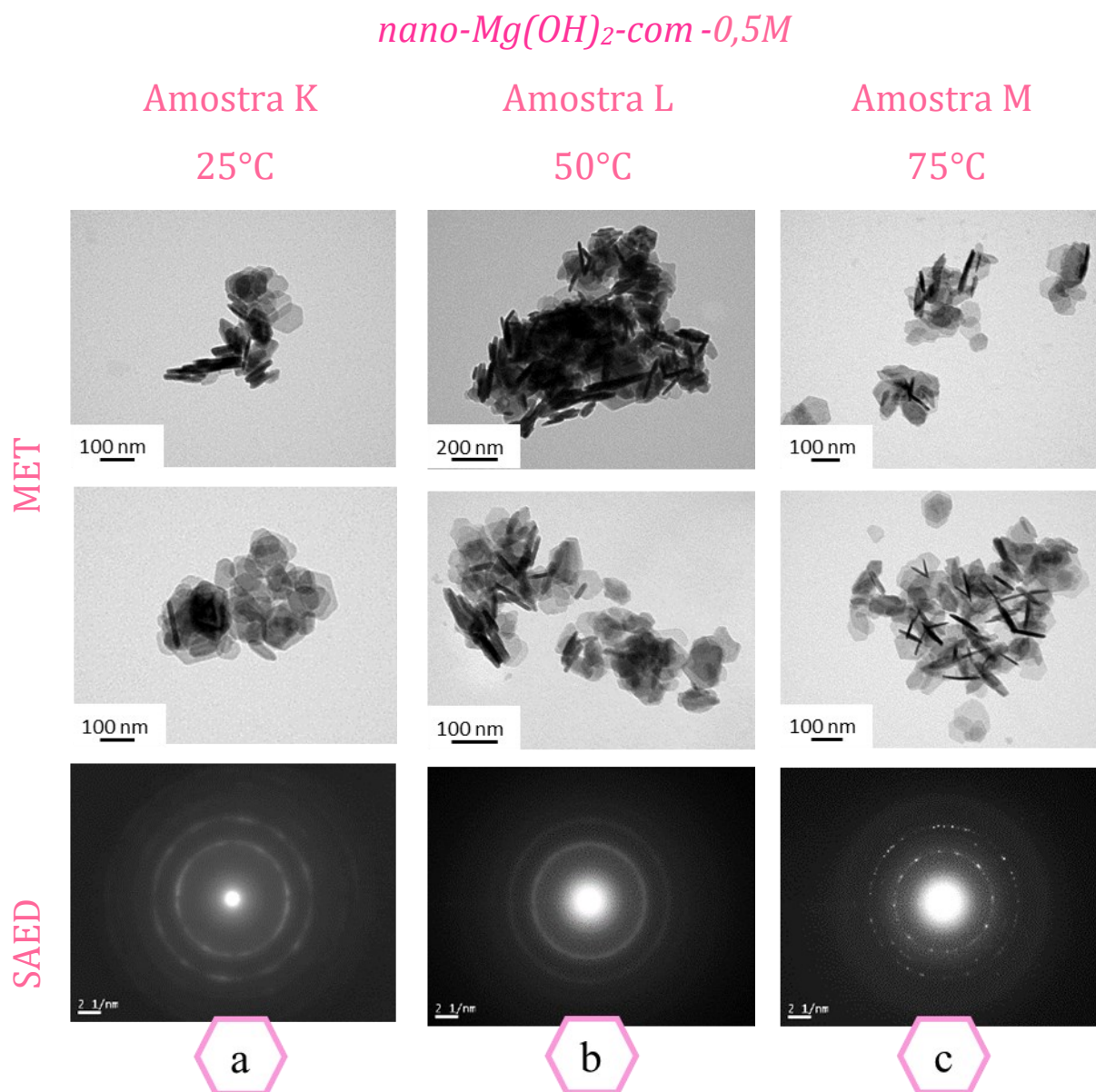
Os padrões de difração de elétrons (SAED) correspondentes a essas imagens MET também estão mostrados nas mesmas Figuras. Esses padrões de difração obtidos revelam que as amostras são policristalinas, o que pode ser observado pela presença de anéis de difração.

Figura 37 - Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) do *nano-Mg(OH)₂-com* sintetizado a a) 25, b) 50 e a c) 75°C a partir do *P-com* a 0,2 mol/L e respectivos padrões de difração de elétrons (SAED).



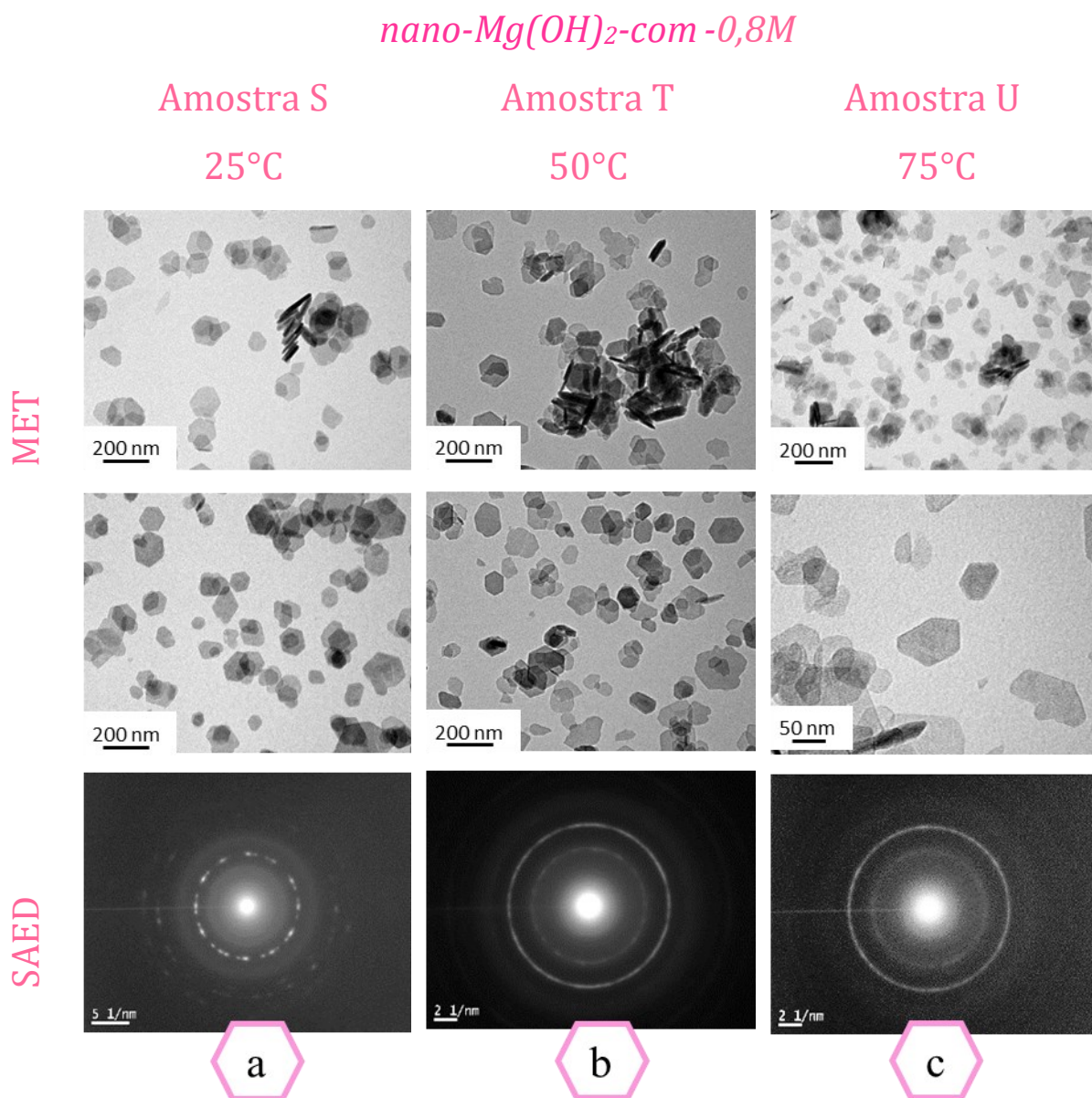
(AUTORA, 2021)

Figura 38 - Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) do *nano-Mg(OH)₂-com* sintetizado a a) 25, b) 50 e a c) 75°C a partir do *P-com* a 0,5 mol/L e respectivos padrões de difração de elétrons (SAED).



(AUTORA, 2021)

Figura 39 - Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) do *nano-Mg(OH)₂-com* sintetizado a a) 25, b) 50 e a c) 75°C a partir do *P-com* a 0,8 mol/L e respectivos padrões de difração de elétrons (SAED).



(AUTORA, 2021)

4.3.1.3 Análises FEG, MET e SAED dos nano-MgO-com obtido variando os parâmetros da 1ª etapa da síntese

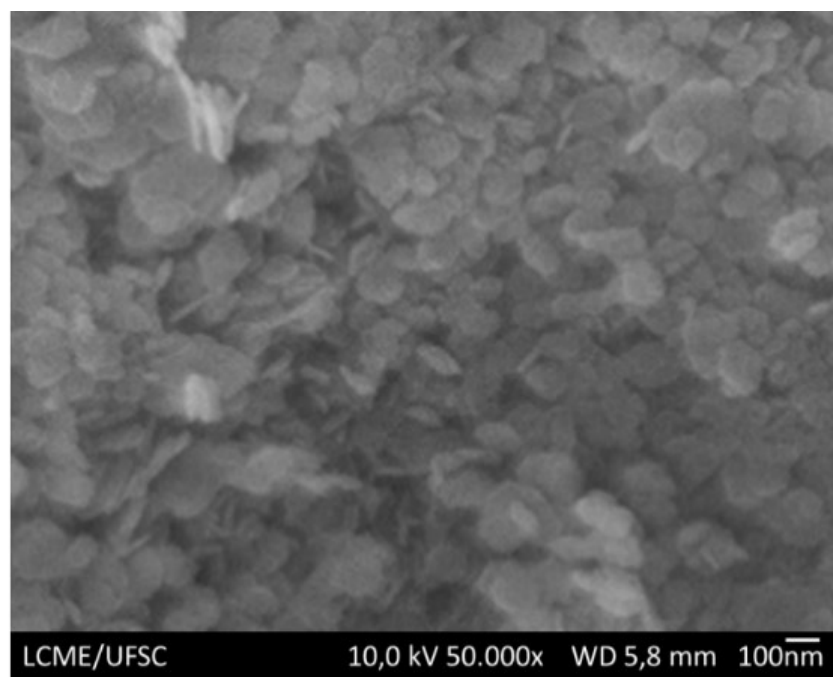
A Figura 40 mostra, como exemplo, uma imagem de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (FEG) das *nano-MgO-com*, produzida a 25°C, 0,8 mol/L, indicadas como X. Observa-se o formato lamelar, com alto fator de forma, isto é, superfície planar larga com espessura fina. Em algumas nanopartículas pode-se verificar as arestas retas e alguns ângulos entre arestas que sugerem formato hexagonal. A mesma morfologia foi observada nas amostras cujas imagens FEG estão apresentadas na Figura 21, seção 4.2.

Figura 40 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (FEG) do *nano-MgO-com* sintetizado a 25°C a partir do *P-com* a 0,8 mol/L.

nano-MgO-com-0,8M

Amostra 25°C

FEG



(AUTORA, 2021)

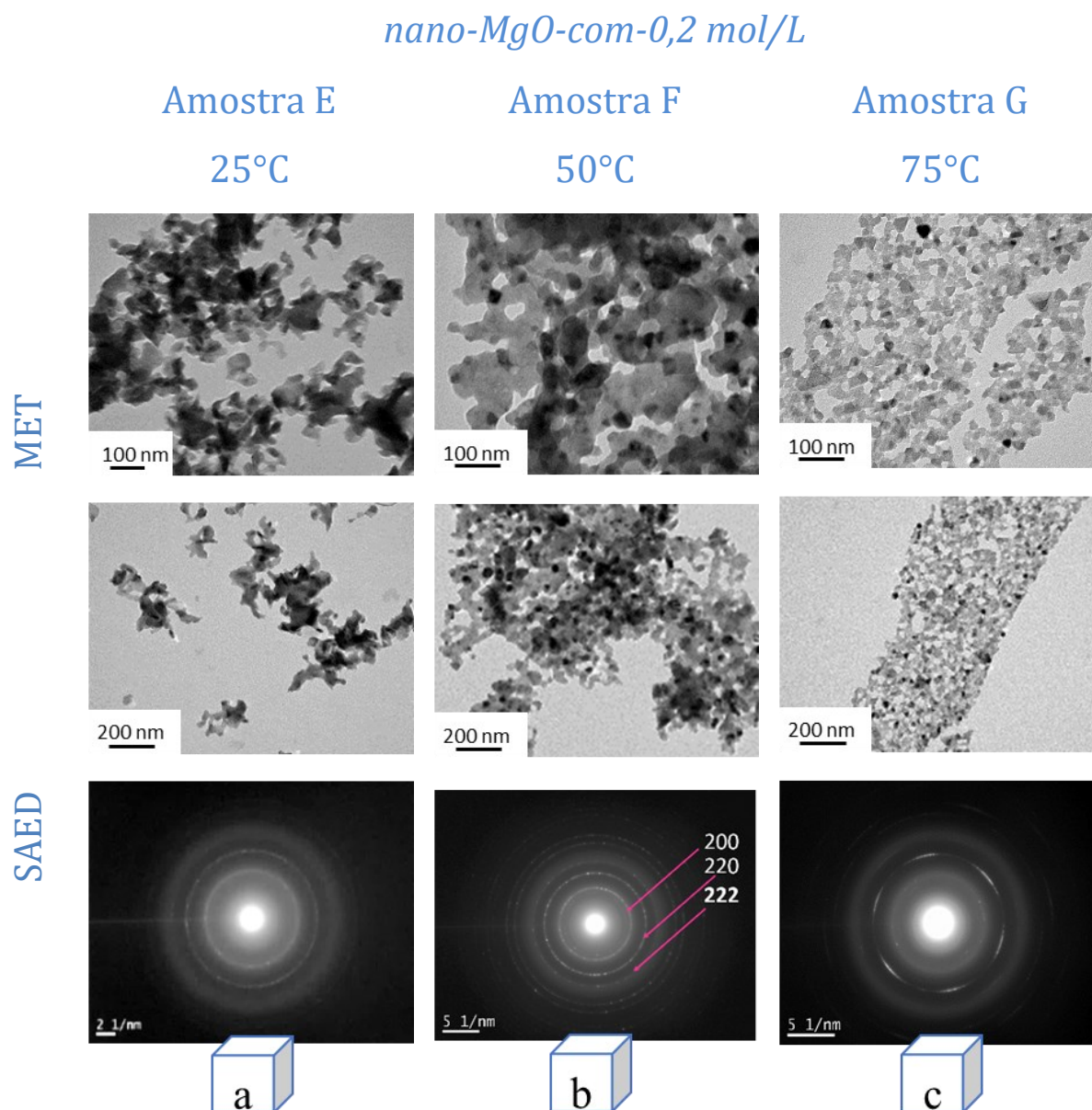
As Figuras 41, 42 e 43 apresentam as imagens MET das amostras sintetizadas a 25, 50 e a 75°C, a partir das concentrações de *P-com* de 0,2, 0,5 e 0,8 mol/L, respectivamente. Exemplos de padrões de difração de elétrons correspondentes a essas imagens também estão mostrados nas Figuras 41, 42 e 43, enquanto a Tabela 10 mostra a identificação dos aros em

comparação com o JCPDS 01-087-0651 do MgO (Periclásio). A presença de anéis de difração indica que essas amostras também são policristalinas. A caracterização por SAED está de acordo em comparação com os resultados DRX. Na Figura 41(b) estão identificados como exemplo os principais anéis de difração.

Quanto à morfologia, observa-se nas imagens MET partículas planares grandes fragmentadas em vários tamanhos, sem um formato definido ou na forma de lamelas hexagonais, semelhantes ao formato das partículas do *nano-Mg(OH)₂-com*, apesar da análise por DRX e SAED mostrarem estrutura cúbica. Esse comportamento é similar ao observado nas amostras produzidas com o *P-com*, apresentadas na seção 4.2, mas apresenta diferenças conforme a concentração do precursor usada nesta seção 4.3.

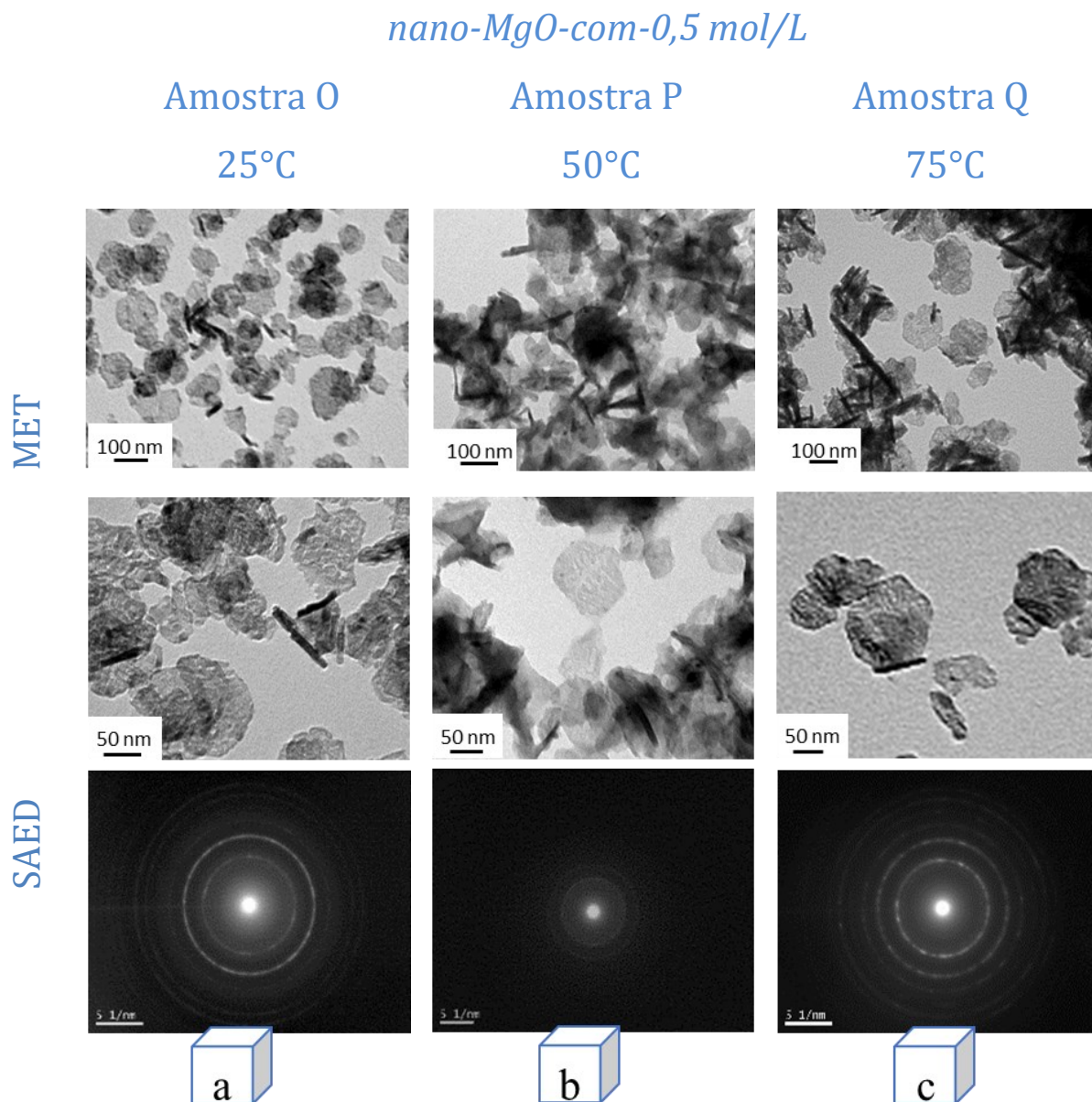
Nas amostras produzidas com *P-com* 0,2 mol/L, as partículas, apesar de terem estrutura cristalina, não apresentam forma hexagonal ou cúbica definida. As lamelas apresentam uma textura granular, e estão fragmentadas em vários tamanhos. Os grânulos dessa textura têm formatos variados, hexagonais, arredondados e alguns cúbicos, e aparecem tanto conectados em grupos quanto soltos e aglomerados. Nas partículas produzidas com 0,5 mol/L observa-se o formato de lamelas hexagonais bem definidas com estruturas lamelares internas. Esse padrão se reproduz nas partículas feitas com 0,8 mol/L.

Figura 41 - Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) do *nano-MgO-com* sintetizado a a) 25, b) 50 e c) 75°C a partir do *P-com* a 0,2 mol/L e respectivos padrões de difração de elétrons (SAED).



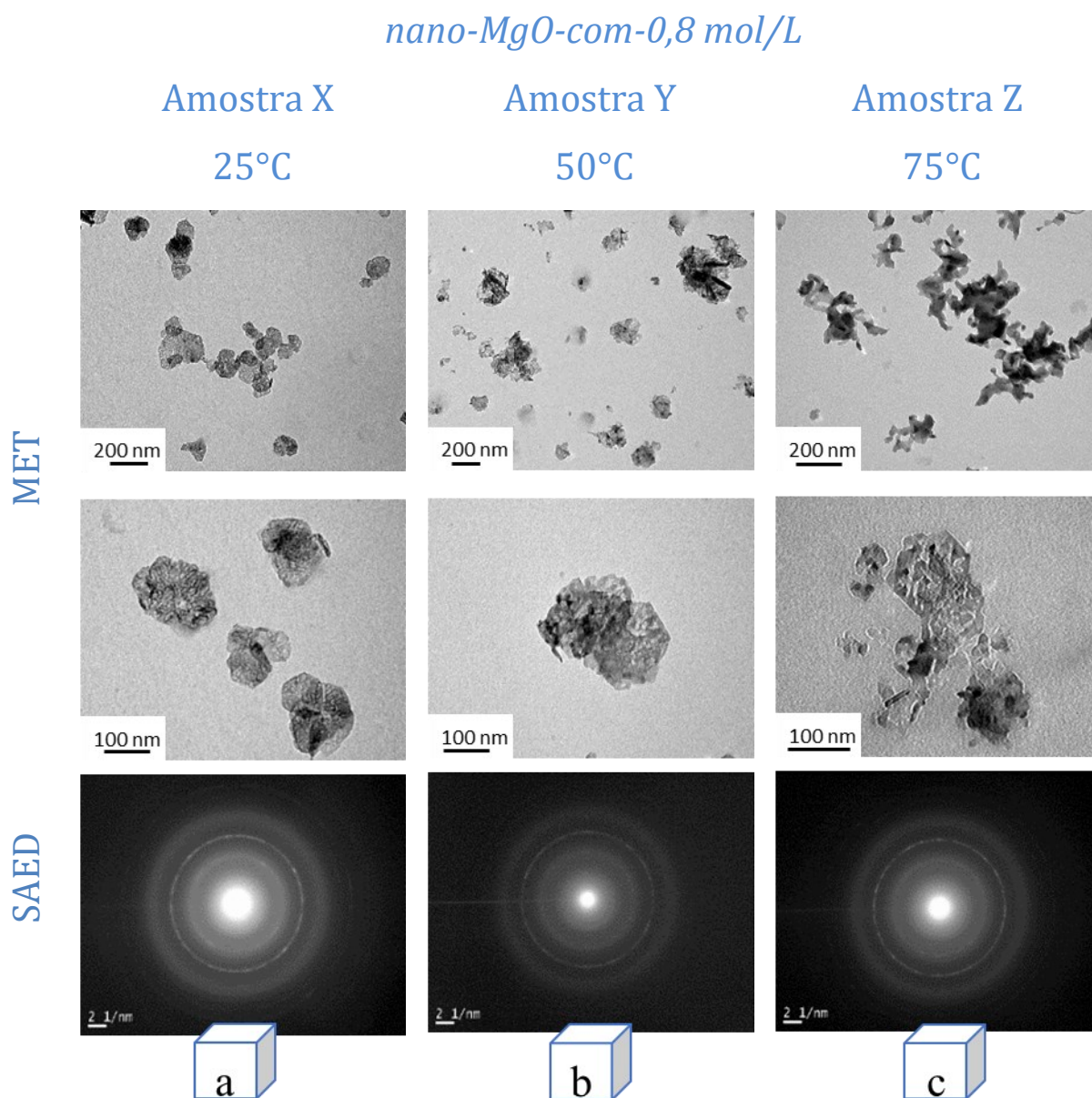
(AUTORA, 2021)

Figura 42 - Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) do *nano-MgO-com* sintetizado a a) 25, b) 50 e a c) 75°C a partir do *P-com* a 0,5 mol/L e respectivos padrões de difração de elétrons (SAED).



(AUTORA, 2021)

Figura 43 - Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) do *nano-MgO-com* sintetizado a a) 25, b) 50 e a c) 75°C a partir do *P-com* a 0,8 mol/L e respectivos padrões de difração de elétrons (SAED).



(AUTORA, 2021)

Tabela 10 - Distâncias interplanares medidas para o *nano-MgO-com* sintetizado a 25, 50 e 75°C, relativas aos padrões de difração de elétrons mostrados nas Figuras 41, 42 e 43, em correspondência com a carta MgO (JCPDS 01-087-0651).

<i>nano-MgO-com</i>						
		hkl	2 0 0	2 2 0	2 2 2	a (Å)
<i>JCPDS</i>		d (Å)	2,10800	1,49058	1,21705	4,21600
<i>01-087-0651</i>		I [%]	100	45	11	
[P]	T	amostra	d (Å)			a (Å)
<i>mol/L</i>	<i>síntese</i>		<i>observados</i>			<i>calculado</i>
0,2	25°C	E	2,057	1,455	1,185	4,114
	50°C	F	2,073	1,461	1,190	4,146
	75°C	G	2,060	1,451	1,184	4,120
0,5	25°C	O	2,050	1,443	1,173	4,100
	50°C	P	2,076	1,463	1,192	4,152
	75°C	Q	2,069	1,459	1,192	4,138
0,8	25°C	X	2,061	1,453	1,183	4,122
	50°C	Y	2,049	1,454	1,190	4,098
	75°C	Z	2,047	1,443	1,176	4,094

A Figura 44 apresenta as distribuições de tamanho de partícula (DTPs) das amostras obtidas de *nano-Mg(OH)₂-com*, obtidas a partir das imagens MET mostradas nas Figuras 41, 42 e 43. As curvas mostram uma distribuição larga e monomodal. Para quantificar essas observações, valores de D50, D75, obtidos na curva de frequência, e o valor do pico do histograma estão apresentados na Tabela 11, mostrando pouca variação entre as amostras. Os valores médios ou de picos medidos para os TPs são de 3 a 5 vezes maiores que os TC obtidos por DRX apresentados na Tabela 10, mostrando que as partículas são policristalinas.

A Figura 45 apresenta as DTPs das amostras obtidas de *nano-MgO-com*, obtidas a partir das imagens MET mostradas nas Figuras 41, 42 e 43. Observa-se nessa Figura 45 a formação de uma curva com maior frequência e mais estreita à esquerda, na região de menores valores de TP, acompanhada de outra curva baixa e larga, na região dos maiores TPs, formando uma DTP bimodal. Os valores de D50, D75, obtidos da curva de frequência, e o valor do pico do histograma (DTP_{máx}) também estão apresentados na Tabela 11, mostrando uma considerável variação entre as amostras, indo desde valores semelhantes aos verificados para as amostras do *nano-Mg(OH)₂-com*, da ordem de até 120 nm, a valores na ordem de 10-40 nm para os *nano-MgO*. Isto significa que, como observado nas imagens correspondentes, há partículas de vários tamanhos, mostrando a fragmentação incompleta e heterogênea das grandes lamelas hexagonais.

No entanto, nas amostras sintetizadas a 25°C com 0,5 e 0,8 mol/L (amostras O e X, respectivamente), as curvas DTP obtidas para o *nano-MgO-com* foram praticamente iguais às correspondentes para o *nano-Mg(OH)₂-com* (amostras K e S), mostradas na Figura 44. As mesmas amostras K e S obtiveram os maiores valores de TC calculados por DRX entre todos *nano-Mg(OH)₂-com* e as correspondentes calcinadas O e X os maiores TCs entre os *nano-MgO*, como pode ser visto na Tabela 9.

Os valores de pico obtidos nas curvas DTP (Tabela 11) para as amostras *nano-MgO-com* melhor fragmentadas (E, F, G, P, Q, Y e Z) são próximos dos TCs calculados por DRX para as mesmas amostras (Tabela 9), sugerindo que cada fragmento de lamela pode ser formado por um cristalito apenas ou por poucas unidades deles.

Figura 44 - Distribuição do tamanho de partículas obtidas através das micrografias eletrônicas de transmissão do *nano-Mg(OH)₂-com* sintetizado a 25, 50 e a 75°C a partir do *P-com* a 0,2, 0,5 e 0,8 mol/L.

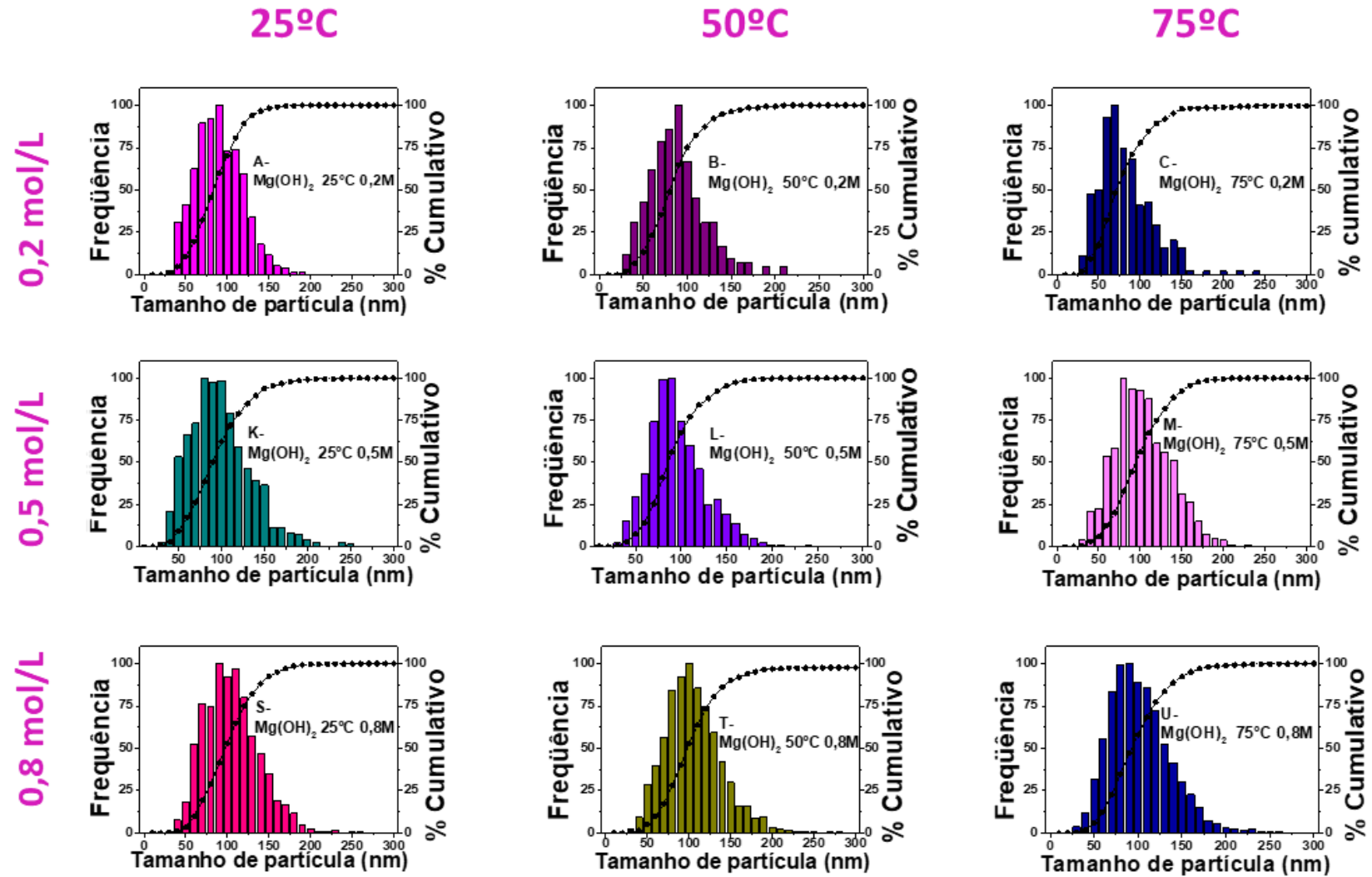


Figura 45 - Distribuição do tamanho de partículas obtidas através das micrografias eletrônicas de transmissão do *nano-MgO-com* sintetizado a a) 25, b) 50 e a c) 75°C a partir do *P-com* a 0,2, 0,5 e 0,8 mol/L, calcinado a 500°C por 30 minutos.

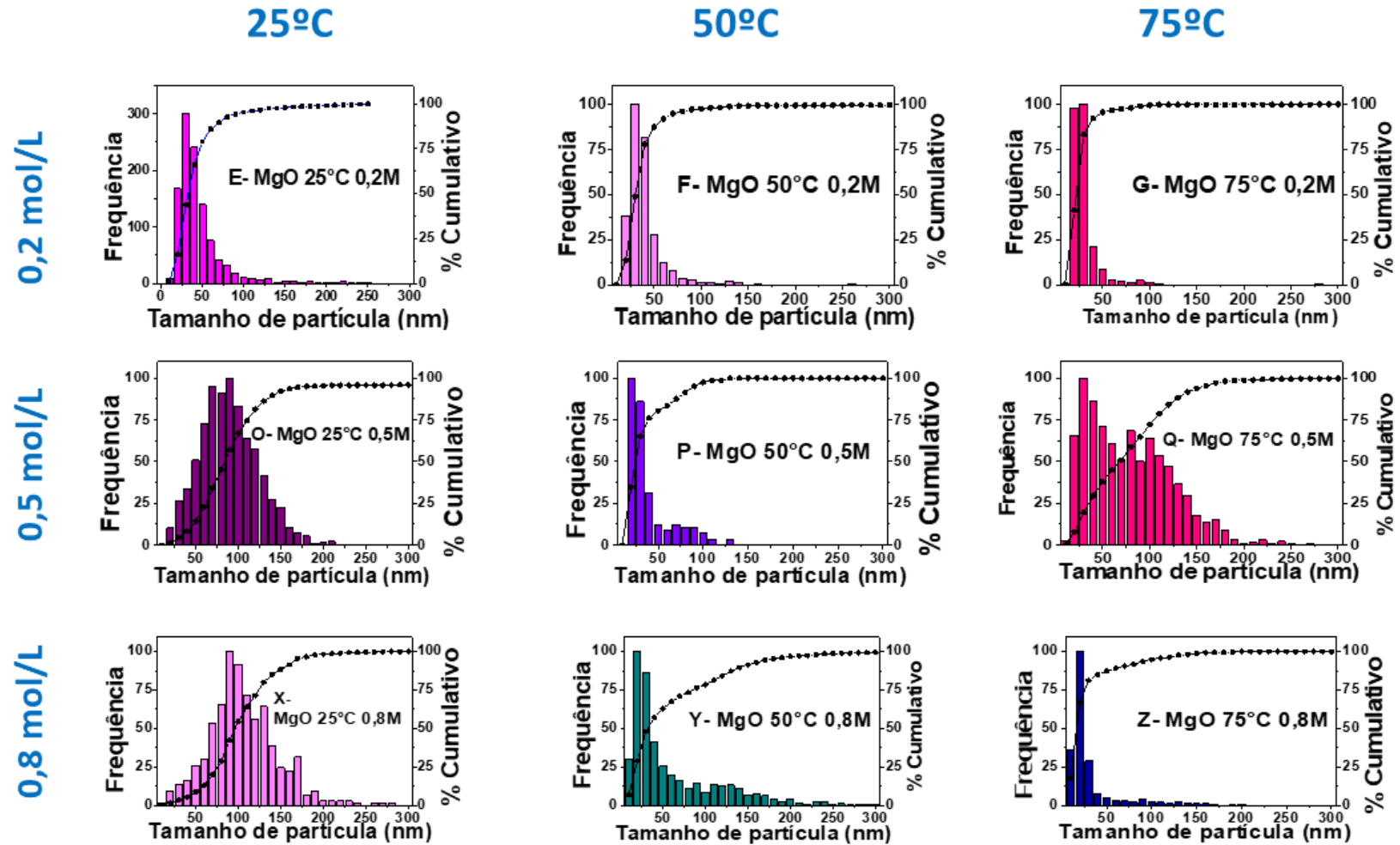


Tabela 11 - Valores de D50, D75 e pico do histograma (DTP_{máx}) em nm das amostras *nano-Mg(OH)₂-com* e *nano-MgO-com*, obtidos nas DTPs nas Figuras 44 e 45.

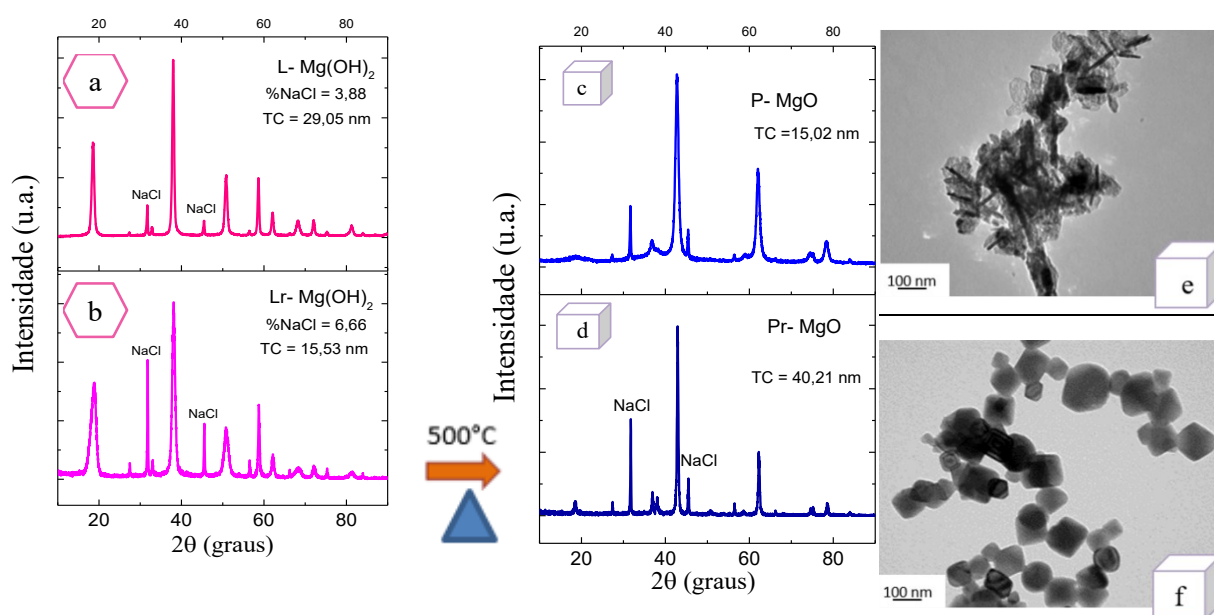
[P-com] mol/L	T°C de síntese	<i>nano-Mg(OH)₂-com</i>				<i>nano-MgO-com</i>			
		amostra	D50 (nm)	D75 (nm)	DTP _{máx} (nm)	Amostra	D50 (nm)	D75 (nm)	DTP _{máx} (nm)
0,2	25°C	A	80	100	90	E	30	40	30
	50°C	B	80	100	90	F	30	40	30
	75°C	C	70	90	70	G	20	30	30
0,5	25°C	K	90	110	80	O	80	110	90
	50°C	L	80	110	90	P	20	40	20
	75°C	M	90	120	80	Q	70	100	30
0,8	25°C	S	100	120	90	X	90	120	90
	50°C	T	100	120	100	Y	30	80	20
	75°C	U	90	110	90	Z	10	20	20

A morfologia e as DTP heterogêneas das amostras *nano-Mg(OH)₂-com* e *nano-MgO-com* apresentadas nesta seção 4.3 são compatíveis com as obtidas para as amostras *nano-Mg(OH)₂-com* e *nano-MgO-com* apresentadas na Figura 21 da seção 4.2. Essa morfologia é semelhante a encontrada na literatura sobre sínteses a baixa temperatura sem aditivos (VELDURTHI et al., 2012). No entanto, amostras de *nano-Mg(OH)₂-com* com excesso de NaCl residual apresentaram TCs menores em relação às correspondentes com menor teor de NaCl (amostra L, já apresentada na Figura 46). A Figura 46 apresenta os difratogramas correspondentes a essas amostras. Pode-se verificar na Figura 46(a) que os picos da amostra com maior teor de NaCl (amostra Lr, 6,66%NaCl, TC= 15,53 nm) são mais largos (maior FWHM) que os da Figura 46(b), indicando menor tamanho de cristalito do que os dos primeiros (amostra L, 3,88%NaCl, TC=29,05 nm). Quando calcinadas a 500°C, ocorre a inversão desse comportamento, como já observado nas Tabela 6 e 9. Os difratogramas das amostras de *nano-MgO-com*, P (TC= 15,02 nm) e Pr (TC= 40,21 nm), originadas da calcinação das amostras *nano-Mg(OH)₂-com*, L e Lr, estão apresentadas nas Figuras 46(c) e (d), respectivamente.

Na mesma Figura 46, estão apresentadas imagens MET da amostras P e Pr (Figura 46 (e) e (f), respectivamente). As imagens de MET da amostra Pr apresentaram partículas com formato cúbico bem definido semelhantes aos obtidos para as amostras *nano-MgO-sub*

mostradas na Figura 21. Esta observação deve ser melhor investigada em trabalhos futuros, mas está de acordo com o observado e discutido na seção 4.2, mostrando que o excesso de íons Cl^- pode influenciar o formato e o tamanho das partículas e cristalitos.

Figura 46 - Difratoogramas de raios X das amostras do *nano-Mg(OH)₂-com* produzidas a 50°C a partir do *P-com* a 0,5 mol/L. a) L com resquícios de NaCl residual da síntese e b) Lr com maior quantidade de NaCl residual, das amostras *nano-MgO-com* após calcinação a 500°C por 30 min: c) P com menor %NaCl; d) Pr com maior %NaCl. Imagem MET das amostras e) P; f) Pr.



4.4 PARTE 4: OBTENÇÃO DO *nano-MgO* - ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO TEMPO E DA TEMPERATURA NA 2ª ETAPA DA SÍNTESE

Nesta seção foi avaliada a influência dos parâmetros tempo e temperatura de calcinação da segunda etapa da síntese (formação do óxido) na forma e tamanho de partículas obtidos. Foi avaliado um mecanismo de transformação da fase Brucita, hexagonal, para a fase Periclásio, cúbica de face centrada, que ocorre durante a calcinação.

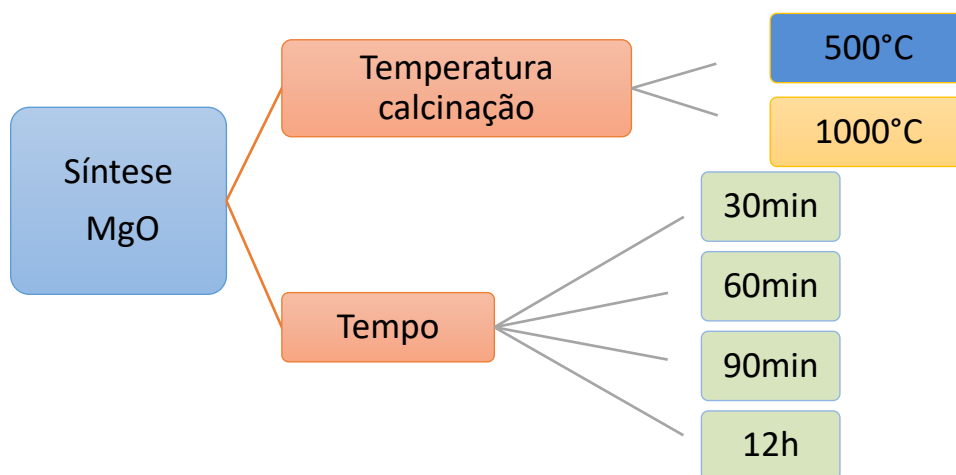
A amostra preparada e avaliada foi a amostra U, ou seja, a partir de uma solução 0,8 mol/L do precursor *P-com*, na temperatura de 75°C,. Essa amostra foi escolhida por apresentar morfologia mais uniforme entre as amostras de *nano-Mg(OH)_{2-com}* nas imagens de MET mostradas nas Figura 37, Figura 38 e Figura 39, e por ter produzido as partículas de tamanho mais uniformes quando calcinada a 500 °C.

A amostra U foi calcinada a 500° ou a 1000°C, nos tempos de 30, 60 e 90 minutos e 12 horas, como indicado no

Quadro 10. Após os diversos tratamentos térmicos, as amostras passaram a ser denominadas Z, com índices designando tempo e temperatura de calcinação. A Tabela 122 apresenta os nomes atribuídos a cada amostra tratada nesta seção 4.4. As amostras U e Z_{30min500°C} já foram apresentadas na seção 4.3, mas estão novamente apresentadas nesta seção para efeitos de comparação.

Quadro 10 - Parâmetros de síntese avaliados na segunda etapa da síntese.

2ª etapa:



(AUTORA,2021)

Tabela 12 - Parâmetros experimentais variados na 2ª etapa com duas temperaturas e quatro tempos de calcinação.

<i>nano-Mg(OH)₂-com</i>		<i>nano-MgO-com</i>		
T	[Precursor]	Tempo	500 °C	1000 °C
75 °C	0,8 mol/L	calcinação		
U		30 min	Z_{30min500°C}	Z_{30min1000°C}
		60 min	Z_{60min500°C}	Z_{60min1000°C}
		90 min	Z_{90min500°C}	Z_{90min1000°C}
		12 h	Z_{12h500°C}	Z_{12h1000°C}

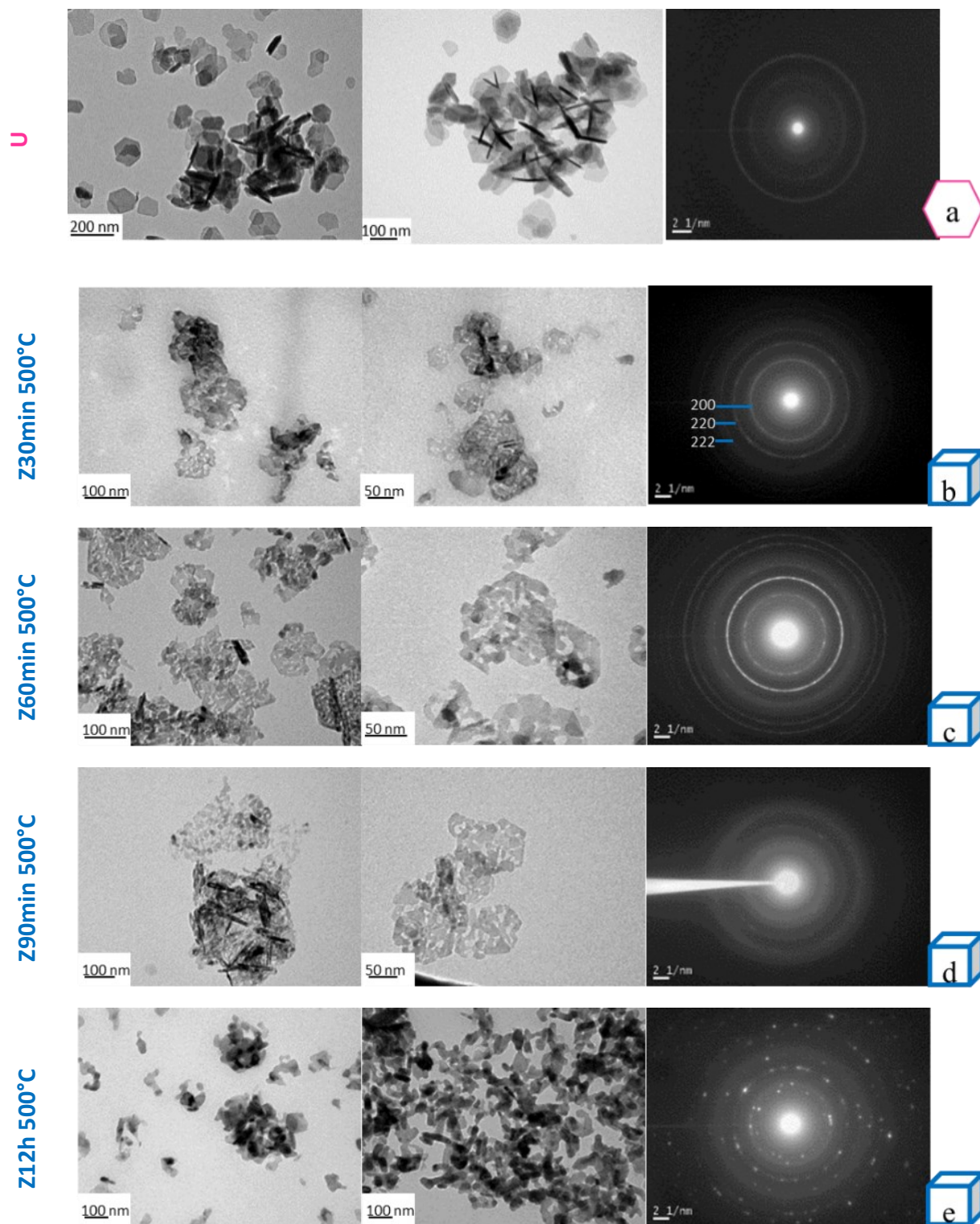
As características morfológicas e estruturais das amostras calcinadas foram obtidas usando as técnicas MET, SAED e DRX, e os resultados obtidos estão apresentados e discutidos a seguir.

4.4.1 Caracterização morfológica e estrutural

4.4.1.1 Análises MET das nano-MgO-com obtidas variando os parâmetros da 2ª etapa da síntese

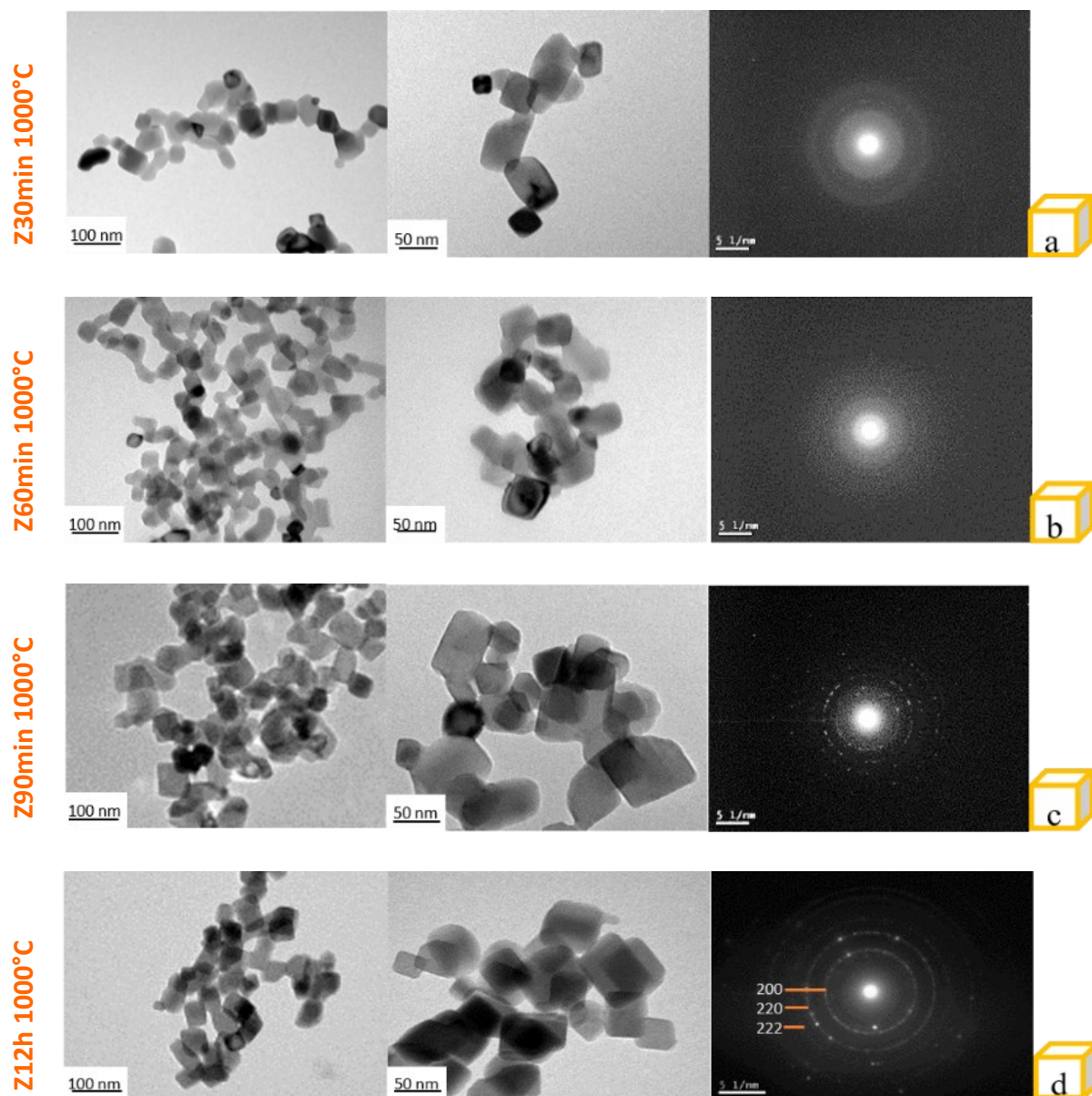
As imagens de MET100 das amostras definidas na Tabela 12 e seus respectivos padrões de difração de elétrons (SAED) estão mostradas nas Figuras 47 e 48. Os resultados estruturais de SAED serão apresentados e discutidos na seção 4.4.1.2, com os de DRX e FFT.

Figura 47 - Imagens de MET e respectivos padrões de difração de elétrons usando o método SAED (a) da amostra U antes da calcinação e (b-e) das amostras Z calcinadas a 500°C por b) 30 min, c) 60 min, d) 90 min e e) 12 h.



(AUTORA, 2021)

Figura 48 - Imagens de MET e respectivos padrões de difração de elétrons usando o método SAED das amostras Z calcinadas a 1000°C por a) 30 min, b) 60 min, c) 90 min e d) 12 h.



(AUTORA, 2021)

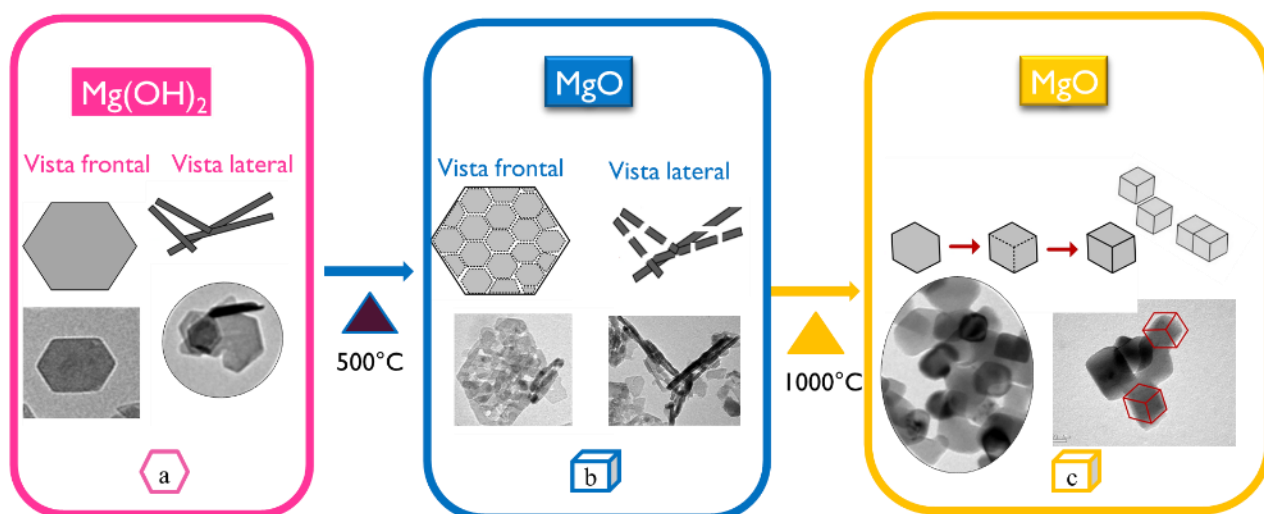
Observa-se na Figura 47 que as partículas da amostra U (Figura 47(a) antes da calcinação) e das amostras $Z_{30\text{min}500^\circ\text{C}}$, $Z_{60\text{min}500^\circ\text{C}}$ e $Z_{90\text{min}500^\circ\text{C}}$ (Figura 47(b, c e d) após a calcinação a 500°C por 30, 60 e 90 min, respectivamente) apresentam o mesmo formato: perfil lamelar e, perpendicular ao perfil, um plano hexagonal. Nessas imagens de MET, o que

difere a amostra U e as amostras calcinadas a 500°C é a textura das lamelas: a amostra U apresenta lamelas lisas, em sua maioria apresentando um plano no formato hexagonal, com bordas bem definidas. Entretanto, as amostras $Z_{30\text{min}500^\circ\text{C}}$, $Z_{60\text{min}500^\circ\text{C}}$ e $Z_{90\text{min}500^\circ\text{C}}$ mostram-se fragmentadas, com diversas regiões de contraste claro e escuro alternadas, inclusive nas lamelas de perfil. Estas diferenças de contraste sugerem que as partículas estavam se segmentando, dando origem a partículas menores, como já observado nas seções 4.2 e 4.3. Aumentando o tempo de calcinação para 12h a 500°C, $Z_{12\text{h}500^\circ\text{C}}$, não se observaram mais as lamelas hexagonais, mas seus fragmentos soltos, em formatos variados: algumas partículas se parecem com hexágonos, outras com pequenos cubos de vértices arredondados, algumas alongadas parecem ter formato tetragonal, e grande parte não tem formato definido.

Após a calcinação a 1000°C por 30, 60 e 90 min, respectivamente, as partículas das amostras $Z_{30\text{min}1000^\circ\text{C}}$, $Z_{60\text{min}1000^\circ\text{C}}$ e $Z_{90\text{min}1000^\circ\text{C}}$ (observadas na Figura 48 (a-c)) apresentam morfologia bem definida, com arestas retas, variando entre o formato cúbico ou tetragonal (correspondente a dois ou três cubos empilhados). Com 12 horas de calcinação a 1000°C, a amostra $Z_{12\text{h}1000^\circ\text{C}}$ apresentou formato cúbico bem definido, com tamanho aparentemente menor e mais uniforme, como também pode ser visto na Figura 48(d) e, numericamente, na Tabela 13, na seção 4.4.1.2.

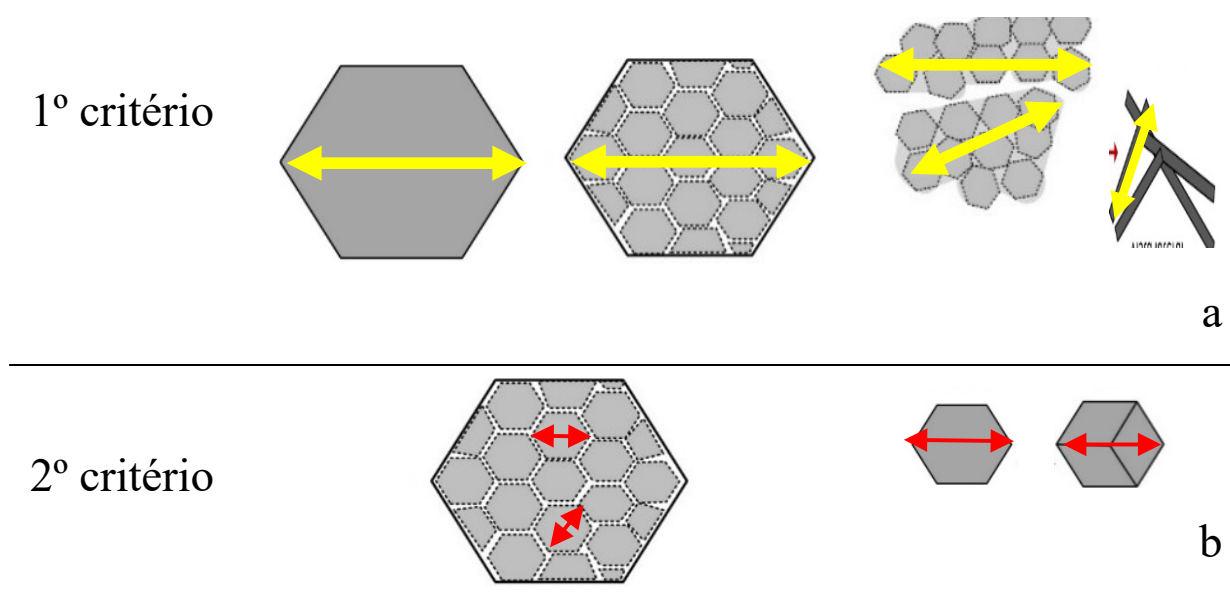
Como mostrado nas Figuras 47 e 48, o formato das partículas obtidas com os diferentes tratamentos térmicos variou de lamelas hexagonais para lamelas simples a formas tetragonais e cúbicas. Também são observadas algumas estruturas arredondadas e outras disformes. É possível sugerir um mecanismo de transição das lamelas hexagonais para as partículas cúbicas, passando pela fragmentação das primeiras em pequenas partículas de formato misto, que evoluem até cubos bem definidos em alta temperatura. A Figura 49 apresenta um esquema da evolução da morfologia das partículas de Mg(OH)_2 para MgO , a partir dos resultados obtidos por MET, em função da temperatura. Nessa figura, podem ser observados três estágios dessa transformação: as lamelas hexagonais lisas do *nano-Mg(OH)₂* antes da calcinação (Figura 49 (a)), após o tratamento térmico a 500 °C (Figura 49 (b)) e após o tratamento térmico a 1000°C (Figura 49 (c)). Nota-se que a morfologia das partículas ou dos fragmentos de partículas é função do processo de calcinação: dependendo das condições, as partículas em forma de lamelas, com plano hexagonal, evoluem para partículas cúbicas. Além disso, a transformação morfológica demanda quantidade de energia muito maior que a transformação estrutural de Brucita para Periclásio.

Figura 49 - Mecanismo proposto para a transição de forma durante a calcinação: a) $\text{Mg}(\text{OH})_2$, b) MgO formado a $500\text{ }^\circ\text{C}$ e c) MgO formado a $1000\text{ }^\circ\text{C}$.



As imagens de MET, mostradas nas Figuras 47 e 48, foram usadas para determinar a distribuição do tamanho de partículas (DTP). Em relação às medidas das partículas, foram utilizados dois critérios diferentes. A Figura 50 apresenta um desenho esquemático dos dois critérios utilizados. O primeiro (C1) considerou o tamanho da lamela original, e seus fragmentos maiores, conforme Figura 50 (a). O segundo critério (C2) considerou os fragmentos menores, já soltos ou ainda conectados, como mostra a Figura 50 (b).

Figura 50 - Critérios para tomadas de medidas de partículas.

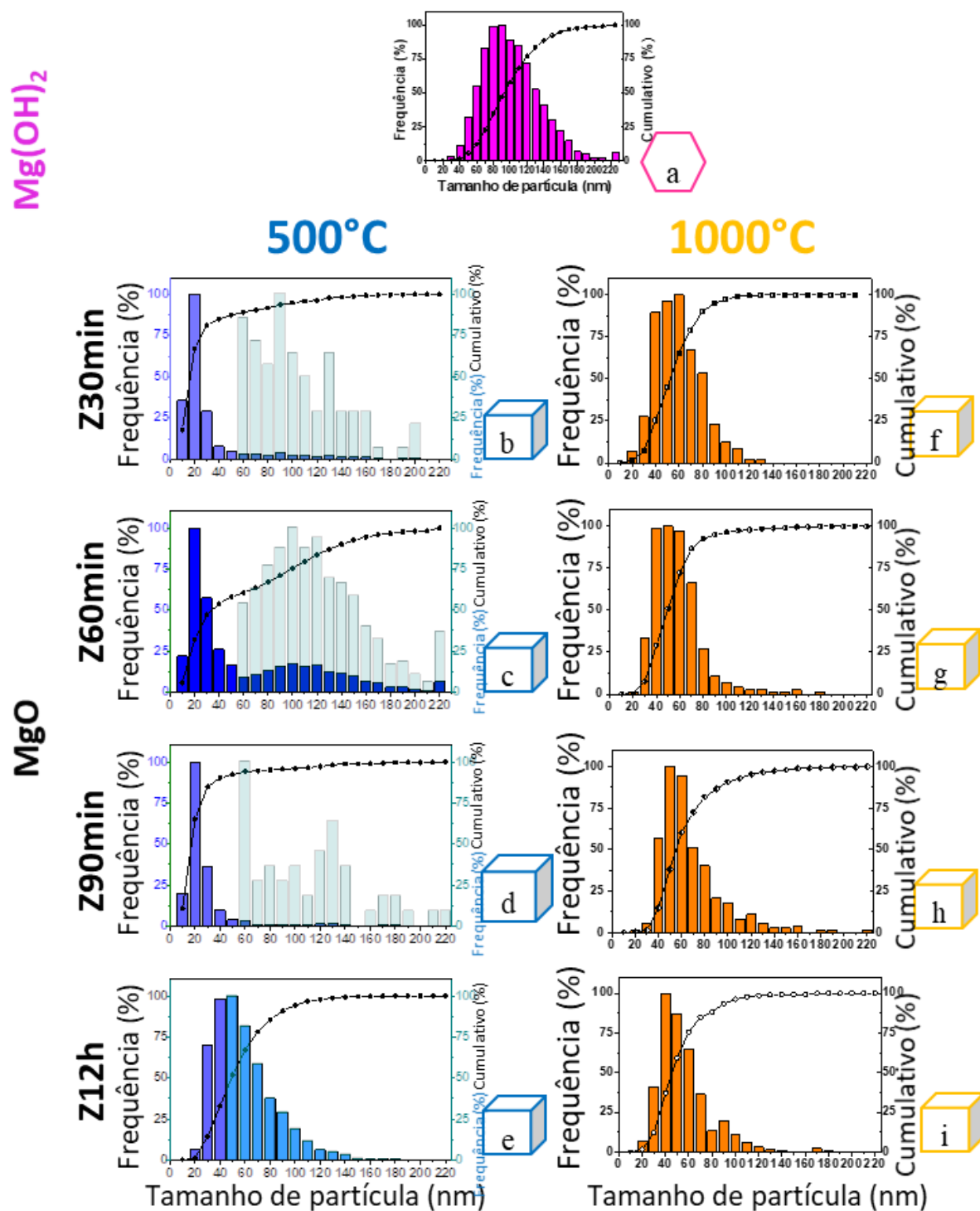


Os dois critérios puderam ser usados para as amostras calcinadas a 500 °C, mostradas na Figura 47, mas somente o segundo critério foi usado para as amostras calcinadas a 1000 °C, apresentadas na Figura 48. Assim, para as amostras a 500 °C foram construídas duas DTPs para cada amostra (DTP1_{500°C} e DTP2_{500°C}, correspondentes aos critérios C1 e C2, respectivamente).

A Figura 51 apresenta as DTPs obtidas para as amostras calcinadas a partir das imagens MET da amostra original U (*nano-Mg(OH)₂-com* antes da calcinação) e das amostras calcinadas a 500 e a 1000 °C nos diferentes tempos definidos na Tabela 12. As DTP1_{500°C} e DTP2_{500°C} foram normalizadas e sobrepostas para destacá-las. Observa-se que o máximo da DTP1_{500°C} diminui com o aumento do tempo de calcinação, enquanto a DTP2_{500°C} vai ficando mais definida e estreita até o tempo de 90 minutos. Isto sugere que, com o tempo de calcinação, as partículas tendem a se soltar das lamelas originais formando os fragmentos menores. Com 12 horas de calcinação a 500°C, DTP1_{500°C} e DTP2_{500°C} coincidem, mas o seu máximo aparece em um valor intermediário aos máximos das DTP1_{500°C} e DTP2_{500°C} das amostras calcinadas em tempos menores. Isto indica que, apesar dos fragmentos menores estarem soltos, houve um leve crescimento dos cristais com a calcinação por mais tempo.

As amostras calcinadas a 1000°C, mostradas na Figura 48, não apresentam partículas para serem medidas pelo primeiro critério e, portanto, somente as DTP2_{1000°C} foram construídas. Isto significa que a fragmentação das lamelas foi bem sucedida. Além disso, como já mencionado, todas as partículas estão mais bem formadas, em formato cúbico ou de paralelepípedo. Observa-se na Figura 51 que a DTP2_{1000°C} se torna levemente mais estreita com o aumento do tempo de calcinação nesta temperatura, indicando partículas um pouco mais uniformes em relação ao tamanho. Os valores D50, D75 e DTPmax, obtidos a partir dessas curvas e histogramas estão apresentados na Tabela 13, na próxima seção, 4.4.1.2.

Figura 51 - DTP a) da amostra original U; (b-e) das amostras calcinadas a 500°C (**DTP1_{500°C}** e **DTP2_{500°C}**) e (f-i) calcinadas a 1000°C (**DTP2_{1000°C}**).



4.4.1.2 Análises SAED, FFT e DRX das nano-MgO obtidas nas diferentes condições da 2ª etapa de síntese

A análise estrutural das amostras produzidas foi baseada em difração de elétrons de área selecionada obtida de duas formas distintas, no MET (SAED) e no HRTEM (FFT), e por difração de raios X (DRX).

Nas Figuras 47 e 48 da seção 4.4, além das imagens MET, foram mostrados padrões de difração de elétrons usando o modo SAED das amostras Z em estudo. Os d_s (distâncias interplanares) correspondentes aos planos (111), (200), (220) e (222), indicando a formação da fase Periclásio do *nano-MgO*, foram determinados a partir da análise de cada padrão de difração obtido (resultados na Tabela 14). Estes dados implicam diretamente nos parâmetros de rede (a_{SAED}) dos materiais que, calculados através da Equação 6 para o sistema cúbico (CULLITY, 2001), também estão apresentados na Tabela 14.

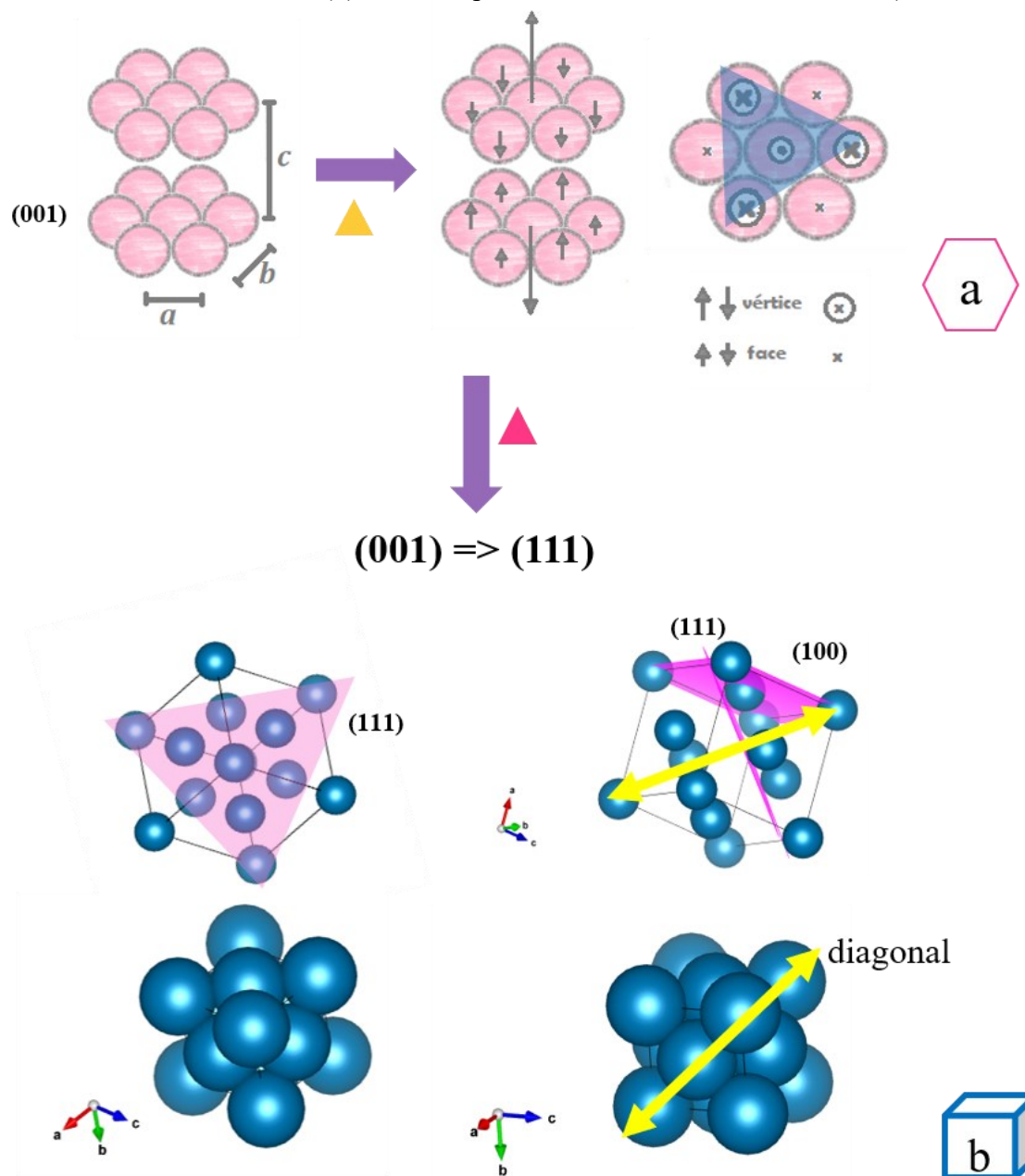
$$\text{Cúbica:} \quad \frac{1}{d^2} = \frac{h^2+k^2+l^2}{a^2} \quad (6)$$

A partir das imagens de MET também observamos que as partículas com plano hexagonal são formadas por um conjunto de fragmentos com o mesmo formato. O formato das partículas e dos seus fragmentos antes e após o processo de calcinação pode ser correlacionado em menor escala com o formato dos cristalitos e ainda das células unitárias. Esse processo, ocasionado pela perda das moléculas H₂O do Mg(OH)₂, está representado no esquema da Figura 52, feito usando o programa VESTA 3.4.8 (MOMMA & IZUMI, 2011). Nesse processo, o plano (001) da célula unitária da estrutura hexagonal da Brucita (Figura 52(a)) projeta o seu átomo central para fora, transformando-se no plano (111) da célula cúbica do Periclásio (Figura 52(b)). Os seis átomos restantes ficam no plano agora identificado como (111), sendo que três deles ocupam posição de vértice e cada um dos outros três o centro de uma face do cubo. Para que isto ocorra, são necessárias as duas faces a - b (bases da célula hexagonal) sofrendo a mesma transformação em sentidos opostos, e formando uma célula unitária cúbica. Este modelo já foi sugerido e discutido por vários pesquisadores (PHILIPS, 1977; BERNAL, 1938; apud GREEN, 1983).

Considerando os parâmetros de rede fornecidos nas cartas ICSD, o parâmetro de rede C_{hex} da célula hexagonal do Mg(OH)₂ dá origem à diagonal da célula cúbica ($diag_{cubo}$). Essa

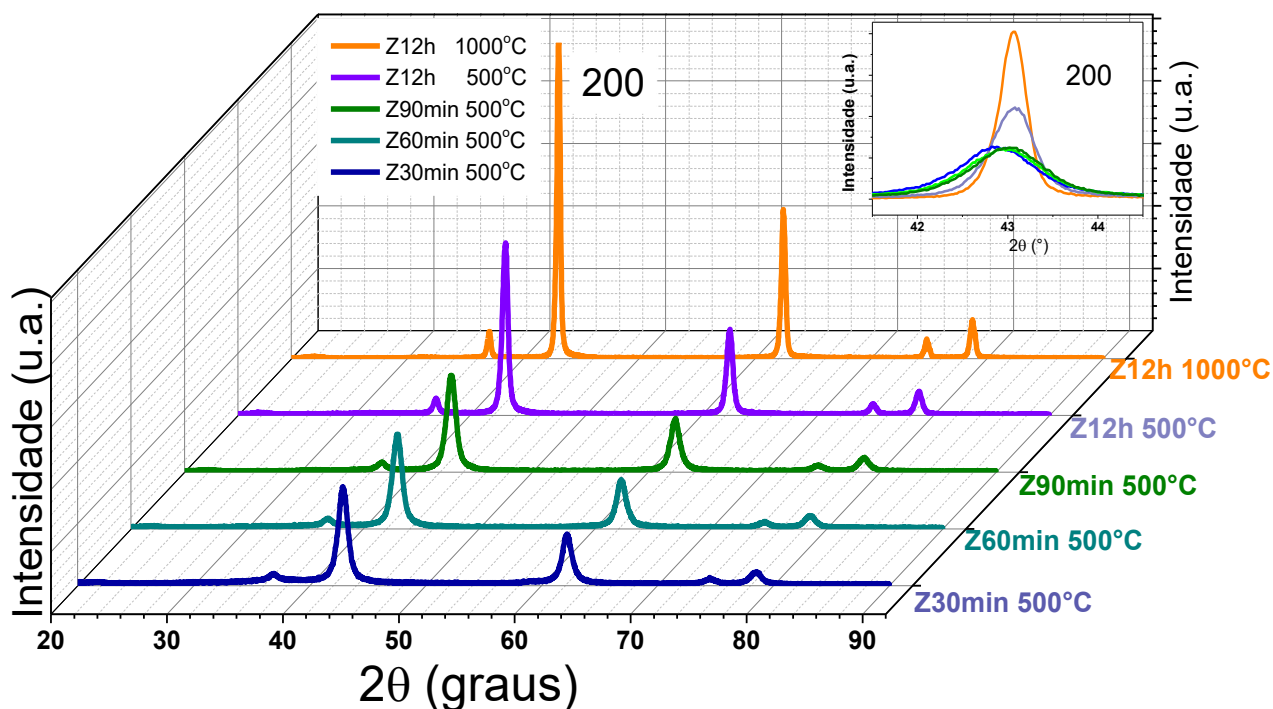
medida sofre uma expansão visível na Figura 52(b), indo de c_{hex} : 4,777 Å na célula hexagonal para $\text{diag}_{\text{cubo}} = a_{\text{cubo}}\sqrt{3} = 7,302$ Å, sendo $a_{\text{cubo}} = 4,216$ Å. (ICSD 28275 e ICSD 64928).

Figura 52 - Representação esquemática da transição das células unitárias durante a calcinação. São mostrados apenas os átomos de Mg ((a) em rosa, quando na estrutura hexagonal do hidróxido, e (b) em azul quando na estrutura cúbica do óxido).



As amostras produzidas conforme indicado na Tabela 12 também foram caracterizadas por DRX, e a Figura 53 apresenta os difratogramas mais representativos, confirmando a fase Periclásio em todos eles.

Figura 53 - Difrátogramas de raios X correspondentes às amostras Z produzidas por 30, 60, 90 min e 12h a 500°C e por 12h a 1000°C. No detalhe, o pico principal (200) do Periclásio.



No detalhe desta Figura 53, pode-se observar um suave estreitamento dos picos, além de um deslocamento para maiores ângulos e o aumento de intensidade dos picos com o aumento do tempo de calcinação. Essa variação é mais significativa nas amostras calcinadas por 12 horas a 500°C, e mais acentuada quando calcinada por 12 horas a 1000°C. Essas observações são diretamente relacionadas aos tamanhos de cristalito (TCs), à microdeformação ($\mu\%$) e aos parâmetros de rede (a_{DRX}) da fase cristalina, que foram calculados através do método de Rietveld, MR.

Todos resultados numéricos obtidos pelas técnicas usadas nesta seção 4.4 estão apresentados em duas tabelas distintas. A Tabela 13 resume os TCs, obtidos por DRX e calculados por MR, e os TPs, medidos pelas imagens MET e respectivas DTPs apresentadas na seção 4.4.1, enquanto a Tabela 14 apresenta os parâmetros de rede a_{SAED} , a_{FFT} e a_{DRX} , além da $\mu\%$.

Tabela 13 - TCs calculados a partir dos difratogramas DRX (apresentados na Figura 53) e TPs medidos nas imagens MET (apresentadas nas Figuras 47 e 48) dos *nano-MgO* obtidos nas diferentes condições de tempo e temperatura de calcinação avaliados.

		<i>nanoMg(OH)₂-com</i>	<i>nano-MgO-com</i>				<i>nano-MgO-com</i>			
			500°C				1000°C			
		U	Z30min	Z60min	Z90min	Z12h	Z30min	Z60min	Z90min	Z12h
MET	TP (nm)	97,240	16,244	21,072	17,681	35,986	54,270	52,804	62,850	50,492
	D50 (nm)	90	20	30	20	50	50	50	60	50
	D75 (nm)	120	30	100	30	70	70	60	70	60
	D90 (nm)	145	70	140	40	90	80	75	100	85
	DTP1 _{máx} (nm)	90	90	100	60	50	-	-	-	-
	DTP2 _{máx} (nm)	-	20	20	20	50	60	50	50	40
DRX	TC (nm)	23,113	13,547	14,749	15,940	33,092	58,374	61,719	55,026	68,450

Tabela 14 - Distâncias interplanares dos *nano-MgO-com* obtidos nas diferentes condições de tempo e temperatura de calcinação (obtidas a partir dos padrões SAED apresentados nas Figura 47 e Figura 48), e parâmetro de rede a calculado a partir dos ds pela Equação 6 (a_{SAED}) e pelo Método de Rietveld (a_{DRX}) a partir dos respectivos difratogramas de RX mostrados na Figura 53, além do medido através de SAED/HRTEM (a_{FFT}), apresentado na Figura 54. Também estão apresentados ds e as das fases de referência do MgO (JCPDS 01-087-0651; ICSD 64928).

<i>MgO</i>						<i>nano-MgO-com</i>				<i>nano-MgO-com</i>			
SAED	(ICDD) 01-087-0651					500°C				1000°C			
	h	k	l	d (Å) referência	I [%]	Z30min d (Å) observado	Z60min d (Å) observado	Z90min d (Å) observado	Z12h d (Å) observado	Z30min d (Å) observado	Z60min d (Å) observado	Z90min d (Å) observado	Z12h d (Å) observado
		1	1	1	2,43116	11	2,361(0)	2,371(0)		2,395(5)	2,476(2)	2,470(0)	2,466(6)
	2	0	0	2,10545	100	2,046(8)	2,052(2)	2,063(5)	2,061(5)	2,162(1)	2,155(4)	2,147(6)	2,084(8)
	2	2	0	1,48878	45	1,442(5)	1,450(4)	1,457(1)	1,456(9)	1,529(2)	1,515(4)	1,516(3)	1,474(3)
	2	2	2	1,21558	11	1,176(3)	1,181(4)		1,189(3)	1,244(7)	1,236(0)	1,240(3)	1,198(7)
	a (ICDD)		4,21090	a_{SAED}		4,084(4)	4,101(4)	4,124(1)	4,128(2)	4,312(5)	4,289(2)	4,288(2)	4,173(4)
FFT						d_{FFT}							2,200(5)
						a_{FFT}							4,401(0)
DRX	(ICSD) 64928												
	a (ICSD)		4,21600	a_{DRX}		4,223(2)	4,226(3)	4,227(4)	4,220(6)	4,209(0)	4,211(4)	4,210(6)	4,213(3)
						μ (%)	0.00196	0.00242	0.00285	0.00202	0.00157	0.00149	0.00141
					gof	1,18	1,08	1,10	1,25	1,09	1,07	1,06	1,10

a_{SAED} – calculado pela Equação 6 usando os d_s medidos a partir dos padrões SAED obtidos no MET100

d_{FFT} – medido por FFT no MET200 (HRTEM)

a_{FFT} – calculado pela Equação 6 usando somente d_{FFT}

a_{DRX} – calculado pelo Método de Rietveld a partir dos padrões DRX

$\mu\%$ – microdeformação calculada pelo Método de Rietveld a partir dos padrões DRX

gof – qualidade do refinamento pelo Método de Rietveld (*goodness of fit*)

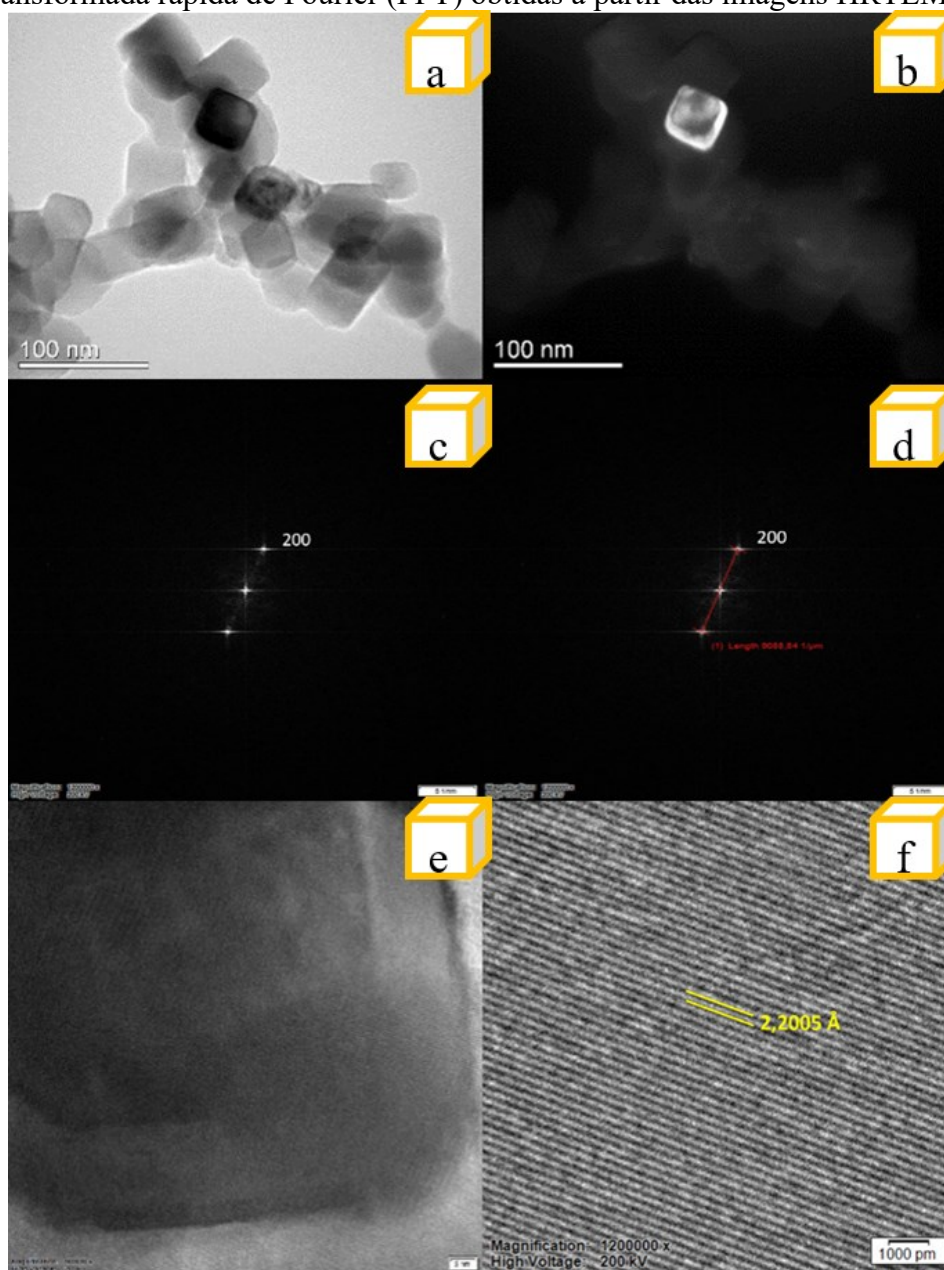
Na Tabela 13, os resultados das amostras calcinadas a 500°C indicam aumento do TC com o tempo de calcinação. Esse efeito é menos significativo nas amostras calcinadas a 1000°C. Na mesma Tabela 13, para facilitar a comparação, estão apresentados os TPs medidos nas imagens de MET das Figuras 47 e 48 e DTPs da Figura 51. Foram considerados somente os TPs medidos conforme o segundo critério estipulado na Figura 50.

Em relação tanto aos TCs quanto aos TPs, as amostras calcinadas a 1000 °C apresentaram tamanhos 2 a 4 vezes maiores que as suas correspondentes a 500°C. Além disso, o TC da amostra U ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) é cerca de 4 vezes menor (~ 23 nm) colocar valor entre parêntese) que o respectivo TP (~ 97 nm), mas próximo aos TCs das amostras calcinadas a 500 °C ($\sim 13 - 33$ nm), o que comprova que a partícula do $\text{Mg}(\text{OH})_2$ se fragmenta a partir da transformação dos seus cristalitos em MgO. Observou-se que o tempo de calcinação influencia o TC, tornando-o maior, mas não tem influência importante no formato, como observado na Figura 47 (amostras calcinadas a 500°C) e na Figura 48 (amostras calcinadas a 1000°C). No entanto, todas as amostras calcinadas a 1000°C, apresentaram partículas de formato cúbico com faces bem definidas. Essas amostras apresentaram TCs maiores ($\sim 58 - 68$ nm), como pode ser visto por DRX na Figura 53 e na Tabela 13, indicando que houve crescimento dos cristalitos após a transformação de fase. A Tabela 13 mostra que os TPs e os TCs têm valores próximos. Pela definição de ambos (Quadro 3, no Capítulo 2), $\text{TC} \leq \text{TP}$. Porém, os TPs das amostras $Z_{30\text{min}1000^\circ\text{C}}$, $Z_{60\text{min}1000^\circ\text{C}}$ e $Z_{12\text{h}1000^\circ\text{C}}$ apresentaram-se menores que os respectivos TCs. Como já mencionado, a amostragem utilizada para as diferentes técnicas (DRX e MET) deve ter influenciado esses resultados. Na preparação das amostras para MET, pode ter havido aglomeração e precipitação das partículas maiores, prejudicando o resultado. Além disso, o número de partículas utilizado para as medidas de TP é pequeno, comparado ao analisado para TC por meio de DRX. Nas análises de DRX a amostra é muito mais representativa, um número muito maior de partículas é medido. Assim, pode-se dizer que o TC, obtido a partir das medidas DRX, é mais próximo do real que o TP.

Quando $\text{TC}=\text{TP}$, pode-se afirmar que a partícula é um monocristal. Todas as amostras calcinadas apresentaram TCs próximos aos TPs, sugerindo que as partículas são monocristalinas, ou compostas de poucos cristalitos. Tomando como exemplo a amostra $Z_{12\text{h}1000^\circ\text{C}}$, na condição mais extrema de calcinação estudada, isso pode ser comprovado através da microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução, HRTEM (MET200), cujas imagens são mostrados na Figura 54 (a e b). O d dos planos observados foram obtidos através da medida da distância entre os spots das imagens com transformada de Fourier, $2d^*$, (Figura

54 (c e d)). Sabendo que $d = 1/(2d^*)$ o valor médio calculado foi de 2,2005 Å, que corresponde ao conjunto de planos (200) (Figuras 54 (e e f)). O valor calculado resulta no parâmetro de rede 4,4010 Å, cerca de 5% maior que o valor da literatura ((JCPDS 01-087-0651; ICSD 64928).). Deve-se considerar que o valor medido por esta técnica refere-se a apenas uma partícula. É possível que cada partícula de uma amostra apresente um valor mais ou menos próximo do dado pela literatura, e dos demais valores obtidos pelas outras técnicas utilizadas nesse trabalho, DRX e SAED.

Figura 54 - Imagens MET de alta resolução (HRTEM-MET 200 kV) da amostra $Z_{12h1000^{\circ}C}$ (sintetizada a 75 °C com *P-com* 0,8 mol/L e tratada termicamente a 1000°C por 12 horas).(a) Campo claro; (b) campo escuro; (c, d) identificação dos planos cristalinos a partir das imagens de transformada rápida de Fourier (FFT) obtidas a partir das imagens HRTEM (e, f).

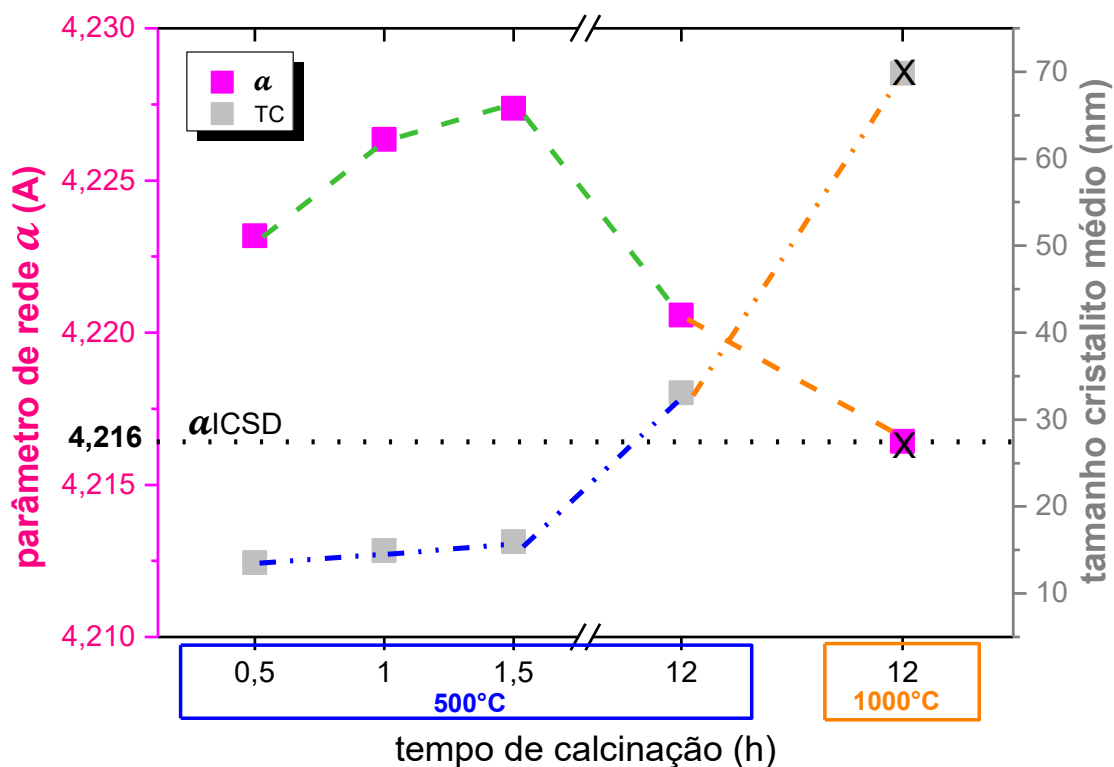


Na Tabela 14 pode-se observar que os parâmetros α_{DRX} diferem em cerca de $\pm 5\%$ dos α_{SAED} , sendo maiores para as amostras calcinadas a 500°C e menores para as calcinadas a 1000°C . Os valores de d_s medidos por SAED para as amostras calcinadas a 500°C são menores que para as amostras tratadas termicamente durante os mesmos tempos a 1000°C . Além disso, tanto os d_s medidos quanto os parâmetros de rede calculados a partir desses valores (α_{SAED}) para as amostras calcinadas a 500°C foram inferiores aos valores apresentados pelas cartas ICSD e ICDD utilizadas como referência no presente estudo (JCPDS 01-087-0651; ICSD 64928). No entanto, para as amostras calcinadas a 1000°C os valores experimentais foram superiores aos das cartas. Além disso, o parâmetro α_{SAED} aumentou com o tempo de calcinação a 500°C (variação do menor para o maior de $0,044 \text{ \AA}$), mas diminuiu com o tempo quando a temperatura de calcinação foi 1000°C (variação de $0,139 \text{ \AA}$ do maior para o menor). Porém, pode-se verificar que tanto o valor de α_{SAED} quanto o α_{DRX} mais próximos aos tabelados nas cartas ICSD e ICDD são os da amostra com o tratamento térmico mais longo e com a maior temperatura, $Z_{12\text{h}1000^\circ\text{C}}$. Isto indica cristalitos com a menor quantidade de defeitos na rede cristalina, ou seja, com a menor microdeformação, o que concorda com o valor encontrado por MR, dado na mesma Tabela 14.

Em relação aos α_{DRX} das amostras calcinadas a 500°C , não foi observada variação significativa dos valores obtidos, $0,006 \text{ \AA}$ entre o maior e o menor valor, com uma média de $4,2210 \text{ \AA}$. A variação dos α_{DRX} das amostras calcinadas a 1000°C também foi mínima, $0,004 \text{ \AA}$ do maior para o menor, e valor médio de $4,2108 \text{ \AA}$. Porém, novamente a amostra $Z_{12\text{h}1000^\circ\text{C}}$ tem o α_{DRX} mais próximo aos das cartas ICDD e ICSD.

A Figura 55 resume os parâmetros α_{DRX} e TCs, apresentados nas Tabela 13 e Tabela 14, ambos calculados por Método Rietveld (MR), dos difratogramas apresentados na Figura 53, mostrando a convergência do α_{DRX} da amostra $Z_{12\text{h}1000^\circ\text{C}}$ ao valor tabelado α_{ICSD} com o aumento da temperatura e do tempo do tratamento térmico empregado. Ao mesmo tempo, porém, o TC das *nano-MgO-com* aumenta com as condições de tratamento térmico mais intensas entre as avaliadas (12 horas a 1000°C).

Figura 55 - Parâmetros de rede α_{DRX} e TC do *nano-MgO-com* sintetizado a diferentes condições (tempo e temperatura) de calcinação, em função do tratamento térmico, e α_{ICSD} para referência. Linha verde: calcinação a 500 °C por 0,5, 1,0, 1,5 e 12 horas; linha laranja: calcinação a 1000 °C por 12 horas.



Ainda em relação aos difratogramas DRX, pode-se notar que o pico principal (100% de intensidade) da fase Periclásio, MgO, indicada pelas cartas JCPDS como sendo 200, apresenta-se de fato como o mais intenso nos difratogramas DRX na Figura 53, mas isso não ocorre nos difratogramas SAED na Figura 46. Nestes últimos, o círculo de maior intensidade apresenta-se em todos difratogramas medidos como o 220. Este fato provavelmente está relacionado com a amostragem, isto é, os poucos cristalitos avaliados sobre o grid para o SAED podem apresentar uma orientação preferencial, enquanto em DRX pelo método do pó a amostra contém um número muito maior dos mesmos.

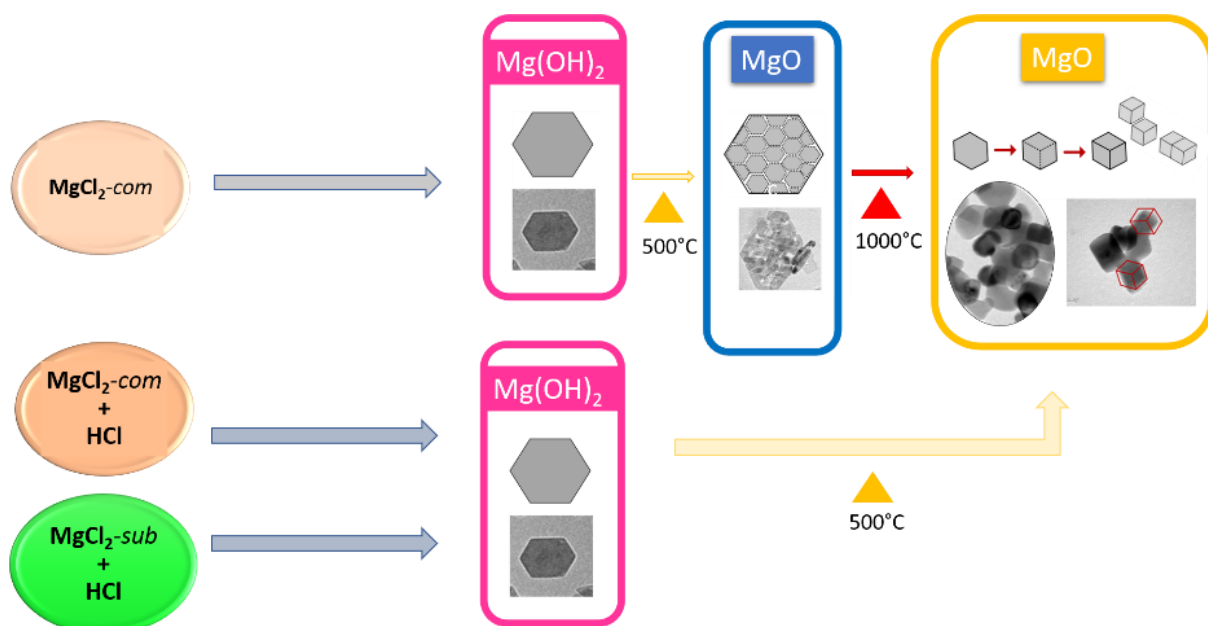
Considerando as imagens MET das Figuras 47 e 48 e os padrões de DRX da Figura 53 e da Tabela 14, pode-se dizer que com a calcinação a 500°C são observadas mudanças predominantemente estruturais (célula cristalina), mas a 1000 °C são observadas mudanças também no formato das partículas e/ou cristalitos. Essa observação relaciona-se à energia de

ativação necessária para as transformações, isto é, a quantidade de energia usada na transformação morfológica é muito maior que a usada na transformação estrutural.

O formato cúbico bem definido das partículas obtidas com a calcinação a 1000°C assemelha-se ao das partículas obtidas nos estudos na seção 4.2 com o *P-sub* (Figura 26) e da seção 4.3 com adição de HCl à solução do *P-com* (Figura 46f). Pode-se sugerir, então, duas maneiras (resumidas na Figura 56) de se obter nanopartículas monocristalinas de MgO com formato cúbico, a partir de nanopartículas de Mg(OH)₂:

- acidificando o meio reacional inicial com excesso de íons Cl⁻, e tratamento térmico a 500°C;
- tratamento térmico a alta temperatura (1000°C).

Figura 56 - Resumo esquemático das rotas de síntese possíveis para a produção de nanopartículas monocristalinas de *nano-MgO-com* com formato cúbico bem definido.



Pode-se dizer, assim, que a presença de Cl⁻ associada com o baixo pH (~1,8) diminui a energia de ativação necessária para a transformação morfológica, tornando-a possível em baixa temperatura (500 °C).

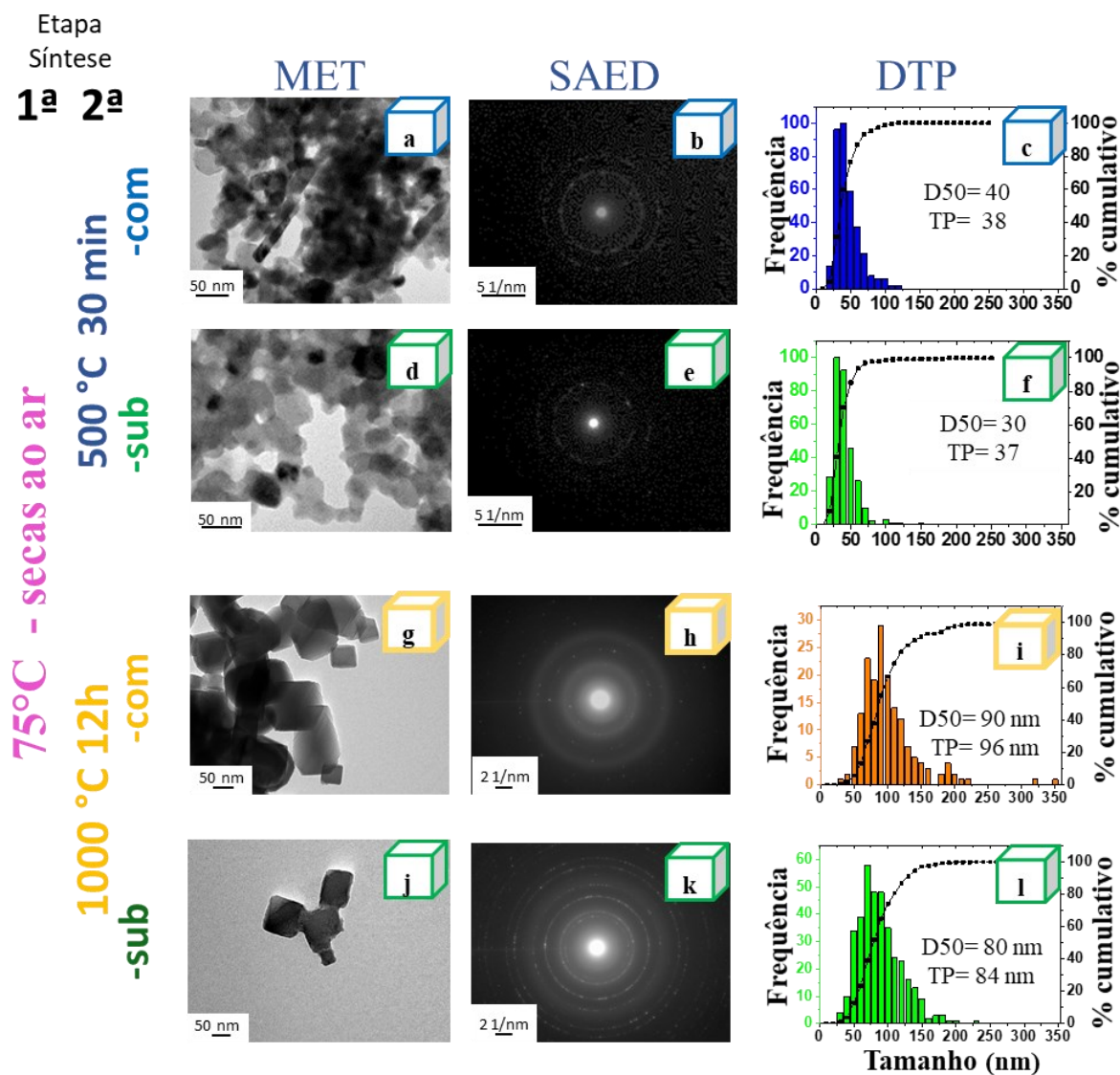
4.4.2 Calcinação das *nano-Mg(OH)₂-com* e *nano-Mg(OH)₂-sub* usando os melhores parâmetros previamente identificados para a 2ª etapa de síntese

Os melhores resultados de morfologia e cristalinidade para as *nano-MgO-com* (sintetizadas a 75 °C e secas a 60 °C na 1ª etapa de síntese) foram obtidos para as amostras calcinadas a 1000 °C por 12 horas., como previamente indicado na Seção 4.4.1, em que foram avaliados os parâmetros para a 2ª etapa da síntese. Portanto, amostras de *nano-Mg(OH)₂-com* e *nano-Mg(OH)₂-sub* (sintetizadas a 75 °C e secas ao ar) foram também calcinadas a 1000 °C por 12 horas. A Figura 567 apresenta as imagens de MET (Figuras 57 (a), (d), (g) e (j)), SAED (Figuras 57 (b), (e), (h), (k)) e DTP (Figuras 57 (c), (f), (i) e (l)) obtidas para as *nano-MgO-com-1000°C*, *nano-MgO-sub-1000°C*, obtidas com a calcinação a 1000 °C por 12 horas, e das imagens das *nano-MgO-com-500°C* e *nano-MgO-sub-500°C*, calcinadas a 500 °C por 30 minutos (já apresentadas na Seção 4.2), para comparação entre o tratamento térmico mais intenso e o mais brando avaliados. Na Figura 57 (a) observam-se as partículas de *nano-MgO-com-500°C*, com formato lamelar original da Brucita, enquanto na Figura 57 (d) tem-se as *nano-MgO-sub-500°C* com formato de nanocubos relativos à fase Periclásio. Nas Figuras 57 (g) e (j), nota-se que a calcinação a 1000 °C por 12 horas promoveu, tanto para as *nano-MgO-com-1000°C* quanto para as *nano-MgO-sub-1000°C*, a morfologia cúbica. Porém, enquanto as *nano-MgO-com-1000°C* (Figura 57 (g)) apresentam vértices bem definidos, as *nano-MgO-sub-1000°C* (Figura 57 (j)) mostram vértices arredondados. Os padrões de difração SAED apresentados nas Figuras 57 (b), (e), (h) e (k) confirmam a fase Periclásio em todas as amostras.

A partir das imagens MET, foram construídos os histogramas de DTP (Figura 57 (c), (f), (i) e (l)). Observando esses histogramas em relação às duas temperaturas de calcinação, tem-se que as *nano-MgO-sub-1000°C* (Figura 57 (l)) apresentaram tamanhos 230 % maiores que as *nano-MgO-sub-500°C* (Figura 57 (f)), enquanto as *nano-MgO-com-1000°C* (Figura 57 (i)) apresentaram tamanhos 250 % maiores que as correspondentes *nano-MgO-com-500°C* (Figura 57 (c)). Isto indica coalescimento das partículas na maior temperatura. Além disso, os histogramas das amostras calcinadas a 1000 °C por 12 horas mostrados nas Figura 57 (i) e (l) apresentaram DTPs mais largas que os das amostras calcinadas a 500 °C, (Figura 57 (c) e (f)). Como as *nano-MgO-sub-500°C* já se apresentam cúbicas no tratamento térmico mais brando (500°C por 30 min), a temperatura de 1000 °C pode fornecer um excesso de energia

térmica, o que pode levar além do recozimento (eliminação de defeitos), favorecendo o coalescimento ou até mesmo uma pre-sinterização (Figura 57 (j)).

Figura 57 - Imagens de MET, padrões de difração SAED e DTPs das nano-MgO-com-500°C (a-c), nano-MgO-sub-500°C (d-f), nano-MgO-com-1000°C (g-i), e nano-MgO-sub-1000°C (j-l).



Padrões de difração de raios X também foram medidos, e o pico principal do Periclásio em cada difratograma ($hkl=200$, $I=100\%$) está apresentado na Figura 58. Os difratogramas completos foram simulados pelo método de Rietveld, e os resultados obtidos estão resumidos na Tabela 15. Na mesma tabela estão apresentados os dados numéricos obtidos nas DTP/MET.

Figura 58 - DRX (pico 200) da fase Periclásio das (a), nano-MgO-com-500°C e das nano-MgO-com-1000°C, (b) nano-MgO-sub-500°C e das nano-MgO-sub-1000°C.

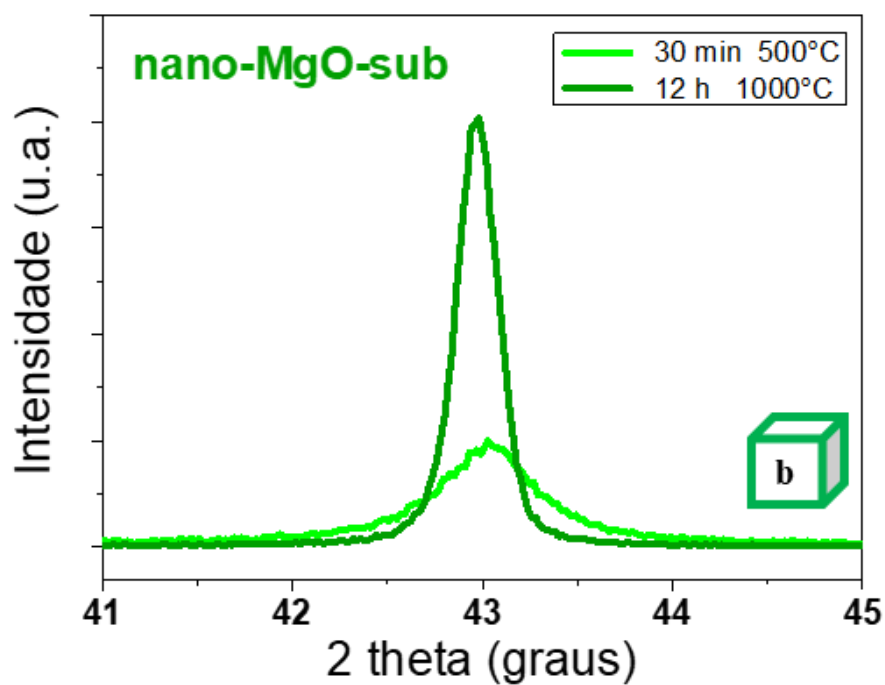
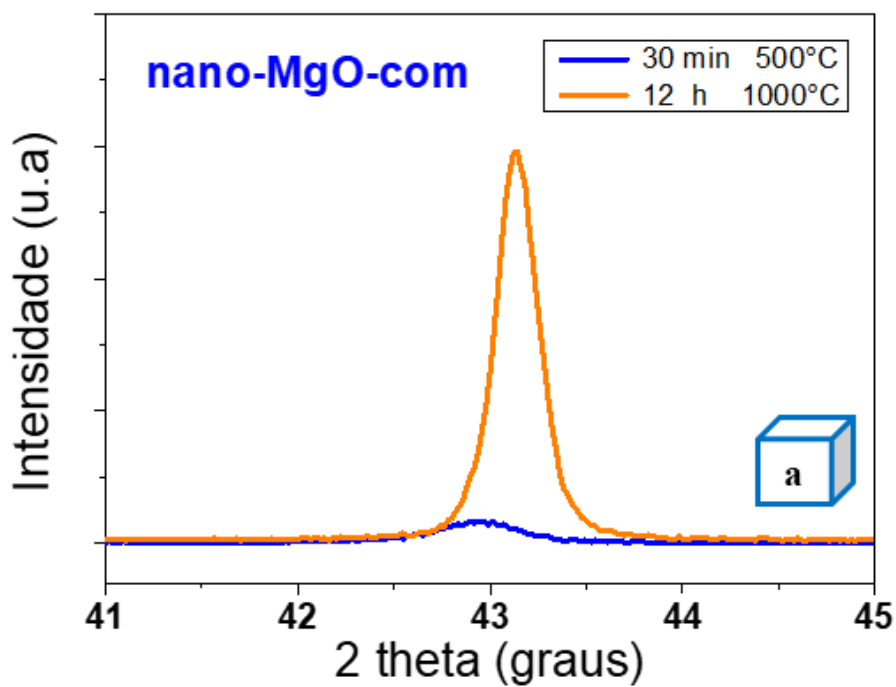


Tabela 15 - Parâmetros de rede α calculados pelo Método de Rietveld (α_{DRX}) a partir dos difratogramas de DRX dos nano-MgO-com obtidos nas diferentes condições de tempo e temperatura de calcinação (Figura 58).

MgO				nano-MgO-500°C		nano-MgO-1000°C	
				-com	-sub	-com	-sub
DRX	(ICSD) 64928						
	α (ICSD)	4,21600	α DRX	4,2183	4,2174	4.2134	4.2179
			μ (%)	2,04E-3	1.40E-4	4.64E-4	2.65E-4
			TC	37,0483	20,303	135,392	132,619
			gof	1,03	1,13	1,66	1,65
MET			D50	40	30	90	80
			TP	38	37	96	84

α_{DRX} – calculado pelo Método de Rietveld a partir dos padrões DRX

$\mu\%$ – microdeformação calculada pelo Método de Rietveld a partir dos padrões DRX

TC – tamanho de cristalito

gof – qualidade do refinamento pelo Método de Rietveld (*goodness of fit*)

Observa-se na Tabela 15 que a microdeformação calculada para as *nano-MgO-com* calcinadas a 1000 °C por 12 horas é menor do que para aquelas obtidas a 500 °C por 30 minutos, como esperado, devido à diminuição de defeitos cristalinos. Porém, as *nano-MgO-sub* apresentaram um aumento na microdeformação de 187 % na maior temperatura de calcinação avaliada. Em relação ao parâmetro de rede α_{DRX} , pode-se observar que $\alpha_{\text{DRX-nano-MgO-com-500}^\circ\text{C}} > \alpha_{\text{DRX-nano-MgO-com-1000}^\circ\text{C}}$. Ao contrário, $\alpha_{\text{DRX-nano-MgO-sub-500}^\circ\text{C}} < \alpha_{\text{DRX-nano-MgO-sub-1000}^\circ\text{C}}$. Isso pode ser explicado pelo fato de que a 500 °C as *nano-MgO-sub* já apresentaram formato cúbico e α_{DRX} mais próximo do tabelado ICSD. Acredita-se que o melhor nível de cristalinidade deveria ser atingido a uma temperatura intermediária e que a energia térmica fornecida durante a calcinação a 1000 °C teria sido em excesso, dando início a nova deformação.

4.5 PARTE 5: PROPOSTA DE APLICAÇÃO COMO NANOFERTILIZANTE - SISTEMÁTICA DE VALORIZAÇÃO DO RSI (CPQvA)

Considerando os resultados de caracterização do subproduto $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ apresentados na seção 4.1 e dos nanomateriais obtidos usando o mesmo como precursor na seção 4.2, a sistemática CPQvA de valorização de RSI foi aplicada. As respostas aos questionamentos e os valores atribuídos a cada um estão apresentados a seguir.

4.5.1 Análise CPQvA – Subproduto

4.5.1.1 Critério C – Classificação

O cloreto de magnésio hexahidratado, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, resíduo sólido industrial candidato à valorização, e designado nesse trabalho como *P-sub*, foi avaliado conforme o critério C, segundo classificação da ABNT NBR 10.004/2004 (ABNT NBR 10.004/2004 Resíduos sólidos – Classificação) (ver seção 2.1) bem como pelo Índice de criticidade (I_c), definido por meio dos questionamentos (q1-q3), presentes na Tabela 16.

Questão (q1): Há legislação que restrinja a valorização do *P-sub*? (Peso 10).

Não existe uma legislação restritiva e/ou específica para o *P-sub*; deste modo, não há nenhuma limitação ao estudo.

Segundo a GHS-US (The Globally Harmonized System of Classification and Labeling of Chemicals, US) o $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ comercial (*P-com*) é indicado para uso industrial e laboratorial (Química fina), sendo classificado como produto não perigoso, não inflamável e não explosivo. (ABNT-NBR 10.004, 2004; LABCHEM, 2014). Por outro lado, deve-se evitar a deposição do mesmo no ambiente, uma vez que é solúvel em água (1670g/L), com valor de pH que varia entre 5,0 e 6,5 (5% em massa/água). (LABCHEM, 2014) Já com relação ao resíduo foi observado experimentalmente que o *P-sub* não é instantaneamente solúvel como o *P-com*, mas apresenta pH ~6,0 após solubilização, estando dentro da mesma faixa de pH indicada para o *P-com*. A solubilidade mais lenta observada no *P-sub* possivelmente deve-se à presença das impurezas presentes e identificadas na análise de FRX já apresentada na seção 4.1. Como não há restrições na legislação para o *P-com* e devido à sua semelhança química e mineralógica já apresentada na seção 4.1, pode-se concluir que também não há restrições legislativas para o *P-sub*.

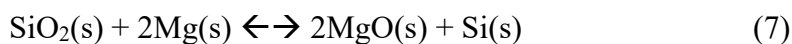
Assim, como o *P-sub* é similar ao *P-com*, o valor de dificuldade atribuído à resposta para o questionamento (q1) é baixo ($R = 0$), conforme Tabela 16.

Questão (q2): Qual a dificuldade em estabelecer uma amostra representativa do *P-sub*? (Peso 10).

Para a definição do nível de dificuldade em estabelecer uma amostra representativa do *P-sub*, deve-se primeiro conhecer o processo de redução magnesiotérmica de silício grau solar, visto que a estratégia de amostragem só poderá ser definida com o conhecimento das particularidades do processo de origem do RSI.

O $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ é gerado a partir da lixiviação ácida (HCl), a qual é empregada na solubilização do óxido de magnésio (MgO) visando a purificação do silício metálico (Si), obtido por redução magnesiotérmica da sílica (SiO_2). É interessante destacar que este processo é altamente exotérmico, isto é, de baixo consumo de energia e, além disso, não produz efluentes gasosos (FALK et al., 2019).

O processo de magnesioterma se baseia no princípio de que o Mg na forma gasosa reduz a sílica formando Si e MgO. Essa reação ocorre entre as temperaturas de 400 e 1000 °C e é expressa de acordo com a seguinte reação, Equação 7:



Além disso, o Mg em excesso pode reagir com o Si formando Mg_2Si (siliceto de magnésio), e este subproduto por sua vez também reduz a sílica (SiO_2), de acordo com as Equações 8 e 9 (SADIQUE, 2010):



$$\Delta G^\circ (900 \text{ }^\circ\text{C}) = -308,5 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta G^\circ (900 \text{ }^\circ\text{C}) = -181,8 \text{ kJ/mol}$$

O produto final destas reações é composto basicamente de ~75% de MgO e ~25% de Si (metálico), além de outras espécies químicas, presentes em pequeníssimas quantidades, que necessitam ser lixiviadas, visando a obtenção de silício de alta pureza (grau solar: ~99,9999%) (SILVA et al., 2019). Dependendo das condições experimentais, SiO_2 que não

reagiu, e outros compostos derivados de magnésio como siliceto de magnésio (Mg_2Si) e forsterita (Mg_2SiO_4) podem se formar.

O óxido de magnésio (MgO), pode ser facilmente removido por lixiviação em HCl , e permanece em solução como $MgCl_2$, como discutido anteriormente. A reação correspondente está representada na Equação 10.



É importante salientar que dependendo da fonte de sílica, a partir de quartzo, sílica pirogênica (fume), vidro sódico-cálcico, ou de resíduos (cinzas de casca de arroz ou frústulas de diatomáceas), entre outras, as espécies formadas durante a redução magnesiotérmica podem variar, influenciando diretamente a pureza do Si , bem como a composição da lixívia (BARATI, 2011; WONG et al., 2012; ENTWISTLE et al., 2018; BAO et al., 2007). No caso do *P-sub*, com 97,96 % de $MgCl_2$, as impurezas encontradas foram: Si , Ca , Al , Fe , Zr e Ti , totalizando 2,04 % em massa da amostra, provenientes da fonte de Si . Levando em consideração que a fonte de silício (quartzo) seja mantida a mesma, a composição e a concentração de impurezas terão variação, porém mínima.

Desse modo, avalia-se como resposta para o questionamento um nível médio ($R = 5$), conforme Tabela 16, em relação à dificuldade em estabelecer uma amostra representativa.

Questão (q3): Qual a classe ambiental – legislativa do *P-sub*? (Peso 10).

O *P-sub* foi avaliado de acordo com a classe ambiental e legislativa quanto ao grau de periculosidade, de acordo com a norma ABNT NBR 10.004/2004 e a avaliação de solubilização de contaminantes pela norma ABNT NBR 10.006/2004 (NBR 10.004/2004 e 10.006/2004). (“Essa Norma fixa os requisitos exigíveis para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos, visando diferenciar os resíduos classificados na ABNT NBR 10004 como classe II A - não inertes – e classe II B – inertes.”). Ao avaliar a composição química associada à análise mineralógica (Tabela 3 e Figura 10), o *P-sub* foi classificado como resíduo não perigoso (Classe II) por não apresentar substâncias inflamáveis, corrosivas, reativas, tóxicas ou patogênicas. Ainda, de acordo com as características do *P-com* e, a partir da composição química elementar do *P-sub* apresentada na Tabela 3, é possível estabelecer que o *P-sub* pode ser enquadrado como resíduo não inerte (Classe II- A), pois para essa substância, como já indicado, há solubilização em água e alteração do pH e, deve-se evitar a deposição do mesmo no ambiente (LABCHEM, 2014).

Assim, conhecido o caráter não perigoso e não inerte do resíduo em estudo, o valor de dificuldade atribuído à resposta para o questionamento (q3) é baixo ($R = 0$), (Tabela 16) uma vez que o *P-sub* não requer medidas especiais de gerenciamento, devido a sua composição química que não agride o meio ambiente, apesar da classificação como não inerte (solúvel em água).

Índice de Criticidade (*Ic*) – Classificação

A Tabela 16 mostra o resultado da avaliação para o critério C, na qual os pesos dos questionamentos estão relacionados aos valores atribuídos ao nível de dificuldade para estabelecer respostas (R) aos questionamentos sistêmicos, conforme avaliação do decisor (neste caso, da autora).

Tabela 16 - Questionamentos, respostas e índice de criticidade para o critério C.

Questionamentos (q)		Pesos	Respostas (R)
q1	Há legislação que restrinja a valorização do <i>P-sub</i> ?	10	0
q2	Qual a dificuldade em estabelecer uma amostra representativa do <i>P-sub</i> ?	10	5
q3	Qual a classe ambiental – legislativa do <i>P-sub</i> ?	10	0
Índice de criticidade (<i>Ic</i>) para Classificação			
<i>IcC</i> = 1,6			

(Adaptado de Oliveira, 2017)

A valorização do *P-sub* é, portanto, considerada fácil para o critério da Classificação, com *Ic* de 1,6, Tabela 16. A ação que representa maior dificuldade (média) para a valorização do *P-sub* reside em estabelecer uma amostragem representativa.

4.5.1.2 Critério P – Potencialidade

Após etapa de classificação, o *P-sub* entra na avaliação do critério P, que se baseia na caracterização da composição química e mineralógica, a fim de indicar produtos potenciais de interesse tecnológico (saída).

Questão (q4): A composição do *P-sub* classificado restringe a potencialidade das aplicações? (Peso 10).

A partir da caracterização da composição química, determinada por espectroscopia de fluorescência de raios X (FRX), apresentada previamente na seção 4.1.1.1, Tabela 3, para o *P-sub*, e da caracterização mineralógica por difração de raios X (DRX), apresentada na seção 4.1.1.2, Figura 10, para o *P-sub* e para o *P-com* ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ comercial), foi possível responder ao questionamento q4.

A diferença composicional entre *P-sub* (~97,96 % pureza) e o *P-com* (~99,97 % pureza) é relativamente pequena ~2,0 %. Além disso, conforme discutido em q2 para o critério C, foi atribuída dificuldade média em estabelecer uma amostra representativa de *P-sub*, como consequência da variação composicional em relação à fonte de sílica usada na redução magnesiotérmica.

Dentre os principais elementos contaminantes/impurezas presentes no *P-sub*, destaca-se o Si com 0,75% seguido por Ca, S, Al, Fe e outros (Tabela 3), que estão presentes individualmente em teores baixos (< 0,5%), indicando que não representam risco à potencialidade de diversas aplicações do *P-sub*.

Assim, considerando a ausência de elementos perigosos, e baixos teores de impurezas, o nível de dificuldade em estabelecer potencialidade ao *P-sub* é baixo ($R = 0$).

Dentro desta perspectiva, alguns exemplos de produtos potenciais utilizando o cloreto de magnésio (*P-sub*) como matéria-prima alternativa, foram elencados: o *P-sub* poderia ser utilizado como um adsorvente eficaz para a remoção de nitratos e fosfatos da água (SHAFIEKHANI & BARJOIZADEH, 2019; PINTO et al., 2019). Além disso, o *P-sub* poderia ser homogeneamente disperso em uma matriz polimérica, e assim ser utilizado como sensor óptico em filmes de PMMA (ABDELRAZEK, 2004). Porém, considerando que o principal objetivo deste trabalho de pesquisa reside na síntese de nanopartículas de MgO utilizando o *P-sub* como precursor, algumas aplicações mais promissoras foram selecionadas e apresentadas conforme avaliação da autora (decisor).

O óxido de magnésio em escala nanométrica (*nano-MgO*) possui excelentes propriedades térmicas e químicas, e pode ser utilizado em uma ampla gama de aplicações, particularmente como catalisadores/fotocatalisadores e suportes catalíticos, devido à reatividade da superfície, e ao aumento da atividade catalítica, como consequência dos tamanhos de partícula em escala nanométrica (MIRZAEI & DAVOODNIA, 2012; DEMIRCI et al., 2015).

É importante destacar também, o uso potencial de nanopartículas de MgO como nanofertilizante, devido à importância das características do Mg^{2+} como macronutriente, principal constituinte da molécula de clorofila (responsável pela fotossíntese), fundamental na

ativação de enzimas e nos processos de respiração das plantas (SOLANKI et al., 2015; DELFANI et al., 2014).

Existem, contudo, outras possibilidades de produtos aqui não relacionadas, mas cabe ao decisor estabelecer quais produtos serão avaliados no próximo critério (Qv).

Índice de Criticidade (Ic) – Potencialidade

Após etapa de classificação, o *P-sub* entra na avaliação do critério P, que se baseia na caracterização da composição química e mineralógica, a fim de indicar produtos potenciais de interesse tecnológico (saída).

A Tabela 17 mostra o resultado da avaliação para o critério P, a partir do questionamento q4, considerando-se a análise química e mineralógica do *P-sub*.

Tabela 17 - Questionamento, resposta e índice de criticidade para o critério P.

Questionamentos (q)		Pesos	Respostas (R)
q4	A composição do <i>P-sub</i> classificado restringe a potencialidade das aplicações?	10	0
Índice de criticidade (Ic) para Potencialidade			
$IcP = 0$			

(Adaptado de Oliveira, 2017)

Com índice de criticidade do critério P igual a zero ($Ic = 0$), a potencialidade de valorização do *P-sub* foi considerada como fácil dentro da perspectiva CPQvA.

4.5.1.3 Critério Qv – Quantidade/viabilidade

Após a determinação do critério P, os produtos potenciais, neste caso nanofertilizantes, entram no critério Qv para a avaliação da viabilidade técnica, econômica e ambiental (saída) para o critério de aplicabilidade.

Questão (q5): A variabilidade composicional compromete possíveis usos do *P-sub* como precursor para a síntese de nanofertilizantes (*nano-MgO*)? (Peso 10).

Nesta etapa, avalia-se a influência da variabilidade composicional na aplicabilidade final do *P-sub* como precursor para a síntese de nanofertilizantes à base de *nano-MgO*.

Nos processos agroindustriais, as correções da acidez do solo (calagem) são práticas comuns e necessárias a cada nova safra. A calagem consiste na incorporação uniforme de calcário no solo, promovendo a neutralização dos íons H^+ e Al^{3+} , com a consequente elevação do pH (NATALE, et al., 2012; TIECHER, 2016; COMIN, 2014).

As principais impurezas presentes no *P-sub* (ver Tabela 3), como Ca, Mg (macronutrientes) e Fe (micronutrientes), são consideradas benéficas para o cultivo, pois estimulam o crescimento das raízes, a absorção de água e nutrientes do solo. O SiO_2 não é prejudicial pois é inerte e faz parte da composição do solo. O Al, no entanto, dependendo do teor poderia ser prejudicial a absorção de nutrientes.

Assim, a variabilidade composicional do resíduo *P-sub*, usado neste estudo de caso, pouco restringe o desenvolvimento de *nano-MgO* para fertilizantes, não havendo necessidade de adequação composicional e, portanto, o nível de dificuldade foi considerado baixo ($R=0$).

Questão (q6): Há algum elemento que supere o limite de tolerância no possível uso do *P-sub* como precursor para a síntese de nanofertilizantes (*nano-MgO*)? (Peso 10).

A presença do elemento Al (teores de ~0,34%, conforme Tabela 3), foi identificada como o principal contaminante do *P-sub*. É importante destacar que o efeito do Al^{3+} , em solos com $pH < 5$, é bastante prejudicial, pois reduz a absorção de nutrientes como fósforo e paralisa o crescimento das raízes das plantas (CAMARGOS, 2005). Porém, não existe um teor limítrofe definido.

Desse modo, a presença de alumínio é crítica, mas pode ser facilmente ajustada com a calagem. Assim, o grau de dificuldade é considerado médio ($R = 5$).

Questão (q7): Há legislação que regulamente os nanofertilizantes à base de *nano-MgO* ou restrinja o uso do *P-sub*? (Peso 10).

A regulamentação das nanotecnologias é assunto recente na maioria dos países que desenvolvem produtos e aplicações com nanopartículas. Entretanto, até o presente momento não existe legislação global específica ou unificada para a regulação dos riscos potenciais e gestão de nanomateriais e nanotecnologias. Organismos intergovernamentais internacionais tem coordenado esforços na busca de uma regulação global, como por exemplo a Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico (OCDE), a União Européia (EU) e as normas ISO (HUPFFER & LAZZARETTI, 2019). Os nanomateriais são considerados produtos químicos e, portanto, gerenciados pela Agência de Proteção Ambiental (EPA—Environmental Protection Agency) e pela Agência de Administração de Alimentos e

Medicamentos (FDA–Food and Drug Administration), por meio de estrutura regulatória para produtos químicos, pesticidas, alimentos, cosméticos e medicamentos, pelo Ato de Controle de Substâncias Tóxicas (TSCA– Toxic Substance Control Act) nos EUA (CHEMSAFETYPRO, 2019)

Na União Européia, as discussões estão registradas no Regulamento Europeu relativo ao Registro, Avaliação, Autorização e Restrição de Produtos Químicos (REACH–Regulation No 1907/2006 concerning the Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals), nos documentos da Agência Européia para a Segurança e Saúde no Trabalho (EU-OSHA– European Agency for Safety and Health at Work), e na Direção-Geral de Saúde e Segurança Alimentar (DG– The Commission's Directorate-General for Health and Food Safety) (HUPFFER & LAZZARETTI, 2019).

No Brasil, a discussão em torno da regulamentação da nanotecnologia com relação aos potenciais riscos à saúde humana e ao meio ambiente também não avançou. Apesar de existirem iniciativas de projetos de Lei, persiste o argumento de que novas propostas legislativas específicas não seriam necessárias, uma vez que estariam amparadas na: Lei nº 9.782 de 1999 (ANVISA–Sistema Nacional de Vigilância Sanitária), na Lei nº 6.938 de 1981 (PNMA– Política Nacional do Meio Ambiente); na Lei nº 9.605 de 1998 (Lei de Crimes Ambientais); e na Lei nº 11.105 de 2005 (Política Nacional de Biossegurança) (HUPFFER & LAZZARETTI, 2019).

Assim como acontece com medicamentos, suplementos e outros produtos químicos, o TSCA, FDA e ANVISA, exigem que os fabricantes de novos nanomateriais enviem um aviso de pré-fabricação às agências antes de fabricá-los ou importá-los. Diante disso, como não há regulamentação para limitar o uso do *nano-MgO* como nanofertilizante, esta é uma etapa crítica. Assim, o grau de dificuldade para viabilidade da regulamentação é considerado alto (R = 10). Vale destacar que existe a possibilidade de inscrição do *P-sub* como produto químico no FDA ou ANVISA.

Questão (q8):A quantidade de produção do *P-sub* atende a demanda/necessidade do uso como precursor para a síntese de nanofertilizantes (*nano-MgO*)? (Peso 10).

O mercado de silício vem crescendo constantemente motivado pela demanda tecnológica de eletrônicos. De acordo com Roskill (2015), o consumo de Si alcançou 3,6 milhões de toneladas em 2019 (ROSKILL, 2015; SILVA, 2016). Estima-se, assim, que o volume total de resíduos produzidos a partir da redução do Si alcançaria 10,8 milhões de toneladas ainda em 2016. Atualmente, as rotas utilizadas para reduzir o silício metálico,

principalmente devido a altas temperaturas utilizadas, encarecem o processo e, conseqüentemente, o produto final. Por isso é observada a crescente substituição das rotas de redução tradicionais pela magnesiotérmica, que num futuro próximo irá dominar o mercado (SADIQUE, 2010; KIM, 2015; PLATACIS, 2019). A rota magnesiotérmica seguida por lixívia ácida emprega menores temperaturas e resulta em Si metálico mais puro, levando a um menor custo ambiental e maior valor agregado no produto final. A consequência disso será maior geração do resíduo *P-sub* e em quantidades tão grandes que poderá suprir uma grande produção de *nano-MgO* e, por consequência, o seu uso como nanofertilizantes à base de Mg. Conforme discutido anteriormente, o Mg é um importante macronutriente na agricultura, sendo parte integrante da molécula de clorofila, e um ativador de várias reações enzimáticas. (MOREIRA et al., 2013; OPFERGELT et al., 2014; PEIXOTO, 2014; DELFANI et al., 2014). Por outro lado, os solos brasileiros, ácidos, em parte pela sua própria natureza, ou ainda devido ao uso de sistemas de irrigação, necessitam de ajuste/correção. A técnica mais usual para corrigir a acidez do solo é através da utilização do calcário, que também fornece os macronutrientes óxido de cálcio (CaO) e óxido de magnésio (MgO) (ALTOÉ, 2013; PARAHYBA, 2009).

Assim, considerando que o calcário, geralmente utilizado para correção do pH do solo, possui em média 5% de MgO, e que em 2015, o Brasil utilizou cerca de 34,1 milhões de toneladas de calcário agrícola, estima-se que cerca de 1,7 milhões de toneladas de MgO foram utilizadas para compensar a esterilidade da terra e produzir cerca de 209,5 milhões de toneladas de leguminosas, frutas e grãos (PRIMAVESI & PRIMAVESI, 2004; MARTINS JR, 2011; MACHADO, 2016). Dentro dessa perspectiva, a geração anual do *P-sub* seria suficiente para ser utilizada como matéria-prima para a produção de grandes quantidades de nano MgO que poderia ser usado nessa aplicação.

Considera-se assim, que o nível de dificuldade é baixo ($R = 0$) dependendo da quantidade gerada do *P-sub* para sua possível valorização como *nano-MgO* e aplicação deste último como nanofertilizante.

Questão (q9): Há mercado consumidor para a valorização do *P-sub* como precursor para a síntese de nanofertilizantes (à base de *nano-MgO*)? (Peso 10)

Um ponto importante a ser considerado é a expansão da demanda mundial por água, alimentos e energia em decorrência do aumento populacional, principalmente nos países em desenvolvimento. Como consequência, projeta-se o crescimento da demanda global por alimentos em até 35% em 2030 (ALEXANDRATOS & BRUINSMA, 2012; ASBRAN, 2012;

EMBRAPA, 2018). Para atender às novas demandas, um aumento de produtividade é esperado com o uso de fertilizantes (ROQUETTI FILHO, 2014). Porém, a produção nacional de fertilizantes representa apenas 30% das necessidades atuais do país, configurando uma forte dependência externa, de acordo com a Associação Nacional para Difusão de Adubos – ANDA (INÁCIO, 2013). Além disso, o Plano Nacional de Mineração (PNM-2030) prevê que o consumo de calcário agrícola deverá crescer, alcançando 94,1 milhões de toneladas em 2030 (MARTINS, 2011). Assim, o desenvolvimento de novas tecnologias para melhorar a disponibilidade de macronutrientes no solo, visando aumentar a produtividade de grãos é necessário. Em particular, o uso de nanotecnologia (nanopartículas de óxido de magnésio) para aumentar a disponibilidade de magnésio em culturas de milho, por exemplo, tem mostrando resultados promissores para aumentar a capacidade das plantas para absorver nutrientes, resultando em maior rendimento de grãos de maior valor nutricional, e no controle do uso excessivo de insumos agrícolas (TARAFDAR et al., 2013; CHHIPA, 2019; SEGATTO et al., 2020).

Ante o exposto, considera-se que o nível de dificuldade para utilização do *P-sub* como nanofertilizante é baixo ($R = 0$), uma vez que projeta-se uma demanda crescente por fertilizantes/nanofertilizantes para todo o mercado/território nacional.

Índice de Criticidade (Ic) – Quantidade/viabilidade

A Tabela 18 mostra o resultado da avaliação para o critério Qv, a partir dos questionamentos q5-q9, considerando-se a análise da viabilidade técnica, econômica e ambiental do *P-sub*, como material viável e de interesse tecnológico.

Tabela 18 - Questionamento, resposta e índice de criticidade para o critério Qv.

Questionamentos (q)		Pesos	Respostas (R)
q5	A variabilidade composicional compromete possíveis usos do <i>P-sub</i> como precursor para a síntese de nanofertilizantes (<i>nano-MgO</i>)?	10	0
q6	Há algum elemento que supere o limite de tolerância no possível uso do <i>P-sub</i> como precursor para a síntese de nanofertilizantes (<i>nano-MgO</i>)?	10	5
q7	Há legislação que regulamente os nanofertilizantes à base de <i>nano-MgO</i> ou restrinja o uso do <i>P-sub</i> ?	10	10
q8	A quantidade de produção do <i>P-sub</i> atende a demanda/necessidade do uso como precursor para a síntese de nanofertilizantes (<i>nano-MgO</i>)?	10	0
q9	Há mercado consumidor para a valorização do <i>P-sub</i> como precursor para a síntese de nanofertilizantes (<i>nano-MgO</i>)?	10	0
Índice de criticidade (Ic) para Quantidade/viabilidade			
$IcQv = 3$			

(Adaptado de Oliveira, 2017)

O resultado da avaliação para o critério Qv, a partir dos questionamentos q5-q9, tem índice de criticidade igual a três ($Ic = 3$), considerando-se a análise da viabilidade técnica, econômica e ambiental do *P-sub*. Assim, a quantidade/viabilidade para valorização do *P-sub* (saída) como material viável e de interesse tecnológico foi considerada fácil dentro da sistemática CPQvA.

4.5.1.4 Critério A – Aplicabilidade

Após a determinação do critério Qv, os produtos potenciais, neste caso nanofertilizantes (*nano-MgO*), entram no critério de aplicabilidade, último critério da sistemática, fundamenta-se em resultados técnicos obtidos em trabalhos anteriores.

Questão (q10) O desempenho dos nanofertilizantes à base de *nano-MgO* atende às exigências de mercado? (Peso 10).

De acordo com Jayarambabu e coautores (2016), numerosos estudos relataram efeitos positivos do uso de nanopartículas na germinação de sementes e no melhoramento de diversas culturas. A exemplo das nanopartículas de óxido de magnésio, as quais podem inibir seletivamente o desenvolvimento de fungos e bactérias nocivos nas sementes, sendo uma

fonte alternativa de fertilizante, podem melhorar a agricultura sustentável (JAYARAMBABU et al., 2016). No trabalho de Segatto e coautores (2020), o uso de nanopartículas de óxido de magnésio (*nano-MgO*) como nanofertilizantes foram benéficas para de germinação de sementes por meio de um método de pré-tratamento (concentração e tempo de armazenamento) das mesmas com nanopartículas (SEGATTO et al., 2020).

Deste modo, o *P-sub* apresenta excelentes propriedades (composição e grau de pureza) para ser aplicado como precursor na síntese de *nano-MgO* para fertilizante (R=0).

Índice de Criticidade (Ic) – Aplicabilidade

A Tabela 19 mostra o resultado da avaliação para o critério A, a partir do questionamento q10, considerando-se a análise sistemática do *P-sub*, como material viável para ser usado como precursor para a síntese de nano MgO a ser aplicado como nanofertilizante.

Tabela 19 - Questionamento, resposta e índice de criticidade para o critério A.

Questionamentos (q)		Pesos	Respostas (R)
q10	O desempenho dos nanofertilizantes à base de <i>nano-MgO</i> atende às exigências de mercado?	10	0
Índice de criticidade (Ic) para Aplicabilidade			
<i>IcA</i> = 0			

(Adaptado de Oliveira, 2017)

Com índice de criticidade igual a zero ($Ic = 0$), a aplicabilidade para valorização de *P-sub* (saída) foi considerada como fácil dentro da perspectiva CPQvA.

Índice de Criticidade (Ic) – CPQvA

Assim, de maneira sistemática, foi demonstrado que o *P-sub* é um material de forte potencial de valorização, primeiramente por ser classificado como um resíduo industrial não perigoso classe II A- não-inerte, e por ser composto basicamente por $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (cloreto de magnésio hexahidratado), de grande interesse da indústria.

Os questionamentos apresentados no Quadro 6 para cada critério avaliado foram respondidos, sendo atribuídos valores aos níveis de dificuldade, e a cada critério foi calculado o índice de criticidade (Ic). A partir dos Ic de cada critério foi calculado o Ic final da sistemática de valorização do *P-sub* (CPQvA total). Os critérios, seus respectivos questionamentos, os valores atribuídos a cada questionamento, o Ic calculado para cada

critério, bem como o I_c final (calculado pela média aritmética dos I_c s individuais dos critérios) estão resumidos na Tabela 20.

Os valores parciais de I_c , $C= 1,60$; $P= 0$; $Q_v= 3,00$ e $A= 0$, e o valor final calculado para o I_c CPQvA = 1,15, segundo a Tabela 20, classificam o resíduo como sendo de valorização fácil. Pode-se observar que o I_c correspondente ao critério Q_v é o único critério que tende ao nível de dificuldade moderado devido principalmente à falta de legislação regulamentadora tanto para o uso do *P-sub* quanto para o produto potencial e sua aplicação considerados no estudo de caso apresentado neste trabalho, o *nano-MgO*-fertilizante. Porém, essa falta de legislação poderá ser solucionada com registo nos órgãos governamentais específicos como, no caso do Brasil, a ANVISA.

Tabela 20 - Respostas para os questionamentos que compõem a sistemática CPQvA de acordo com cada critério e seus respectivos pesos, somatório e índice de criticidade para o critério e total.

Critério	Questionamentos (q)	Respostas (R)
C	q1	0
	q2	5
	q3	0
	Σ qC	5
	<i>IcC</i> Classificação	1,60
P	q4	0
	Σ qP	0
	<i>IcP</i> Potencialidade	0
Qv	q5	0
	q6	5
	q7	10
	q8	0
	q9	0
	Σ qQv	15
	<i>IcQv</i> Quantidade/viabilidade	3,00
A	q10	0
	Σ qA	0
	<i>IcA</i> Aplicabilidade	0
CPQvA	(Σ <i>Ic</i> CPQvA) Somatório dos Índices de criticidade (<i>Ic</i>) para CPQvA	4,60
	Índice de criticidade (<i>Ic</i>) para CPQvA	1,15

(Adaptado de Oliveira, 2017)

4.5.2 Análise da Viabilidade econômica da obtenção de nano-MgO a partir do *P-sub* com o reagente NaOH

Para que a síntese do *nano-MgO* a partir do $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ seja uma alternativa viável para a valorização desse subproduto, é necessário que o valor agregado do produto final seja maior que o custo do processamento do resíduo. Esses nanomateriais têm sido comercializados a diversos preços, de acordo com a sua natureza, o tamanho de partícula e o grau de pureza, e em geral seus valores são expressivamente maiores que os materiais correspondentes regulares. A Tabela 21 apresenta os preços de comercialização encontrados para $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, $Mg(OH)_2$ e MgO em diferentes escalas de tamanho de partículas e pureza.

Tabela 21 - Valores comerciais dos materiais em estudo como precursores ou como produtos.

Fornecedor	Origem	Material	Tamanho	Pureza	Qtde	Valor	Valor/100g	
Synth	BR	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	Micro	P.A.	1 kg	R\$ 32.00	USD 6.17	
Synth	BR	$Mg(OH)_2$	Micro	P.A.	1 kg	R\$ 57.10	USD 1.10	
US Research Nanomaterials, Inc	US	$Mg(OH)_2$	10nm	99%	100g	USD 85.00	USD 85.00	
Synth	BR	MgO	Micro	P.A.	1 kg	R\$ 107.36	USD 2.07	
SkySpring Nanomaterials, Inc	US	MgO	<50nm	99%	100g	USD 59.00	USD 59.00	
SkySpring Nanomaterials, Inc	US	MgO	10~30nm	99%	100g	USD 72.00	USD 72.00	
SkySpring Nanomaterials, Inc	US	MgO	10~30nm	99,9%	100g	USD 89.00	USD 89.00	
*COTAÇÃO DÓLAR 21/07/2021								
		R\$ 1.00						USD 5.19

É possível observar que produtos em escala nanométrica tem alto valor agregado e que, quanto menor o tamanho de partícula do material, maior esse valor. Desse modo, o custo da síntese de nanopartículas de MgO a partir do subproduto de $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, *P-sub*, foi avaliado em R\$ 9,04, mostrando que o processo possui grande potencial, visto que o valor desse material pode chegar a mais de R\$ 460,00/100g. O mesmo cálculo foi efetuado considerando o precursor *P-com* para comparação, e ambos estão apresentados na Tabela 22.

Tabela 22 - Custos de produção de 100 g de *nano-MgO* a partir do *P-sub* e do *P-com*.

Etapa	Insumo	Custo	Quantidade /100g	<i>nanoMgO-com</i> \$/100g	<i>nanoMgO-sub</i> \$/100g
Dissolução do subproduto	HCl p.a.	1L– R\$ 115,00	24,81 mL	-	R\$ 2,85
Síntese	MgCl ₂ ·6H ₂ O	1kg - R\$ 28,62	504g	R\$ 14,42	-
Síntese	NaOH p.a.	1kg – R\$ 31,00	198g	R\$ 6,19	R\$ 6,19
CUSTO TOTAL PRODUÇÃO 100g				R\$ 20,61	R\$ 9,04

Custos como os da compra de equipamentos, energia elétrica, frete do subproduto, mão de obra e infraestrutura ainda precisariam ser contabilizados, mas estes se diluiriam em um processo fabril de maior escala.

A produção de *nano-MgO* a partir do MgCl₂·6H₂O mostra-se, portanto, como uma ótima oportunidade para a viabilização econômica do processo de obtenção de silício metálico. Além do aspecto financeiro, a rota sintética proposta envolve poucas etapas, com reagentes de fácil manuseio e baixa periculosidade. Por outro lado, a utilização do subproduto industrial elimina a necessidade de seu descarte, reduzindo o impacto ambiental do processo e os custos pertinentes.

5 CONCLUSÕES

Ao final de cada etapa analisada durante este trabalho de doutorado, algumas conclusões foram obtidas, de acordo com os objetivos estabelecidos previamente. Nesse capítulo, essas conclusões são apresentadas, bem como as conclusões gerais da pesquisa realizada.

Parte 1:

Objetivo específico:

- a) Caracterizar o resíduo sólido industrial, subproduto da reação magnesiotérmica de produção do silício grau solar a partir de quartzo.

Conclusões:

A caracterização química, cristalográfica e térmica demonstrou que o resíduo (*P-sub*) proveniente da redução magnesiotérmica do quartzo é similar ao cloreto de magnésio comercial (*P-com*), sendo ambos constituídos por Bischofita, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, exceto por traços de SiO_2 (Cristobalita) e $CaO \cdot 8H_2O$ e pela sua solubilidade em água. O resíduo, ao contrário do produto comercial, não dissolve diretamente, sendo necessário a adição de HCl.

Parte 2:

Objetivos específicos:

- b) Sintetizar *nano-MgO* e *nano-Mg(OH)₂* através da rota Sol-Gel a partir de precursor comercial $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ p.a.;
- c) Sintetizar *nano-MgO* e *nano-Mg(OH)₂* a partir do precursor $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, subproduto da magnesioterma, por meio das mesmas condições de síntese;
- d) Avaliar as melhores condições de síntese desses nanomateriais;
- e) Avaliar a influência do tipo de precursor no tamanho e no formato das nanopartículas produzidas;
- f) Na área de reciclagem de resíduos industriais, sugerir um método de síntese rápido, eficaz, econômico e com geração de menor impacto ambiental, usando o resíduo da magnesioterma como precursor.

Conclusões:

O resíduo industrial Bischofite, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, mostrou-se um excelente precursor para a obtenção de *nano-Mg(OH)₂* e *nano-MgO* através da síntese Sol-Gel. Foi possível utilizar uma rota de síntese simples, econômica e com baixo impacto ambiental, para produzir esses nanomateriais a partir de um resíduo industrial. Esses nanomateriais possuem alto valor agregado e o uso desse resíduo/subproduto torna viável economicamente a produção de silício grau-solar pela reação magnesiotérmica.

As nanopartículas produzidas a partir do resíduo nas mesmas condições de síntese (na primeira etapa, concentração de 0,2 mol/L e temperaturas de 25, 50, 75 e 90 °C e, na segunda etapa, tratamento térmico a 500°C por 30 minutos) foram menores e mais uniformes que as obtidas a partir do precursor comercial. O pH baixo e a presença de cloretos em excesso causaram a formação de partículas e cristalitos menores do *nano-Mg(OH)_{2-sub}*, influenciando o formato e o tamanho das partículas do *nano-MgO-sub* produzido. Partículas produzidas com pH inicial inferior a 2 e alta concentração de íons cloretos apresentaram tamanhos médios menores e distribuição de tamanho mais estreita, com formato tendendo ao cúbico.

As temperaturas mais altas do meio reacional (75 e 90 °C) favoreceram a formação de *nano-Mg(OH)₂* menores e mais uniformes de. As *nano-Mg(OH)₂* também apresentaram tamanhos dos cristalitos menores em temperaturas de síntese mais elevadas. Porém, não foi observada correlação entre a temperatura de síntese e o tamanho dos cristalitos das *nano-MgO*, nas amostras preparadas sem o controle do tempo e temperatura de secagem.

Parte 3:**Objetivo específico:**

- g) Avaliar a influência das condições da primeira etapa de síntese (temperatura e concentração do precursor) no tamanho e no formato das *nano-Mg(OH)₂* e das *nano-MgO* produzidas na primeira e na segunda etapas, respectivamente;

Conclusões:

A temperatura do meio reacional e a concentração do precursor na primeira etapa da síntese influenciam nos parâmetros de rede e nos tamanhos de cristalito do *nano-Mg(OH)_{2-com}*. Os tamanhos de cristalito desse nanomaterial diminuem com o aumento da temperatura de síntese para todas as concentrações de precursor estudadas (0,2, 0,5 e 0,8 mol/L), porém esse efeito é mais suave na menor concentração. O efeito contrário foi observado na formação

das *nano-MgO-com*, isto é, as amostras de hidróxido com menores tamanhos de cristalito foram as que apresentaram, quando calcinadas, os óxidos com maiores tamanhos de cristalitos.

A diferença de pH entre as soluções dos dois precursores influenciou a morfologia das partículas de *nano-MgO*. As *nano-MgO-com* mantiveram a memória da morfologia das *nano-Mg(OH)₂* originais da Brucita, enquanto as *nano-MgO-sub* apresentaram formato cúbico, como esperado para o Periclásio. O pH ácido da solução de *P-sub* aliado à presença de íons cloreto afeta o equilíbrio, dificultando a precipitação do *nano-Mg(OH)_{2-sub}*, de forma que as partículas são menores. Durante a 2ª etapa de síntese, partículas menores precisam de menor energia de ativação para sua transformação de fase durante a calcinação, fazendo com que elas cheguem ao formato cúbico com maior facilidade.

Parte 4:

Objetivos específicos:

- h) Avaliar a influência do tempo e da temperatura de calcinação no tamanho e no formato das partículas *nano-MgO* produzidas na segunda etapa da síntese;
- i) Avaliar o mecanismo de transformação de fases em função do tratamento térmico empregado na etapa de calcinação.

Conclusões:

Foram obtidos monocristais nanométricos com formato cúbico bem definido com tratamento térmico a 1000°C por 12h a partir do *P-com*. Com tratamento térmico de 500°C, independente do tempo, não foram obtidas partículas com formato definido a partir desse precursor. Porém, todos tratamentos térmicos avaliados, em função do tempo e da temperatura, produziram *nano-MgO-com* com fase cristalina Periclásio, cúbica de face centrada. Assim, pode-se dizer que, com o tratamento térmico a 500 °C, foram observadas mudanças predominantemente estruturais, enquanto a 1000 °C observaram-se também mudanças morfológicas das partículas, mostrando a necessidade de energia térmica adicional para que ocorra a completa transformação morfológica para cubos com arestas bem definidas.

Parte 5:**Objetivos específicos:**

- j) Avaliar a viabilidade econômica da produção de nanomateriais a partir do resíduo sólido industrial em questão.
- k) Na área de produção de silício grau solar, contribuir para viabilizar economicamente o processo magnesiotérmico, indicando uma aplicação e agregando valor ao subproduto da reação.
- l) Preliminarmente, avaliar o potencial de valorização do resíduo sólido industrial como precursor para a produção de nano-MgO a ser usado como nanofertilizante .

Conclusões:

A produção de silício grau solar por meio da rota magnesiotérmica pode tornar-se viável economicamente se o seu subproduto, o RSI $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, for utilizado como precursor na síntese de nanomateriais à base de MgO. Com um custo básico de produção de R\$ 9,04 por cada 100 g de *nano-MgO*, relativo aos reagentes NaOH e HCl, pode-se obter *nano-MgO* (e/ou *nano-Mg(OH)₂*) comercializado por até R\$ 460,00 por 100g.

Além do aspecto financeiro e ambiental, a rota sintética proposta envolve poucas etapas, com reagentes de fácil manuseio e baixa periculosidade.

A avaliação preliminar da utilização do resíduo *P-sub* como precursor da produção de nano-MgO para aplicações sustentáveis como, por exemplo, nanofertilizantes demonstrou ser promissora. A avaliação sistemática CPQvA aqui apresentada para o resíduo *P-sub* indica um grau de dificuldade fácil ($I_c = 1,15$), sendo possível concluir que este resíduo, em geral descartado, tem grande potencial de valorização como precursor para a produção de nanofertilizantes à base de MgO.

Tese:**Objetivo Geral:**

Sintetizar nanopartículas de hidróxido de magnésio (Mg(OH)_2) e óxido de magnésio (MgO) pelo método Sol-Gel, a partir do cloreto de magnésio hexa-hidratado ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), subproduto da produção de silício grau solar por magnesioterma.

Conclusões Gerais:

O resíduo sólido industrial cloreto de magnésio hexahidratado, subproduto da produção de silício metálico grau solar, pode ser reaproveitado como precursor (matéria-prima) na síntese de nanomateriais, produtos com alto valor agregado. Dessa forma, a síntese desses nanomateriais, além de viabilizar economicamente a rota magnesiotérmica de produção do Silício grau solar, traz uma solução para um problema ambiental que seria o descarte do subproduto dessa rota de síntese. As aplicações possíveis para esses nanomateriais dependem da pureza, morfologia e distribuição de tamanhos obtidas. Essas propriedades dependem das rotas de síntese utilizadas. Na rota de síntese empregada, a presença de Cl^- e o baixo pH ($\sim 1,8$) favoreceram o formato cúbico bem definido das *nano-MgO-sub*, formando nanocubos com tratamento térmico de 30 minutos a $500\text{ }^\circ\text{C}$. Essa temperatura é inferior à necessária para a produção de cubos de *nano-MgO-com* ($1000\text{ }^\circ\text{C}$) sem adição de HCl.

A produção de *nano-MgO* a partir do $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ mostra-se uma ótima oportunidade para a viabilização econômica e ambiental do processo de obtenção de silício metálico.

Diante do exposto, este trabalho apresenta uma contribuição tanto no âmbito científico quanto no ambiental, pois viabiliza economicamente a produção de silício metálico para a produção de painéis fotovoltaicos. Isso permite diminuir o custo da instalação de usinas solares, uma forma de energia limpa e renovável em crescimento no Brasil. Além disso, esse trabalho apresenta uma maneira rápida, eficaz e de baixo custo de reciclagem de um resíduo sólido industrial, transformando-o num novo material de alto valor agregado, sem a geração de resíduos de tratamentos complexos e nocivos ao meio ambiente. Uma das aplicações do novo material produzido neste trabalho, o *nano-MgO*, é na forma de nanofertilizante, que por sua vez traz novas vantagens econômicas e ambientais, devido à maior eficiência e ao menor volume de material necessário e, portanto, economia no custo de logística e aplicação.

6 SUGESTÕES FUTUROS TRABALHOS

Como trabalhos futuros, pode-se otimizar a rota de síntese usando técnicas mais controladas de secagem, resultando em partículas menores e mais uniformes:

- 1) Usar técnicas de secagem supercrítica, obtendo aerogel ou criogel:
 - a. Aerogel: usando atomizador para secagem do gel a temperatura semelhante ou superior à temperatura de calcinação (maior de 500°C) será obtido diretamente o *nano-MgO*;
 - b. Criogel: usando um liofilizador será obtido o *nano-Mg(OH)₂*, que poderá ser calcinado para a obtenção do *nano-MgO*.
- 2) Produzir *nano-MgO-sub* com secagem controlada em estufa, com calcinação a 500° e a 1000°C.
- 3) Avaliar os nanomateriais produzidos a partir do subproduto $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ nas várias aplicações possíveis, como nanofertilizantes e nanocompósitos.
- 4) Usar $Ca(OH)_2$ como reagente (no lugar do NaOH) para produzir nanomateriais ou nanocompósitos para aplicações refratárias.
- 5) Efetuar a análise do ciclo de vida do resíduo sólido industrial.

REFERÊNCIAS

- ABDELRAZEK, E.M. Physical properties of MgCl₂-filled PMMA films for optical applications. **Physica B: Condensed Matter**, [S.L.], v. 351, n. 1-2, p. 83-89, ago. 2004. <http://dx.doi.org/10.1016/j.physb.2004.05.015>.
- ABNT, ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10004: Resíduos sólidos – Classificação**. Rio de Janeiro, 2004.
- ALEXANDRATOS, N. & BRUINSMA, J. **World Agriculture Towards 2030/2050: The 2012 Revision**. Food and Agriculture Organization of the United Nations - FAO, 2012.
- ALMEIDA, Willian Boneli de. **Lixiviação ácida em reator irradiado por micro-ondas para a purificação de silício obtido por redução magnesiotérmica**, Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química 2016.129p.
- ALTOÉ, Arieli. **Óxido de magnésio, gesso e micronutrientes como fertilizante granulado em coffea canephora**. 2013. 71 f. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Espírito Santo. Alegre, 2013.
- AMARAL, L. F.; SALOMÃO, R.; FROLLINI, E.; PANDOLFELLI, V. C.. Efeito do íon comum na reação de hidratação do MgO. **Cerâmica**, [S.L.], v. 54, n. 329, p. 49-54, mar. 2008. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0366-69132008000100008>.
- AN, Dongmin; DING, Xuefeng; WANG, Zichen; LIU, Yanhua. Synthesis of ordered arrays of magnesium hydroxide nanoparticles via a simple method. **Colloids And Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [S.L.], v. 356, n. 1-3, p. 28-31, mar. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2009.12.027>.
- ANDREWS, K.W.; DYSON, D. J.; KEOWN, S. R. **Interpretation of Electron Diffraction Patterns**. 2 ed. London: Adam Hilger Ltd, 1971.
- ANVISA, Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução da Diretoria Colegiada – **RDC N° 222**. Publicada em 28 de março de 2018.
- ANVISA, Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução da Diretoria Colegiada – **RDC N° 199**, 2006. Publicada no DOU em 02/04/2007. Disponível em: <http://bvsmms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/anvisa/2006/res0199_26_10_2006.html>. Acesso em: 20/02/2020.
- ASKELAND, D. R.; FULAY, P. P. **Essentials of Materials Science and Engineering**, 2nd Edition. Cengage Learning 2008.
- AUGER, S., Henry, C., Péchoux, C. *et al.* Exploring multiple effects of Zn_{0.15}Mg_{0.85}O nanoparticles on *Bacillus subtilis* and macrophages. **Sci Rep** 8, 12276 (2018). <https://doi.org/10.1038/s41598-018-30719-9>
- BAO, Zhihao; WEATHERSPOON, Michael R.; SHIAN, Samuel; CAI, Ye; GRAHAM, Phillip D.; ALLAN, Shawn M.; AHMAD, Gul; DICKERSON, Matthew B.; CHURCH,

Benjamin C.; KANG, Zhitao. Chemical reduction of three-dimensional silica micro-assemblies into microporous silicon replicas. **Nature**, [S.L.], v. 446, n. 7132, p. 172-175, mar. 2007. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1038/nature05570>

BARATI, M.; SARDER, S.; MCLEAN, A.; ROY, R.. Recovery of silicon from silica fume. **Journal Of Non-Crystalline Solids**, [S.L.], v. 357, n. 1, p. 18-23, jan. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2010.09.079>.

BENDO, Tatiana. **Caracterização estrutural e microestrutural de camadas obtidas em ferro puro sinterizado, enriquecido superficialmente e nitretado por plasma**. Tese de Doutorado - Engenharia de Materiais, Universidade Federal Santa Catarina, Florianópolis. Florianópolis, 2013.

BERNAL, J. D. Part IB.—Conduction in solids (excluding metals) and diffusion and chemical change in solids. Geometrical factors in reactions involving solids. **Transactions of the Faraday Society**, v. 34, p. 834-839, 1938.

BOLTON, J.. Sources of magnesium for sugar beet, potatoes and wheat grown on an acid sandy soil at Woburn, Beds. **The Journal Of Agricultural Science**, [S.L.], v. 81, n. 3, p. 553-555, dez. 1973. Cambridge University Press (CUP). <http://dx.doi.org/10.1017/s0021859600086615>.

BRAGA, A.F.B.; MOREIRA, S.P.; ZAMPIERI, P.R.; BACCHIN, J.M.G.; MEI, P.R.. New processes for the production of solar-grade polycrystalline silicon: a review. **Solar Energy Materials And Solar Cells**, [S.L.], v. 92, n. 4, p. 418-424, abr. 2008. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.solmat.2007.10.003>.

BRANDA, Francesco. The Sol-Gel Route to Nanocomposites. **Advances In Nanocomposites - Synthesis, Characterization And Industrial Applications**. 19 abr. 2011. InTech. <http://dx.doi.org/10.5772/15454>

BRASIL. Política Nacional de Resíduos Sólidos. Lei 12.305/2010.

BRATFISCH, Matheus. 2013. **Pocket ImAT - Pocket Image Analysis Tools**.

BRINKER, C. Jeffrey; SCHERER, George W. **Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing**. Gulf Professional Publishing, 1990.

BUENO, Carolina de Castro; DE JESUS, Katia Regina Evaristo. Emprego e Adaptação do Método GMP-RAM para Avaliação dos Riscos das Nanotecnologias. **Embrapa Meio Ambiente. Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento**, 2011.

CAI, Lin; CHEN, Juanni; LIU, Zhongwei; WANG, Hancheng; YANG, Huikuan; DING, Wei. Magnesium Oxide Nanoparticles: effective agricultural antibacterial agent against *Ralstonia solanacearum*. **Frontiers In Microbiology**, [S.L.], v. 9, 25 abr. 2018. Frontiers Media SA. <http://dx.doi.org/10.3389/fmicb.2018.00790>.

CAMARGOS, S. L. **Acidez do solo e calagem (reação do solo)**. Material didático. Cuiabá, Universidade Federal do Mato Grosso, Faculdade de Agronomia e Medicina Veterinária, 2005.

CAMTAKAN, Zeyneb; ERENTURK, Sema Akyil; YUSAN, Sabriye Doyurum. Magnesium oxide nanoparticles: preparation, characterization, and uranium sorption properties. **Environmental Progress & Sustainable Energy**, [S.L.], v. 31, n. 4, p. 536-543, 15 jul. 2011. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/ep.10575>.

CAO, Guozhong; WANG, Ying. **Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, Properties, and Applications**, World Scientific Series, Singapore, 2011.

CGEE. **Estudo Prospectivo em Energia Fotovoltaica, Produção de Silício Grau Solar no Brasil**. Brasília: Centro de Gestão e Estudos Estratégicos, Technical Note. CGEE, MCT, 2009. viii, 48p.; Il.;

CHHIKARA, Deepak; SRIVATSA, K. M. K.; MUTHUSAMY, Senthil Kumar. On the synthesis and characterization of ZnO/MgO nanocomposite by thermal evaporation technique. **Solid State Sciences**, v. 37, p. 108-113, 2014.

CHHIPA, H. J.; **Applications of nanotechnology in agriculture**. Method Microbiol. 46: 115-142. 2019.

CHEN, Limiao; SUN, X; LIU, Y; LI, Y. Preparation and characterization of porous MgO and NiO/MgO nanocomposites. **Applied Catalysis A: General**, v. 265, n. 1, p. 123-128, 2004.

CHEN, Dianying; JORDAN, Eric H. Synthesis of porous, high surface area MgO microspheres. **Materials Letters**, v. 63, n. 9, p. 783-785, 2009.

CIPOLLINA, A; BEVACQUA, M; DOLCIMASCOLO, P; TAMBURINI, A; BRUCATO, A; GLADE, H., BUETHER, L; MICALE, G. Reactive crystallisation process for magnesium recovery from concentrated brines. **Desalination and Water Treatment**, v. 55, n. 9, p. 2377-2388, 2015.

COMIN, Jucinei José; LOVATO, Paulo Emílio. **Manejo para Qualidade do Solo**. Projeto Tecnologias Sociais para a Gestão da Água. Florianópolis, 2014.

CONAMA, Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução N° 430**. Publicada em 13 de maio de 2011. Disponível em: <<http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>>.

CONAMA, Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução N° 307**. Publicada em 5 de julho de 2002. Disponível em: <<http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=307>>.

DEAN, Carolyn **The Magnesium Miracle** (Second Edition) at AbeBooks.co.uk - ISBN 10: 0399594442 - ISBN 13: **9780399594441** 608 páginas, 2018.

DELFANI, M.; FIROUZABADI, M. B.; FARROKHI; MAKARIAN, H. Some physiological responses of black-eyed pea to iron and magnesium nanofertilizers. **Communications in soil science and plant analysis**, v. 45, n. 4, p. 530-540, 2014.

DE LIMA, J. C.; TRICHÊS, D. M.; GRANDE, T. A.; BIASI, R. S. DE. Structural study of TM 60 Ti 40(TM= Fe, Co, Ni) amorphous alloys produced by mechanical alloying. **Journal of non-crystalline solids**, v. 304, p. 174-181, 2002.

DELLA, Viviana Possamai; KUHN, Ingeborg; HOTZA, Dachamir. Caracterização de cinza de casca de arroz para uso como matéria-prima na fabricação de refratários de sílica. **Quím. Nova**, São Paulo , v. 24, n. 6, p. 778-782, Dec. 2001.

DELLA, V. P.; KÜHN, I; HOTZA, D. Rice husk ash as an alternate source for active silica production, **Materials Letters**, V. 57, 818-821, 2002. ISSN 0167-577X, [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(02\)00879-0](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(02)00879-0).

DELLA, V. P.; KÜHN, I; HOTZA, D. Processing and Characterization of Active Silica Obtained from Rice Husk Ash. **Materials Science Forum**, 416–418, 531–536, 2003.

DELLA, V. P.; KÜHN, I; HOTZA, D. Reciclagem de Resíduos Agro-Industriais: Cinza de Casca de Arroz como Fonte Alternativa de Sílica. **Cerâm Ind.** 10. 2-4, 2005.

DELLA, Viviana Possamai; HOTZA, Dachamir; JUNKES, Janaína Accordi; OLIVEIRA, Antonio Pedro Novaes de. Estudo comparativo entre sílica obtida por lixívia ácida da casca de arroz e sílica obtida por tratamento térmico da cinza de casca de arroz. **Quím. Nova**, São Paulo , v. 29, n. 6, p. 1175-1179, Dec. 2006.

DEMIRCI, S; ÖZTÜRK, B; YILDIRIM, S; BAKAL, B; EROL, M; SANCAKOGLU, O; YIGIT, R; CELIK, E; BATAR, T. Synthesis and comparison of the photocatalytic activities of flame spray pyrolysis and sol–gel derived magnesium oxide nano-scale particles. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 34, p. 154-161, 2015.

DE OLIVEIRA, Caue Ribeiro. Nanotecnologia aplicada ao Agronegócio. **Revista online da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária** - Embrapa, disponível em <https://www.embrapa.br/busca-de-projetos/-/projeto/38194/nanotecnologia-aplicada-ao-agronegocio>, publicada em 03/2015, consultada em 20/05/2017.

DE OLIVEIRA MAIA, B.G.; DE OLIVEIRA, A.P.N.; DE OLIVEIRA, T.M.N.; MARANOGONI, C.; SOUZA, O.; SELLIN, N. (2018), Characterization and production of banana crop and rice processing waste briquettes. **Environ. Prog. Sustainable Energy**, 37: 1266-1273. doi:10.1002/ep.12798

DHAL, J. P; SETHI, M; MISHRA, B.G; HOTA, G. MgO nanomaterials with different morphologies and their sorption capacity for removal of toxic dyes. **Materials Letters**, v. 141, p. 267-271, 2015

DING, Yi; ZHANG, Guangtao; WU, Hao; HAI, Bin; WANG, Liangbin; QIAN, Yitai. Nanoscale Magnesium Hydroxide and Magnesium Oxide Powders: control over size, shape, and structure via hydrothermal synthesis. **Chemistry Of Materials**, [S.L.], v. 13, n. 2, p. 435-440, fev. 2001. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/cm000607e>.

DINIZ, Fernanda, Nanotecnologia verde provoca revolução sustentável na agricultura. **Revista online da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária** - Embrapa, disponível em <https://www.embrapa.br/busca-de-noticias/-/noticia/1975958/nanotecnologia-verde-provoca-revolucao-sustentavel-na-agricultura>, publicada em 18/08/14. Consultado em 20/05/2017.

DRAYCOTT, A. P.; DURRANT, M. J. Comparisons of kieserite and calcined magnesite for sugar beet grown on sandy soils. **The Journal of Agricultural Science**, v. 79, n. 03, p. 455-461, 1972.

DRAYCOTT, A. P.; DURRANT, M. J.; BENNETT, S. N. Availability to arable crops of magnesium from kieserite and two forms of calcined magnesite. **The Journal of Agricultural Science**, v. 84, n. 3, p. 475-480, 1975.

DRAYCOTT, Philip; ALLISON, Marc. Magnesium fertilisers in soil and plants: comparisons and usage. **Proceedings-Fertiliser Society (United Kingdom)**, 1998.

DUNN, Bruce; ZINK, Jeffrey I. Molecules in glass: probes, ordered assemblies, and functional materials. **Accounts of chemical research**, v. 40, n. 9, p. 747-755, 2007.

EFFEGEN, T; PASSOS, R; LIMA, J; BORGES, E; DARDENGO, M; REIS, E. Atributos químicos do solo e produtividade de lavouras de cafeeiro conilon submetidas a diferentes tratamentos culturais no sul do estado do Espírito Santo. **Bioscience Journal**, v. 24, n. 2, 2008.

EMBRAPA, Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Visão 2030: O Futuro da Agricultura Brasileira**. Brasília, 2018. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/documents/10180/9543845/Vis%C3%A3o+2030+-+o+futuro+da+agricultura+brasileira>>.

ENTWISTLE, Jake; RENNIE, Anthony; PATWARDHAN, Siddharth. A review of magnesiothermic reduction of silica to porous silicon for lithium-ion battery applications and beyond. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 6, n. 38, p. 18344-18356, 2018.

FALK, Gilberto; SHINHE, G.P; TEIXEIRA, Luyza Bortolotto; MORAES, Elisângela G & OLIVEIRA, Antonio. Synthesis of silica nanoparticles from sugarcane bagasse ash and nano-silicon via magnesiothermic reactions. **Ceramics International**, vol. 45. 2019.

FULTZ, B.; HOWE, J.M. **Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials**. 3 ed. New York: Springer- Verlag Berlin Heidelberg , 2007.

GANGULY, A.; TRINH, P.; RAMANUJACHARY, K.V.; AHMAD, T; MUGWERU, A. Reverse micellar based synthesis of ultrafine MgO nanoparticles (8–10nm): Characterization and catalytic properties. **Journal of colloid and interface science**, v. 353, n. 1, p. 137-142, 2011.

GAMO, Itaru. Infrared spectra of water of crystallization in some inorganic chlorides and sulfates. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 34, n. 6, p. 760-764, 1961.

GE, S.; WANG, G.; SHEN, Y.; ZHANG, Q.; JIA, D.; WANG, H.; DONG, Q.; YIN, T. Cytotoxic effects of MgO nanoparticles on human umbilical vein endothelial cells in vitro. **IET Nanobiotechnology**, v. 5, n. 2, p. 36-40, 2011.

GLEITER, H. Nanostructured materials: basic concepts and microstructure. **Acta Materialia**, v. 48, n. 1, p. 1–29, 2000.

GOGOS, Alexander; KNAUER, Katja; BUCHELI, Thomas D. Nanomaterials in plant protection and fertilization: current state, foreseen applications, and research priorities. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 60, n. 39, p. 9781-9792, 2012.

GREEN, J. Calcination of precipitated Mg(OH)₂ to active MgO in the production of refractory and chemical grade MgO. **Journal of Materials Science**, v. 18, n. 3, p. 637-651, 1983.

GUERRERO-ROMERO, F.; RODRÍGUEZ-MORÁN, M. The effect of lowering blood pressure by magnesium supplementation in diabetic hypertensive adults with low serum magnesium levels: a randomized, double-blind, placebo-controlled clinical trial. *Journal of Human Hypertension* v. 23, 245–251 (2009).

GUINIER, André. **X-ray diffraction in crystals, imperfect crystals, and amorphous bodies**. Courier Corporation, 1994.

GUSATTI, M.; SOUZA, D. A. R.; DURAZZO, M.; RIELLA, H. G. . Chemical processes for the synthesis of nanostructured materials. In: Waqar Ahmed; Nasar Ali. (Org.). **Manufacturing nanostructures**. 1ed. Manchester: One Central Press (OCP), 2014, v. , p. 50-78.

GUSATTI, Marivone; BARROSO, Gilvan Sérgio; CAMPOS, Carlos Eduardo Maduro de; SOUZA, Daniel Aragão Ribeiro de; ROSÁRIO, Jeane de Almeida do; LIMA, Raquel Bohn; MILIOLI, Camila Cardoso; SILVA, Laura Abreu; RIELLA, Humberto Gracher; KUHNEN, Nivaldo Cabral. Effect of different precursors in the chemical synthesis of ZnO nanocrystals. **Materials Research**, v. 14, n. 2, p. 264-267, 2011. ISSN 1516-1439. <http://dx.doi.org/10.1590/S1516-14392011005000035>

GUSATTI, Marivone; CAMPOS, Carlos Eduardo Maduro de; SOUZA, Daniel Aragão Ribeiro de; RIELLA, Humberto Gracher. Formation of ZnO Nanocrystals and Their In Situ Generation on Textile Material via Solochemical Method. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 17, n. 5, p. 3533-3542, 2017.

HAO, Y., MENG, G., Ye, C., ZHANG, X., & Zhang, L. Kinetics-driven growth of orthogonally branched single-crystalline magnesium oxide nanostructures. **The Journal of Physical Chemistry B**, 109(22), p.11204-11208, 2005.

HAZEN, Robert M. Effects of temperature and pressure on the cell dimension and X-ray temperature factors of periclase. **American Mineralogist**, v. 61, n. 3, p. 266-71, 1976.

HEINE, Martin; MÄDLER, L; JOSSEM, R; PRATSINIS, S. Direct measurement of entrainment during nanoparticle synthesis in spray flames. **Combustion and Flame**, v. 144, n. 4, p. 809-820, 2006.

HEYDARY, Vida; NAVAEI-NIGJEH, M; RAHIMIFARD, M; MOHAMMADIRAD, A; BAEERI, M; ABDOLLAHI, M. Biochemical and molecular evidences on the protection by magnesium oxide nanoparticles of chlorpyrifos-induced apoptosis in human lymphocytes. *Journal of research in medical sciences: The Official Journal of Isfahan University of Medical Sciences*, v. 20, n. 11, p. 1021, 2015. doi: 10.4103/1735-1995.172811. PMID: PMC4755087

HIRATSUKA, Renato Satoshi; SANTILLI, Celso Valentim; PULCINELLI, Sandra Helena. O processo Sol-Gel: uma visão físico-química. **Química nova**, v. 18, n. 2, p. 171-180, 1995. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/11449/32989>>.

HITZSCHKY, K. R. E. de J.; CREMONEZI, S. M. N.; LIMA, D. U. de. Método GMP-RAM para avaliação dos riscos ambientais de plantas geneticamente modificadas (PMG): estudo de caso do mamão geneticamente modificado para resistência ao vírus da mancha

anelar. **Embrapa Meio Ambiente. Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento**, 2007. ISSN 1516-4675. Disponível em:

<http://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/bitstream/doc/15745/1/boletim45.pdf>

HUANG, Qiongzhu; LU, G; WANG, J; YU, J. Thermal decomposition mechanisms of $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ and $MgCl_2 \cdot H_2O$. **Journal of analytical and applied pyrolysis**, v. 91, n. 1, p. 159-164, 2011.

HUPFFER, Haide Maria; LAZZARETTI, Luisa Lauermann. NANOTECNOLOGIA E SUA REGULAMENTAÇÃO NO BRASIL. **Revista Gestão e Desenvolvimento**, v. 16, n. 3, p. 153-177, 2019.

ICSD. **Inorganic Crystal Structure Database**. FIZ Karlsruhe – Leibniz Institute for Information Infrastructure. 2012. <http://icsd.fiz-karlsruhe.de.w31001.dotlib.com.br/>. 2017. <http://www.portaldapesquisa.com.br/databases/sites>.

INÁCIO, STELLA R. F. **Produção e comercialização de insumos para produção de fertilizantes: Um Panorama Mundial e os Paradigmas do Brasil**. Trabalho de estagiário júnior do Grupo de Pesquisa e Extensão em Logística Agroindustrial. Piracicaba, 2013.

IPEA - Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada. **Diagnóstico dos Resíduos Sólidos Industriais**, Relatório de Pesquisa. Brasília, 2012.

JANMOHAMMADI, Mohsen; PORNOUR, Nasim; JAVANMARD, Abdollah; SABAGHNIA, Naser. Effects of bio-organic, conventional and nanofertilizers on growth, yield and quality of potato in cold steppe. **Botanica Lithuanica**, v. 22, n. 2, p. 133-144, 2016. ISSN 2029-932X.

JAYARAMBABU, N; KUMARI, SB; RAO, VK; PRABHU, YT. Enhancement of growth in maize by biogenic-synthesized MgO nanoparticles. **International journal of pure and applied zoology**, v.4, n. 3, p. 262-270, 2016.

JCPDS. Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Philadelphia, 1994. **International Center for Diffraction Data**, 2004.

JESUS, K.R.; LANNA, A.C.; VIERA, F.D.; ABREU, A.L.; LIMA, D.U. A proposed risk assessment method for genetically modified plants. **Applied Biosafety**, v. 11, n. 3, p. 127-137, 2006.

JUNKES, Janaína; DELLA, V.P.; ACCHAR, W.; OLIVEIRA, Antonio; HOTZA, Dachamir. Obtaining amorphous silica from acid-leached, calcined rice husk. **Industrial Ceramics**, 2006.

KASHANI-NEJAD, S.; HARRIS, R. Oxides formed during the dehydration of magnesium chloride hexahydrate. In: **Magnesium Technology in the Global Age**. 2006. p. 81-92.

KHANDAKER, Morshed; LI, Yanling; MORRIS, Tracy. Micro and nano MgO particles for the improvement of fracture toughness of bone–cement interfaces. **Journal of Biomechanics**, v. 46, n. 5, p. 1035-1039, 2013.

KIM, K. H.; LEE, D. J.; CHO, K. M.; KIM, S. J.; PARK, J. K.; JUNG, H. T. Complete magnesiothermic reduction reaction of vertically aligned mesoporous silica channels to form pure silicon nanoparticles. **Scientific reports**, v. 5, p. 9014, 2015.

KIRSH, Y.; YARIV, S.; SHOVAL, S. Kinetic analysis of thermal dehydration and hydrolysis of $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ by DTA and TG. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 32, n. 2, p. 393-408, 1987.

KLEIMAN, Sagiv; CHAIM, Rachman. Thermal stability of MgO nanoparticles. **Materials Letters**, v. 61, n. 23, p. 4489-4491, 2007.

KUMAR, K. S.; SWYGENHOVEN, H. VAN; SURESH, S. Mechanical behavior of nanocrystalline metals and alloys. **Acta Materialia**, v. 51, n. 19, p. 5743-5774, 2003.

KUMAR, D.; REDDY, B; MISHRA, B; RANA, R; NADAGOUDA, M; VARMA, R. Nanosized magnesium oxide as catalyst for the rapid and green synthesis of substituted 2-amino-2-chromenes. **Tetrahedron**, v. 63, n. 15, p. 3093-3097, 2007.

KUMARI, L; LI, W; LEBLANC, R; WANG, D. Synthesis, characterization and optical properties of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ micro-/nanostructure and its conversion to MgO. **Ceramics International**, v. 35, n. 8, p. 3355-3364, 2009.

LAI, J. C.; LAI, M. B.; JANDHYAM, S.; DUKHANDE, V. V.; BHUSHAN, A.; DANIELS, C. K.; LEUNG, S. W. Exposure to titanium dioxide and other metallic oxide nanoparticles induces cytotoxicity on human neural cells and fibroblasts. **International journal of nanomedicine**, v. 2008, p. 533-545, 2008. .PMCID: PMC2636591

LALENA, John N.; CLEARY, D. A.; CARPENTER, E.; DEAN, N. F. **Inorganic materials synthesis and fabrication**. John Wiley & Sons, New Jersey, 2008, 303 pages. ISBN: 978-0-471-74004-9.

LEUNG, Yu Hang; Ng, A. M; Xu, X; Shen, Z; Gethings, LA; Wong, MT; Chan, CM; Guo, MY; Ng, YH; Djurišić, AB; Lee, PK; Chan, WK; Yu, LH; Phillips, DL; Ma, AP; Leung, FC. Mechanisms of Antibacterial Activity of MgO: Non-ROS Mediated Toxicity of MgO Nanoparticles Towards Escherichia coli. **Small**, v. 10, n. 6, p. 1171-1183, 2014. <http://dx.doi.org/10.1002/sml.201302434>.

LIN, Yan-Jun; LI, D; WANG, G; HUANG, L; DUAN, X. Preparation and bactericidal property of MgO nanoparticles on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 16, n. 1, p. 53-56, 2005.

LIU, Guanghua; LI, J; WANG, F; CHEN, Y. Nanoflake-modified MgO microspheres prepared by flame spraying. **Materials Letters**, v. 115, p. 226-228, 2014.

LIU, M.; KANG, M.; CHEN, K.; MOU, Y.; SUN, R. Synthesis and luminescent properties of CaCO_3 : Eu^{3+} @ SiO_2 phosphors with core-shell structure. **Applied Physics A**, v. 124, n. 3, p. 249, 2018. <https://doi.org/10.1007/s00339-018-1668-4>.

LIU, Ruiqiang; LAL, Rattan. Potentials of engineered nanoparticles as fertilizers for increasing agronomic productions. **Science of the Total Environment**, v. 514, p. 131-139, 2015.

LUTTEROTTI, L; MATTHIES, S; WENK, H. MAUD (Material Analysis Using Diffraction): a user friendly Java program for Rietvel. Texture Analysis and more. **Proceeding of the Twelfth International Conference on Textures of Materials (ICOTOM-12)**, Vol. 1, 1999.

MACHADO, Roberta. **Estado de Minas Agropecuário**, 2016. Disponível: https://www.em.com.br/app/noticia/agropecuario/2016/02/22/interna_agropecuario,736370/apesar-de-forte-no-agronegocio-brasil-importa-75-dos-fertilizantes.shtml Acesso em 07/01/2021

MANJUNATHA, S. B.; BIRADAR, D. P.; ALADAKATTI, Y. R. Nanotechnology and its applications in agriculture: A review. **Journal of Farm Science**, v. 29, n. 1, p. 1-13, 2016.

MARTINEZ ANGEL, Juan Daniel; PINEDA VASQUEZ, Tatiana Gisset; JUNKES, Janaina Accordi and HOTZA, Dachamir. Caracterização de cinza obtida por combustão de casca de arroz em reator de leito fluidizado. **Quím. Nova**, São Paulo , v. 32, n. 5, p. 1110-1114, 2009 .

MARTINS JR, Fábio Lúcio. Calcário Agrícola. Departamento Nacional de Produção Mineral. Agência Nacional de Mineração, Ministério de Minas e Energia, Brasil. **Sumário Mineral 2011**. Disponível em: https://sistemas.anm.gov.br/publicacao/mostra_imagem.asp?IDBancoArquivoArquivo=6361 >. Acesso em: 08/01/2021.

MASTULI, Mohd Sufri; KAMARULZAMAN, N; NAWAWI, M. A.; MAHAT, A. M.; RUSDI, R; KAMARUDIN, N. Growth mechanisms of MgO nanocrystals via a Sol-Gel synthesis using different complexing agents. **Nanoscale research letters**, v. 9, n. 1, p. 134, 2014.

MATIELLO, José Braz. **O café: do cultivo ao consumo**. Editora Globo, 1991.

MATIELLO, J.B.; JAPIASSÚ, L.B. Deficiência e desequilíbrio de magnésio no solo e em cafeeiros, **Revista de tecnologia cafeeira. Procafé online**, nº 3, 2004 . MAPA. Fundação Procafé. Disponível em: <http://fundacaoprocafe.com.br/downloads/Folha018Magnesio.pdf>>.

MATIELLO, J. B.; SANTINATO, R.; GARCIA, A. W. R.; ALMEIDA, S. R.; FERNANDES, D. R. Cultura de café no Brasil: novo manual de recomendações. **Ciência e Prática** (Brasil) v. 15 (2) p. 177-185. Ministério da Agricultura, da Pecuária e do Abastecimento, Brasília, DF (Brasil), 2005.

MBARKI, R.; MNIF, A.; HAMZAOU, A. H. Structural, dielectric relaxation and electrical conductivity behavior in MgO powders synthesized by sol-gel. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 29, p. 300-306, 2015.

MCKELVY, Michael J. et al. Magnesium hydroxide dehydroxylation: in situ nanoscale observations of lamellar nucleation and growth. **Chemistry of materials**, v. 13, n. 3, p. 921-926, 2001.

MEHTA, Mehali; MUKHOPADHYAY, M; CHRISTIAN, R; MISTRY, N. Synthesis and characterization of MgO nanocrystals using strong and weak bases. **Powder technology**, v. 226, p. 213-221, 2012.

MEYER, Chris; HAUGE, Doug. Gatan Software Team. **Digital Micrograph 3.6.1**, GatanInc. Pleasanton, CA, USA, 1999.

MILAK, P; SOUZA, M. T; BOM, C. P; MANTAS, P; RAUPP-PEREIRA, F; OLIVEIRA, A. P. Valorization of rice husk ash in ceramic bricks. **Cerâmica**, 63(368), 490-493, 2017.

MIRZAEI, Hakimeh; DAVOODNIA, Abolghasem. Microwave assisted Sol-Gel synthesis of MgO nanoparticles and their catalytic activity in the synthesis of hantzsch 1, 4-dihydropyridines. **Chinese journal of catalysis**, v. 33, n. 9, p. 1502-1507, 2012.

MOEINI-NODEH, Shermineh; RAHIMIFARD, M; BAEERI, M; ABDOLHANI, M. Functional Improvement in Rats' Pancreatic Islets Using Magnesium Oxide Nanoparticles Through Antiapoptotic and Antioxidant Pathways. **Biological trace element research**, v. 175, n. 1, p. 146-155, 2017. DOI: 10.1007/s12011-016-0754-8. PMID: 27234250

MOMMA, Koichi; IZUMI, Fujio. VESTA: a three-dimensional visualization system for electronic and structural analysis. **Journal of Applied crystallography**, v. 41, n. 3, p. 653-658, 2008. <https://doi.org/10.1107/S0021889811038970>

MOREIRA, Wiler Ribas; RESENDE, R. S; RODRIGUES, F. A; ANDRADE, C. C. L; NASCIMENTO, C. W. A. Influência do magnésio na resistência do arroz à mancha parda. **Bragantia**, v. 72, n. 2, p. 154-161, 2013.

MUKHOPADHYAY, Siddhartha S. Nanotechnology in agriculture: prospects and constraints. **NanotechnolSciAppl**, v. 7, p. 63-71, 2014.

NADERI, M. R.; DANESH-SHAHRAKI, A. Nanofertilizers and their roles in sustainable agriculture. **International Journal of Agriculture and Crop Sciences**, v. 5, n. 19, p. 2229, 2013. ISSN 2227-670X.

NATALE, William; ROZANE, Danilo Eduardo; PARENT, Léon Etienne; PARENT, Serge-Étienne. Acidez do solo e calagem em pomares de frutíferas tropicais. **Revista Brasileira de Fruticultura**, [S.L.], v. 34, n. 4, p. 1294-1306, dez. 2012. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-29452012000400041>.

NGA, Nguyen Kim; HONG, P. T; LAM, T. D; HUY, T. Q. A facile synthesis of nanostructured magnesium oxide particles for enhanced adsorption performance in reactive blue 19 removal. **Journal of colloid and interface science**, v. 398, p. 210-216, 2013.

NIU, Haixia; YANG, Q; TANG, K; XIE, T. A simple solution calcination route to porous MgO nanoplates. **Microporous and mesoporous materials**, v. 96, n. 1, p. 428-433, 2006.

NIU, Haixia; YANG, Q; TANG, K; XIE, T. Self-assembly of porous MgO nanoparticles into coral-like microcrystals. **Scriptamaterialia**, v. 54, n. 10, p. 1791-1796, 2006.

OLIVEIRA, Kamila Almeida de et al. **Sistemática CPQvA para a valorização de resíduos sólidos industriais: um guia para tomada de decisão**. Tese de Doutorado - Engenharia de Materiais, Universidade Federal Santa Catarina, Florianópolis. Florianópolis, 2017.

OPFERGELT, S.; BURTON K. W; GEORG, R.B; WEST, A. J; GUICHARNAUD, R.A; SIGFUSSON, B; SIEBERT, C; GISLASON, S. R; HALLIDAY, A. N. Magnesium retention on the soil exchange complex controlling Mg isotope variations in soils, soil solutions and

vegetation in volcanic soils, Iceland. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, 2014. **125**(0): p. 110-130.

OURAIPRYVAN, Piya; SREETHAWONG, Thammanoon; CHAVADEJ, Sumaeth. Synthesis of crystalline MgO nanoparticle with mesoporous-assembled structure via a surfactant-modified sol-gel process. **Materials Letters**, v. 63, n. 21, p. 1862-1865, 2009.

PACCHIONI, Gianfranco; FREUND, Hajo. Electron transfer at oxide surfaces. The MgO paradigm: from defects to ultrathin films. **Chemical reviews**, v. 113, n. 6, p. 4035-4072, 2012.

PANALYTICAL. **High Score Plus 2.0**. Almelo, Netherlands, 2003.

PANNACH, Melanie; BETTE, Sebastian; FREYER, Daniela. Solubility Equilibria in the System Mg (OH) 2–MgCl2–H2O from 298 to 393 K. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 62, n. 4, p. 1384-1396, 2017.

PARAHYBA, R. E. **Calcário agrícola**. Departamento Nacional de Produção Mineral, mostra-arquivos. Brasília, 2009.

PATTERSON, A. L. The Scherrer formula for X-ray particle size determination. **Physical review**, v. 56, n. 10, p. 978, 1939.

PEIXOTO, E. M. A. Magnésio. **Química Nova na Escola**, 2000. 12.

PELGRIFT, Robert Y.; FRIEDMAN, Adam J. Nanotechnology as a therapeutic tool to combat microbial resistance. **Advanced drug delivery reviews**, v. 65, n. 13, p. 1803-1815, 2013.

PEREIRA, F. R. **Valorização de resíduos industriais como fonte alternativa mineral: composições cerâmicas e cimentícias**. Portugal,. Tese de Doutorado. Universidade de Aveiro. Aveiro, Portugal, 2006.

PHILLIPS, V. A.; KOLBE, J. L.; OPPERHAUSER, H. Effect of pH on the growth of Mg(OH)₂ crystals in an aqueous environment at 60° C. **Journal of Crystal Growth**, v. 41, n. 2, p. 228-234, 1977.

PIERRE, Alain C. Introduction to Sol–Gel Processing. **Kluwer International Series in Sol–Gel Processing: Technology and Applications**. 1998.

PIERRE, Alain C.; PAJONK, Gérard M. Chemistry of aerogels and their applications. **Chemical Reviews**, v. 102, n. 11, p. 4243-4266, 2002.

PINTO, M. C. E.; SILVA, D; GOMES, A; SANTOS, R; COUTO, R; NOVAIS, R; CONSTANTINO, V; TRONTO, J; PINTO, F. Biochar from carrot residues chemically modified with magnesium for removing phosphorus from aqueous solution. **Journal Of Cleaner Production**, [S.L.], v. 222, p. 36-46, jun. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.03.012>.

PLATACIS, Ernests et al. Titanium production by magnesium thermal reduction in the electroslog process. **Scientific reports**, v. 9, n. 1, p. 1-13, 2019.

PRASAD, T; SUDHAKAR, Y; SREENIVASULU, P; LATHA, V; MUNASWAMY, K; REDDY, K. Raja. Effect of nanoscale zinc oxide particles on the germination, growth and yield of peanut. **Journal of plant nutrition**, v. 35, n. 6, p. 905-927, 2012.

PRATES, P. B.; MALISKA, A. M.; FERREIRA, A. S.; POFFO, C. M.; BORGES, Z.; LIMA, J. C.; BIASI, R. S. Structural, thermal, and photoacoustic study of nanocrystalline Cr₃Ge produced by mechanical alloying. **Journal of Applied Physics**, v. 118, n. 1, p. 154903, 2015.

PRIMAVESI, A. C., & PRIMAVESI, O. **Características de corretivos agrícolas**. Embrapa Pecuária Sudeste. 2004.

RAI, Mahendra; RIBEIRO, Caue; MATTOSO, Luiz; DURAN, Nelson. Nano-fertilizers and Their Smart Delivery System in **Nanotechnologies in Food and Agriculture**. Cap4. Ed. Springer. January 2015. DOI: 10.1007/978-3-319-14024-74

RAMÍREZ-MÁRQUEZ, C.; CONTRERAS-ZARAZUA, G.; MARTÍN, M.; SEGOVIA-HERNÁNDEZ, J. G. Safety, Economic and Environmental Optimization Applied to Three Processes for the production of solar grade silicon. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, 2019.

REZAEI, Mehran; KHAJENOORI, Majid; NEMATOLLAHI, Behzad. Synthesis of high surface area nanocrystalline MgO by pluronic P123 triblock copolymer surfactant. **Powder technology**, v. 205, n. 1-3, p. 112-116, 2011.

REZENDE, Nélio das Graças. **Insumos Minerais para Agricultura e Áreas Potenciais nos Estados do Pará e Amapá** – Belém: CPRM, 2001.

RIETVELD, H. M. Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. **Acta Crystallographica**, v. 22, n. 1, p. 151-152, 1967.

RIETVELD, Hugo M. The Rietveld method. **Physica Scripta**, v. 89, n. 9, p. 098002, 2014.

ROQUETTI FILHO, David. Potencial de produção de grãos brasileiros via fertilização e impactos nas emissões de CO₂eq. Tese de Doutorado. Fundação Getulio Vargas, 2014.

ROSA, Morsyleide de Freitas; MATTOSO, Luiz Henrique Capparelli. **REDE DE NANOTECNOLOGIA APLICADA AO AGRONEGÓCIO**. ANAIS DO VI WORKSHOP—2014.

RUSSO, Nino; SALAHUB, Dennis R.; WITKO, Malgorzata (Ed.). **Metal-ligand interactions: molecular, nano-, micro-, and macro-systems in complex environments**. Springer Science & Business Media, 2012.

SADIQUE, Sarder Elius. **Production and purification of silicon by magnesiothermic reduction of silica fume**. 2010. 67f. Tese de Doutorado. Department of Materials Science and Engineering University of Toronto, Toronto-Canadá, 2010.

SAKKA, Sumio (Ed.). **Handbook of Sol-Gel Science and Technology: Processing, Characterization and Applications: Volume I. Sol-Gel Processing**. Springer, 2005.

SAKKA, Sumio (Ed.). **Handbook of Sol-Gel Science and Technology: Processing, Characterization and Applications: Volume II. Characterization and Properties of Sol-Gel Materials and Products**. Springer, 2005.

SANTA, R. A. A. B.; SILVA, A; PADOIN, N; SOARES, C; RIELLA, H. Novel porous geopolymeric formulation as ber material applied to the recovery of contaminated effluent aiming environmental protection. **Journal Of Cleaner Production**, [S.L.], v. 231, p. 395-405, set. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.05.213>.

SANTA, R. A. A. B.; BERNARDIN, A; RIELLA, H; KUHNEN, N. Geopolymer synthesized from bottom coal ash and calcined paper sludge. **Journal Of Cleaner Production**, [S.L.], v. 57, p. 302-307, out. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2013.05.017>.

SANTA, R. A. A. B.; SOARES, C; RIELLA, H. Geopolymers with a high percentage of bottom ash for solidification/immobilization of different toxic metals. **Journal Of Hazardous Materials**, [S.L.], v. 318, p. 145-153, nov. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.06.059>.

SANTA, R. A. A. B; MIRAGLIA, G.; SOARES, C; RIELLA, H. Development of geopolymeric structures to prioritize the use of waste from paper industries. **Ciência & Tecnologia dos Materiais**, [S.L.], v. 29, n. 3, p. 91-96, set. 2017. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ctmat.2017.09.002>.

SEGATTO, Cristiane et al. Pretreatment of maize seeds with different magnesium nanoparticles improves the germinating performance and storability. **Australian Journal of Crop Science**, v. 14, n. 9, p. 1473-1478, 2020.

SEKHON, Bhupinder Singh. Nanotechnology in agri-food production: an overview. **Nanotechnology, Science and Applications**, v. 7, n. 2, p. 31-53, 2014.

SHAFIEKHANI, Homa; BARJOIZADEH, Roghiyeh. Modification of activated carbon by ZnCl₂, CaCl₂, MgCl₂ and their applications in removal of nitrate ion from drinking water. **Asian Journal Of Green Chemistry**, jun. 2018. Asian Journal of Green Chemistry. <http://dx.doi.org/10.22034/ajgc.2018.65164>.

SHAH, M. A.; QURASHI, Ahsanulhaq. Novel surfactant-free synthesis of MgO nanoflakes. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 482, n. 1, p. 548-551, 2009.

SHAH, M. A. Preparation of MgO nanoparticles with water. **The African Review of Physics**, v. 4, 2010.

SIERRA-FERNANDEZ, A; ROSA-GARCIA, S. C; GOMEZ-VILLALBA, L. S; GÓMEZ-CORNELIO, S; RABANAL, M. E; FORT, R; QUINTANA, P. Synthesis, photocatalytic, and antifungal properties of MgO, ZnO and Zn/Mg oxide nanoparticles for the protection of calcareous stone heritage. **ACS applied materials & interfaces**, v. 9, n. 29, p. 24873-24886, 2017.

SILVA, R. R. **Purificação hidrometalúrgica do silício obtido por magnesioterapia**. Dissertação de Mestrado - Engenharia Química, Universidade Federal Santa Catarina, Florianópolis. Florianópolis, 2016.

SILVA, Rodrigo Ramos; ALMEIDA, Willian Boneli de; SANTA, Rozineide Aparecida Antunes Boca; ANGIOLETTO, Elídio; RIELLA, Humberto Gracher. KINETIC STUDY UNDER NON-ISOTHERMAL CONDITION FOR SILICON PURIFICATION. **Tecnologia em Metalurgia Materiais e Mineração**, [S.L.], v. 16, n. 1, p. 95-101, 2019. Editora Cubo. <http://dx.doi.org/10.4322/2176-1523.20191424>.

SOLEIMANIAN, V.; ABEDI, M.; AGHDAEE, S. R. Microstructure evaluation of nanocrystalline MgO powders using the advanced X-ray line profile analysis. **Journal of Crystal Growth**, v. 411, p. 4-11, 2014.

SOLANKI, Priyanka; BHARGAVA, Arpit; CHHIPA, Hemraj; JAIN, Navin; PANWAR, Jitendra. Nano-fertilizers and Their Smart Delivery System. **Nanotechnologies In Food And Agriculture**, [S.L.], p. 81-101, 2015.

SONG, Guolin; MA, S; TANG, G; WANG, T. Ultrasonic-assisted synthesis of hydrophobic magnesium hydroxide nanoparticles. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 364, n. 1-3, p. 99-104, 2010.

SONG, Xingfu; Sun, S.; Zhang, D.; Wang, J.; Yu, J. Synthesis and characterization of magnesium hydroxide by batch reaction crystallization. **Frontiers of Chemical Science and Engineering**, v. 5, n. 4, p. 416-421, 2011.

SRIVASTAVA, Varsha; SHARMA, Y. C.; SILLANPÄÄ, Mika. Green synthesis of magnesium oxide nanoflower and its application for the removal of divalent metallic species from synthetic wastewater. **Ceramics International**, v. 41, n. 5, p. 6702-6709, 2015.

STADELMANN, P. A. JEMS - **Java Version Electron Microscope Simulation**. Software - v.3.7624U2012. 2012.

SUGIMOTO, Kunihisa; DINNEBIER, Robert E.; HANSON, Jonathan C. Structures of three dehydration products of bischofite from in situ synchrotron powder diffraction data ($MgCl_2 \cdot nH_2O$; $n= 1, 2, 4$). **Acta Crystallographica Section B: Structural Science**, v. 63, n. 2, p. 235-242, 2007.

SUN, Luwei; HE, H; LIU, C; YE, Z. Local super-saturation dependent synthesis of MgO nanosheets. **Applied Surface Science**, v. 257, n. 8, p. 3607-3611, 2011.

SURYANARAYANA, C.; NORTON, M. Grant. **X-ray diffraction: a practical approach**. Plenum Press, New York, 1998. ISBN 0-306-45744-X.

SURYANARAYANA, C. Mechanical alloying and milling. **Progress in Materials Science**, v. 46, n. 1-2, p. 1-184, 2001.

SUZUKI, Takenobu; OHISHI, Yasutake; TANI, Takao. Structural and fluorescence properties of Ni: MgO-SiO₂ particles synthesized by flame spray pyrolysis. **Materials Science and Engineering: B**, v. 128, n. 1, p. 151-155, 2006.

TAMILSELVI, Ponnaiah; YELILARASI, A; HEMA, M; ANBARASAN, R. Synthesis of hierarchical structured MgO by Sol-Gel method. **Nano Bulletin**, v. 2, n. 1, p. 130106, 2013.

TANG, Zhen-Xing; FANG, X; ZHANG, Z; ZHOU, T; ZHANG, X; SHI, L. Nanosize MgO as antibacterial agent: preparation and characteristics. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 29, n. 4, p. 775-781, 2012. ISSN 0104-6632.

TANG, Zhen-Xing; LV, Bin-Feng. MgO nanoparticles as antibacterial agent: preparation and activity. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 31, n. 3, p. 591-601, 2014. dx.doi.org/10.1590/0104-6632.20140313s00002813, ISSN 0104-6632.

TARAFDAR, J. C. ; SHIKHA, Sharma; RAMESH, Raliya. Nanotechnology: interdisciplinary science of applications. **African Journal Of Biotechnology**, [S.L.], v. 12, n. 3, p. 219-226, 16 jan. 2013. Academic Journals. <http://dx.doi.org/10.5897/ajb12.2481>.

TIECHER, Tales. Manejo e conservação do solo e da água em pequenas propriedades rurais no sul do Brasil: práticas alternativas de manejo visando a conservação do solo e da água. UFRGS, 2016.

TJONG, S. C.; CHEN, H. Nanocrystalline materials and coatings. **Materials Science and Engineering R: Reports**, v. 45, n. 1-2, p. 1-88, 2004.

TJONG, Sie Chin. **Nanocrystalline Materials: Their Synthesis-Structure-Property Relationships**. Elsevier Science, 2006.

UM, Namil; HIRATO, Tetsuji. Precipitation behavior of Ca (OH) 2, Mg (OH) 2, and Mn (OH) 2 from CaCl2, MgCl2, and MnCl2 in NaOH-H2O solutions and study of lithium recovery from seawater via two-stage precipitation process. **Hydrometallurgy**, v. 146, p. 142-148, 2014.

U.S. Food and Drug Administration. **CFR - Code of Federal Regulations Title 21**.

U.S. GEOLOGICAL SURVEY. **Mineral Commodity Summaries**, January 2017. Disponível em: <<https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/silicon/mcs-2017-simet.pdf>> acessado em 15/08/2017.

VAHUR, S., TEEARU, A., PEETS, P., JOOSU, L., & LEITO, I. ATR-FT-IR spectral collection of conservation materials in the extended region of 4000-80 cm⁻¹. **Analytical and bioanalytical chemistry**, v. 408, n. 13, p. 3373-3379, 2016.

VERMA H., GARG R. Effect of magnesium supplementation on type 2 diabetes associated cardiovascular risk factors: a systematic review and meta-analysis. **J Hum Nutr Diet**. 30, 621-633. 2017.

VELDURTHI, Shashikala; SHIN, C; JOO, O; JUNG, K. Synthesis of mesoporous MgO single crystals without templates. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 152, p. 31-36, 2012.

VICENTE, F. A. **Estruturas Cristalinas - Difração de Raios X**, Florianópolis, 2017. (Apostila).

VILLALVA, M. G. **Conversor Eletrônico de Potência Trifásico para Sistema Fotovoltaico Conectado à Rede Elétrica**. Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, Campinas, pp. 4-12, 2010.

XU, B., YANG, B., JIA, J., LIU, D., XIONG, H., & DENG, Y. Behavior of calcium chloride in reduction process of titanium dioxide by calcium vapor. **Journal of alloys and compounds**, v. 576, p. 208-214, 2013.

XU, Panpan; ZHANG, Qiying; QIAN, Hui; QU, Wengang. "Effect of Sodium Chloride Concentration on Saturated Permeability of Remolded Loess" **Minerals** 10, no. 2: 199. 2020.

YADAVA, Shwetank; CHATTOPADHYAYA, Kinnor ; SINGH, Chandra Veer. Solar grade silicon production: A review of kinetic, thermodynamic and fluid dynamics-based continuum scale modeling. **Renewable and Sustainable Energy Reviews** v. 78 (2017) 1288–1314.

YOUNG, Robert Alan. **The rietveld method**. International union of crystallography, 1993.

WAHAB, Rizwan; ANSARI, S. G; DAR, M. A; KIM, Y. S; SHIN, H. Synthesis of magnesium oxide nanoparticles by Sol-Gel process. In: **Materials Science Forum**. Trans Tech Publications, 2007. p. 983-986.

WANG, Wei; QIAO, W; CHEN, J; LI, H. Facile synthesis of magnesium oxide nanoplates via chemical precipitation. **Materials Letters**, v. 61, n. 14, p. 3218-3220, 2007.

WANG, Fei; TA, Na; SHEN, Wenjie. MgO nanosheets, nanodisks, and nanofibers for the Meerwein–Ponndorf–Verley reaction. **Applied Catalysis A: General**, v. 475, p. 76-81, 2014.

WILLIAMS, D. B; CARTER, C. B. 2009. **Transmission Electron Microscopy**. New York : Springer Science, 2009. Vol. Part 1.

WILSON, David C; A VELIS, Costas. Waste management – still a global challenge in the 21st century: an evidence-based call for action. **Waste Management & Research**, [S.L.], v. 33, n. 12, p. 1049-1051, 16 nov. 2015. SAGE Publications. <http://dx.doi.org/10.1177/0734242x15616055>.

WONG, Deniz P.; LIEN, Hsiang-Ting; CHEN, Yit-Tsong; CHEN, Kuei-Hsien; CHEN, Li-Chyong. Patterned growth of nanocrystalline silicon thin films through magnesiothermic reduction of soda lime glass. **Green Chemistry**, [S.L.], v. 14, n. 4, p. 896-900, 2012. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c2gc16459k>

WU, Q. L.; XIANG, L.; JIN, Y. Influence of CaCl₂ on the hydrothermal modification of Mg (OH) 2. **Powder Technology**, v. 165, n. 2, p. 100-104, 2006. DOI: 10.1016/j.powtec.2006.03.023.

XU, B.; YANG, B.; JIA, J.; LIU, D.; XIONG, H.; DENG, Y. Behavior of calcium chloride in reduction process of titanium dioxide by calcium vapor. **Journal of alloys and compounds**, v. 576, p. 208-214, 2013.

ZHANG, D. L. Processing of advanced materials using high-energy mechanical milling. **Progress in Materials Science**, v. 49, n. 3-4, p. 537–560, 2004.

ZHAO, Li-Xin; WANG, Zhi; GUO, Zhan-cheng; LI, Cheng-yi. Low-temperature purification process of metallurgical silicon. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 21, n. 5, p. 1185-1192, 2011.

ZHENG, Jun; ZHOU, Wei. Solution-phase synthesis of magnesium hydroxide nanotubes. **Materials Letters**, v. 127, p. 17-19, 2014.

ZHOU, Wuyi; CAO, Qingyun; TANG, Shaoqiu. Effects on the size of nano-TiO₂ powders prepared with sol-emulsion-gel method. **Powdertechnology**, v. 168, n. 1, p. 32-36, 2006.

ZHU, Yi Min; HAN, Yue Xin; LIU, Guo Liang. Cubic-shaped *nano-MgO* powder and its infrared absorption properties. In: **Advanced Materials Research**. Trans Tech Publications Ltd, 2010. p. 35-40.

ZHU, Jiajie; GANDI, Appala Naidu; GU, Mu. Oxygen Doping Enhanced Lithiation in MgCl₂ for Battery Applications. **Physica Status Solidi (B)**, [S.L.], v. 256, n. 11, 25 jun. 2019. Wiley.
<http://dx.doi.org/10.1002/pssb.201900166>.

Páginas internet

ALIBABA. **Lingote do magnésio 99,99**. Disponível em: <https://portuguese.alibaba.com/product-detail/professional-manufacturer-mg-99-99-magnesium-powder-1600168509872.html?spm=a2700.galleryofferlist.normal_offer.d_image.65317470JPl6Aj>. Acesso em 23/01/2021.

https://portuguese.alibaba.com/product-detail/high-purity-magnesium-ingot-99-995-ingot-metal-1600186166010.html?spm=a2700.7724857.normal_offer.d_image.731d2724PT3Zay

ASBRAN, Associação Brasileira de Nutrição. **FAO revê demanda estimada por alimentos no mundo até 2050**. 2012. Disponível em: <<https://www.asbran.org.br/noticias/fao-reve-demanda-estimada-por-alimentos-no-mundo-ate-2050>>.

AZONANO. **Magnesium Oxide (MgO) Nanoparticles - Properties, Applications**. Disponível em: <<http://www.azonano.com/article.aspx?ArticleID=3353>>. Acesso em: 11/02/2017.

BERNREUTER, Johannes. **Polysilicon Price: Chart, Forecast, History - Bernreuter Research**. Disponível em: <https://www.bernreuter.com/Bernreuter-polysilicon/price-trend/> Acesso em: 22/09/2021.

CÂMPERA, Francisco. Vale, exemplo mundial de incompetência e descaso. **El País**. 2019. Disponível em: <https://brasil.elpais.com/brasil/2019/01/27/opinion/1548547908_087976.htm>. Acesso em: 29 jan. 2020.

CHEMSAFETYPRO. Toxic Substance Control Act (TSCA) and nanomaterials. **Regulations of Nanomaterials in USA**. Disponível em: <https://www.chemsafetypro.com/Topics/USA/Regulations_of_Nanomaterials_in_USA.html>. Acesso em 05/11/2020.

ENDMEMO. **Magnesium Chloride Hexahydrate**. 2020. Disponível em : <<http://www.endmemo.com/chem/compound/mgcl26h2o.php>>. Acesso em: 12/12/2020.

ESTADOS DE MINAS. **Quatro anos após desastre de Mariana, cidades fantasmas emergem da lama.** Disponível em:

<https://www.em.com.br/app/noticia/gerais/2019/11/02/interna_gerais,1097978/quatro-anos-apos-desastre-de-mariana-cidades-fantasmas-emergem-da-la.shtml>. Acesso em: 29/01/2020.

GIRACCA, Ecila Maria Nunes; NUNES, José Luis da Silva. Magnésio. **Agrolink.** Disponível em:

<https://www.agrolink.com.br/fertilizantes/magnesio_361448.html>. Acesso em: 20/05/2017.

LABCHEM. **Magnesium Chloride, Hexahydrate Safety Data Sheet.** 2014. Disponível em:

<<http://www.labchem.com/tools/msds/msds/LC16380.pdf>>. Acesso em 01/10/2020.

MACHADO, Roberta. Apesar de ser potência no agronegócio, Brasil importa 75% dos fertilizantes que usa. **Estado de Minas.** 2016. Disponível em:

<https://www.em.com.br/app/noticia/agropecuario/2016/02/22/interna_agropecuario,736370/apesar-de-forte-no-agronegocio-brasil-importa-75-dos-fertilizantes.shtml>. Acesso em 07/01/2021.

MINISTERIO DE MINAS E ENERGIA, Balanço Energético Nacional – BEN-2021, ano base 2020. Disponível em:

<https://www.epe.gov.br/pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/balanco-energetico-nacional-2021>>. Acesso em 29/09/2021.

NANOPARTICLES & MICROSPHERES. **Magnesium Oxide Nanoparticles.** EPRUI.

Disponível em: <<https://www.nanoparticles-microspheres.com/Products/Nano-MgO.html>>. Acesso em: 11/02/2017.

PORTAL SOLAR. **Como funciona o Painel Solar Fotovoltaico.** Disponível em:

<<http://www.portalsolar.com.br/como-funciona-o-painel-solar-fotovoltaico.html>>. Acesso em: 15/08/2017.

SIGMA ALDRICH. **Magnesium Oxide.** Disponível em

<<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/549649?lang=pt®ion=BR>>. Acesso: 2017.

SIGMA ALDRICH. **Magnesium.** Disponível em <

<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/254118?lang=pt®ion=BR><http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/549649?lang=pt®ion=BR>>. Acesso: 2021.

US-NANO. **Magnesium Oxide MgO Nanopowder.** Disponível em: <<http://www.us-nano.com/inc/sdetail/242>>. Acesso em: 11/02/2017.

ANEXO A – Carta JCPDS da fase cristalina Bischofita

Name and formula

Reference code: 01-077-1268
 Mineral name: Bischofite, syn
 ICSD name: Magnesium Chloride Hydrate
 Empirical formula: $\text{Cl}_2\text{H}_{12}\text{MgO}_6$
 Chemical formula: $\text{MgCl}_2 (\text{H}_2\text{O})_6$

Crystallographic parameters

Crystal system: Monoclinic
 Space group: C2/m
 Space group number: 12
 a (Å): 9.8607
 b (Å): 7.1071
 c (Å): 6.0737
 Alpha (°): 90.0000
 Beta (°): 93.7580
 Gamma (°): 90.0000
 Calculated density (g/cm³): 1.59
 Measured density (g/cm³): 1.59
 Volume of cell (10⁶ pm³): 424.74
 Z: 2.00
 RIR: 0.95

Comments

Additional pattern: See PDF 00-025-0515.
 ICSD collection code: 047161

References

Primary reference: *Calculated from ICSD using POWD-12++*, (1997)
 Structure: Agron, P.A., Busing, W.R., *Acta Crystallogr., Sec. C*, **41**, 8, (1985)

Peaklist

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]
2	1	1	0	5.76136	15.367	19.7
4	-1	1	1	4.25809	20.845	16.1
5	1	1	1	4.09790	21.669	100.0
6	-2	0	1	3.94841	22.500	18.3
8	0	2	0	3.55355	25.039	23.3
11	3	1	0	2.97801	29.981	34.5
12	2	2	0	2.88068	31.019	54.2
13	-3	1	1	2.73805	32.679	17.1
14	-1	1	2	2.72540	32.835	43.6
15	-2	0	2	2.65914	33.678	15.4

16	-2	2	1	2.64134	33.911	72.3
22	0	2	2	2.30578	39.032	22.4
23	4	0	1	2.22895	40.435	25.3
38	-1	3	2	1.84739	49.286	19.6
39	-5	1	1	1.84348	49.398	19.3

ANEXO B – Carta JCPDS da fase cristalina Brucita

Name and formula

Reference code: 01-074-2220
 Mineral name: Brucite
 ICSD name: Magnesium Hydroxide
 Empirical formula: H_2MgO_2
 Chemical formula: $Mg(OH)_2$

Crystallographic parameters

Crystal system: Hexagonal
 Space group: P-3m1
 Space group number: 164
 a (Å): 3.1470
 b (Å): 3.1470
 c (Å): 4.7680
 Alpha (°): 90.0000
 Beta (°): 90.0000
 Gamma (°): 120.0000
 Calculated density (g/cm³): 2.37
 Volume of cell (10⁶ pm³): 40.89
 Z: 1.00
 RIR: 2.12

Comments

ICSD collection code: 028275

References

Primary reference: *Calculated from ICSD using POWD-12++*, (1997)
 Structure: Isetti, G., *Period. Mineral.*, **34**, 327, (1965)

Peaklist

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	0	0	1	4.76800	18.594	100.0
3	1	0	1	2.36612	37.998	83.0
4	1	0	2	1.79437	50.845	39.9
6	1	1	0	1.57350	58.621	20.7
7	1	1	1	1.49424	62.063	11.5
8	0	1	3	1.37294	68.258	11.6

ANEXO C – Carta JCPDS da fase cristalina Periclásio

Name and formula

Reference code: 01-087-0651
 Mineral name: Periclase, syn
 ICSD name: Magnesium Oxide
 Empirical formula: MgO
 Chemical formula: MgO

Crystallographic parameters

Crystal system: Cubic
 Space group: Fm-3m
 Space group number: 225
 a (Å): 4.2160
 b (Å): 4.2160
 c (Å): 4.2160
 Alpha (°): 90.0000
 Beta (°): 90.0000
 Gamma (°): 90.0000
 Calculated density (g/cm³): 3.57
 Measured density (g/cm³): 3.56
 Volume of cell (10⁶ pm³): 74.94
 Z: 4.00
 RIR: 3.04

Comments

Additional pattern: See PDF 01-078-0430.
 ICSD collection code: 064928
 Test from ICSD: Calc. density unusual but tolerable.
 No R value given.
 At least one TF missing.

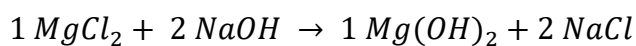
References

Primary reference: *Calculated from ICSD using POWD-12++*, (1997)
 Structure: Broch, E., *Z. Phys. Chem. Neue Folge. (Wiesbaden)*,
127, 446, (1927)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	1	1	2.43411	36.898	11.6
2	2	0	0	2.10800	42.867	100.0
3	2	2	0	1.49058	62.233	45.1
4	3	1	1	1.27117	74.598	5.0
5	2	2	2	1.21705	78.532	11.1

APÊNDICE A – Reações químicas estequiométricas

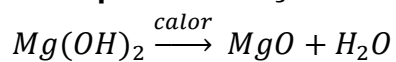
1ª etapa - precipitação

Reagentes

	MgCl ₂ .6H ₂ O MgCl ₂	NaOH
Massa molar	203,31 g/mol 95,21 g/mol	39,997 g/mol
Volume	200mL	80mL
Molaridade	0,2M	1,0M
Mols	0,04mol	0,08mol
Peso	3,8g	3,2g

Produtos

	Mg(OH) ₂	NaCl
Mols	0,04mol	0,08mol
Peso	2,3 g	4,7 g

2ª etapa - calcinação

Reagentes

	Mg(OH) ₂
Mols	0,04 mol
Peso	2,3 g

Produtos

	MgO	H ₂ O
Mols	0,04mol	0,04mol
Peso	1,6g	0,72g